



HAL
open science

Étude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la rivière Litani, Liban

Walaa Diab

► **To cite this version:**

Walaa Diab. Étude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la rivière Litani, Liban. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0063 . tel-01754658

HAL Id: tel-01754658

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754658v1>

Submitted on 30 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>



THESE

En vue de l'obtention de

Titre de Docteur en Géosciences

Délivrée par :

L'Université Libanaise & L'Université de Lorraine (Cotutelle)

Présentée par :

Walaa DIAB

Le jeudi 30 juin 2016

**Titre : Étude des propriétés physico-chimiques et colloïdales du bassin de la
rivière Litani, Liban**

Composition du Jury proposé :

M. Tayssir HAMIEH	Université Libanaise	Directeur de thèse
Mme. Joumana TOUFAILY	Université Libanaise	Codirecteur de thèse
M. Thibault ROQUES-CARMES	Université de Lorraine	Codirecteur de thèse
M. Olivier Potier	Université de Lorraine	Examineur
M. Maher KODEIH	Université Islamique du Liban	Examineur
Mme. Bénédicte LEBEAU	Université de Haute Alsace	Rapporteur
Mme. Isabelle POCHARD	Université de Bourgogne-Franche-Comté	Rapporteur

Table des matières

Remerciements	6
Introduction générale.....	10
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	17
I. Introduction.....	17
II. Les paramètres d'évaluation de l'eau	18
II.1. Les paramètres physico-chimiques	19
II.2. Les ions : cations et anions.....	20
II.3. Les métaux.....	23
III. Les sédiments	24
III.1. Formation des sédiments.....	24
III.2. Granulométrie des sédiments	25
III.3. Composition des sédiments	25
III.4. Contaminations métalliques dans les sédiments.....	26
IV. Cas internationaux de pollution d'eau	28
IV.1. La rivière de GudBahri.....	28
IV.2. La rivière Periyar	29
IV.3. La rivière Vaigai	29
IV.4. Lac Victoria.....	30
IV.5. La rivière Neretva.....	30
IV.6. La rivière Sarno.....	31
IV.7. La rivière Vardar	31
V. L'eau douce au Liban et sa pollution : cas de la rivière Litani	31
V.1. Effet des différents polluants sur la qualité de l'eau du Litani	34
CHAPITRE II : CADRES GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE.....	38
I. Le Litani et son Bassin versant :.....	38
I.1. localisation géographique	38
I.2. Bassin Versant	40
I.3. Les Principaux Affluents.....	42
I.4. Anthropisation.....	43
I.5. Climat et météorologie :.....	43
I.6. Régime des précipitations	46
I.7. Neige.....	48

I.8. Les eaux souterraines	49
I.9. Affluents et Débit	51
I.10. Caractéristiques des sols	56
I.11. Exploitation du sol de la région	56
II. Cadre géologique et géographique	58
II.1. Géologie du fleuve Litani	58
II.2. Cadre géographique général de l'Anti-Liban.....	58
II.3. Stratigraphie	60
II.4. Le Quaternaire.....	65
II.5. La morphologie.....	66
II.6. Structure géologique et tectonique	66
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	71
I. Description des sites.....	71
I.1. Site 1 : «Bednayel»	72
I.2. Site 2 : «Deir Zanoun»	72
I.3. Site 3 : « Zahlé »	73
I.4. Site 4 : « Khardali »	74
I.5. Site 5 : « Kakaeyat Al Jiser »	74
I.6. Site 6 : «Tair Felsay»	75
I.7. Site 7 : «Jiser Al Qasmieh».....	76
II. Echantillonnage	76
II.1. Echantillonnage de l'eau	76
II.2. Echantillonnage des sédiments	77
III. Mesure des paramètres physico-chimiques	77
III.1. Paramètres physico-chimiques de l'eau.....	78
III.2. Mesure des anions majeurs par chromatographie ionique	79
III.3. Mesure des cations et des métaux par Spectromètre ICP-OES	79
III.4. Mesure du Calcium par Spectrométrie d'Absorption Atomique	80
III.5. Mesure de la granulométrie par diffraction laser	81
III.6. Diffraction des rayons X	82
III.7. Zétamétrie	82
III.8. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller).....	83
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	86

I.	Les analyses d'eau	86
I.1.	Les paramètres physico-chimiques	86
I.2.	Concentration des anions dans l'eau	88
II.	Les analyses des sédiments.....	92
II.1.	Caractéristiques granulométriques.....	92
II.2.	Caractéristiques minéralogiques.....	94
II.3.	Charge de surface des sédiments.....	94
III.	Contamination métallique et cationique de l'eau et des sédiments	95
III.1.	Le Sodium :	95
III.2.	Le Potassium :.....	96
III.3.	Le Calcium :.....	97
III.4.	Le Magnésium :	98
III.5.	Le Chrome :.....	99
III.6.	Le Cuivre :.....	100
III.7.	Le Fer :	101
III.8.	Le Manganèse :.....	102
III.9.	Le Plomb :.....	103
III.10.	Le Zinc :.....	104
IV.	Mesure de surface spécifique par la méthode BET.....	106
CHAPITRE V : Etude de l'adsorption des polluants présents dans l'eau sur charbon actif		110
I.	Introduction.....	110
I.1.	Les polluants organiques :.....	111
I.2.	Métaux lourds :	112
II.	Technique de traitement des polluants :	115
II.1.	Précipitation chimique :	115
II.2.	L'échange d'ions :.....	116
II.3.	La coagulation/ la floculation :.....	116
II.4.	La filtration sur membrane :.....	116
II.5.	Osmose inverse :	116
II.6.	Traitements biologiques :.....	117
II.7.	Oxydation par voie humide :.....	117
II.8.	Incinération	117
III.	Généralités sur l'adsorption :.....	118

IV. Matériaux adsorbants	119
IV.1. Zéolithes	119
IV.2. Gels de silice	119
IV.3. Les alumines	120
IV.4. Adsorbants carbonés	120
V. Méthodes et techniques utilisées	124
V.1. Réacteur parfaitement agité discontinu.	124
V.2. Techniques analytiques	126
V.3. Adsorbant	127
VI. Résultats expérimentaux	127
VI.1. Adsorbants	127
VI.2. Caractérisation des différents charbons	128
VI.3. Adsorption des molécules organiques sur les charbons actifs :	132
VI.4. Synthèse des résultats obtenus en adsorption des molécules organiques sur le charbon actif :	152
VI.5. Etude de l'absorption des métaux lourds sur différents charbon actifs	153
VII. Conclusion :	159
CHAPITRE VI : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	162
BIBLIOGRAPHIE	167
LISTE DES ABREVIATIONS	175
LISTE DES SYMBOLES	176
LISTE DES FIGURES	177
LISTE DES TABLEAUX	180
ANNEXE I	182
ANNEXE II : Publications et communications de Walaa DIAB	184
ANNEXE III : Article publié 1	185

Remerciements

Ce manuscrit est le fruit d'un travail effectué au sein du « **Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA)** », à l'Université Libanaise en collaboration avec le « **Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP)** », à l'ENSIC-Nancy-France et au CNRS de Nancy-Université de Lorraine.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à mes directeurs de thèse Monsieur Tayssir HAMIEH (Professeur à l'Université Libanaise et directeur du Laboratoire MCEMA), Monsieur Frédéric VILLIERAS (Directeur de recherche au CNRS, université de Lorraine) et Monsieur Thibault ROQUES CARMES (Maître de conférences à l'ENSIC à l'Université de Lorraine) pour tous les conseils, directives et le soutien qu'ils n'ont jamais cessés de m'apporter tout au long de cette thèse.

Que Madame Joumana TOUFAILY (Professeur à l'Université Libanaise et coordinatrice du master de recherche Chimie – Physique, Matériaux et Catalyse) trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir supportée et guidée tout le long de ma thèse. Les efforts et les intérêts déployés m'ont permis de réaliser cette thèse au sein de son équipe et dans le cadre de cette cotutelle avec l'université de Lorraine en collaboration avec le laboratoire (LRGP) à l'ENSIC. Un grand merci à Monsieur Sadek AWAD (Professeur à l'Université Libanaise) pour le temps qu'il a sacrifié pour discuter et valider les résultats.

Je remercie plus particulièrement les membres du jury : les deux rapporteurs Madame Isabelle POCHARD (Professeur à l'université de Bourgogne- Franche-Comté), Madame Bénédicte LEBEAU (Professeur à l'université de Haute Alsace) et les deux examinateurs Monsieur Maher KODEIH (Professeur à l'université islamique), Monsieur Olivier POTIER d'avoir acceptés d'examiner ce travail.

Je voudrais également remercier le professeur Jean DAOU de l'institut des sciences des matériaux de Mulhouse pour avoir fait les mesures BET des échantillons des adsorbants.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude à l'école doctorale de sciences et technologie à l'université Libanaise et à son Doyen le Professeur Fawaz El Omar pour toutes les facilités qu'il m'a faites au sein de son école doctorale pour tous les travaux et analyses au cours de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements aux professeurs Bachar KOUBAISSY et Bilal KANSO de l'université libanaise pour tous les conseils et discussions fructueuses que j'ai eu l'occasion d'échanger avec eux.

Finalement, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont supportée, conseillée et aidée lors de la réalisation de cette thèse, mon mari, mes parents, ma famille et mes amis.

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans l'une des thématiques du «*Laboratoire MCEMA*», ayant pour projet l'étude physico-chimique des eaux de rivière et l'évaluation de l'influence des activités humaines sur la qualité de l'eau de la rivière LITANI. Ce travail est divisé en trois grandes parties. La 1^{ère} partie a consisté d'étudier les paramètres physico-chimiques (T°, pH, EC, TSS, TDS, ion, *etc.*) au niveau de l'eau. La 2^{ème} partie s'est concentrée autour de l'analyse des sédiments. Nous avons étudié les sédiments de la rivière de Litani, leurs natures, leurs granulométries, leurs propriétés physico-chimiques (charge et surface spécifique), leurs compositions ainsi que leurs contaminations métalliques. Alors que la troisième a été consacrée à l'étude de l'adsorption de certains polluants présents dans l'eau sur du charbon actif afin d'anticiper sur une étude d'avenir servant à traiter les eaux de cette rivière. Les résultats obtenus entrent dans un projet plus général visant l'étude de méthodes développées pour le traitement des eaux.

Mots-clés : Rivière Litani ; pollution de l'eau ; sédiments ; paramètres physico-chimiques ; contamination métallique ; surface spécifique.

Abstract

This thesis is part of one of the focus of research at “*MCEMA Laboratory*” that concerns the physicochemical study of river water and the evaluation of the possible influence of human activities on the water quality of the Litani River. This work is divided into three principal parts. In the first one, we studied the physicochemical parameters (T, pH, EC, TSS, TDS, ions, *etc.*) of the water. The second part focuses on the sediment analysis. We studied the sediments of Litani River, their nature, size, composition, physicochemical properties (charge and specific surface area) with the metallic contamination. The third part is devoted to the adsorption study of certain pollutants present in water on activated coal in order to anticipate on a future study on the treatment of the water river. The obtained results fall within a broader project on the study of developed methods on the treatment of wastewater.

Alors que la troisième a été consacrée à l'étude de l'adsorption de certains polluants présents dans l'eau sur du charbon actif afin d'anticiper sur une étude d'avenir servant à traiter les eaux de cette rivière.

Keywords : Litani River ; water pollution ; sediments; physicochemical parameters; metallic contamination; specific surface area.

Introduction générale

L'eau recouvre les trois quarts de la surface de notre planète. Ce précieux trésor est indispensable à la vie humaine, animale et végétale. Cette ressource répond aux besoins fondamentaux de l'homme dans divers domaines tels que : l'agriculture, la production d'électricité, les industries, ainsi que les usages domestiques. En raison de l'augmentation de la population humaine, les besoins en eau sont en croissance progressive. Ceci est aggravée par la diminution de la quantité d'eau potable disponible à cause de la réduction des précipitations (changements climatiques) d'une part, et de la pollution de l'eau d'autre part [1].

Le Liban est bien connu par ses ressources en eau et particulièrement les rivières. Il dispose 16 fleuves pérennes et 23 saisonniers. Le Litani est la plus grande rivière du Liban et la plus importante. Il est divisé en deux parties, une partie supérieure qui débute de ses multiples sources jusqu'au lac du Qaraoun, c'est le bassin supérieur. Une deuxième partie qui part du lac Qaraoun jusqu'à la mer méditerranéenne, c'est le bassin inférieur[4]. Le bassin du Litani est le plus important bassin au Liban vu sa longueur (170 Km) et ses nombreux affluents dont 30 sources principales et 140 puits environ gérés par l'administration et un très grand nombre de petites sources ainsi que plus de 1200 puits qui sont aussi exploités par les agriculteurs[1].

Le débit annuel moyen est de 770 million m³ [6]. Le bassin de Litani (une surface de 2186 km²) s'étend entre une latitude 33°50'-34°50'N et une longitude 35°15'-36°25'E. La source de cette rivière s'appelle Al Oleik se trouvant dans la plaine de la Bekaa (au Sud Ouest de Baalbek), cette rivière s'écoule parallèlement au Mont-Liban. Au Sud Ouest de Marjaayoun, cette rivière dévie vers l'Ouest dans une vallée en V, elle termine son chemin dans la mer Méditerranée à 7 km au Nord de Tyr.

De point de vue géomorphologique, le bassin de Litani est divisé en trois sous-bassins, le plus grand est le sous-bassin supérieur allant de la source au barrage de Qaraoun construit entre 1958-1965.

Le climat de la région est semi-aride, caractérisé par un hiver pluvieux et enneigé, un été chaud et sec [9].

Le barrage a une longueur de 110m et une hauteur de 61m formant le lac de Qaraoun qui contient 220 million m³ d'eau, 160 million m³ de cette quantité d'eau sont utilisés annuellement en irrigation, en industrie et en production d'électricité, 60 million m³ restent réservés pour une utilisation durant les saisons sèches [9],[13].

En géologie, les roches qui couvrent le bassin hydrologique du Litani et du lac de Qaraoun sont formées du Jurassique, Crétacé, Tertiaire et Quaternaire. La plupart des roches jurassiques, cénomaniennes et éocènes sont calcaires et calcaires dolomitiques. Dans quelques localités les roches cénomaniennes sont crayeuses marneuses. Les dépôts quaternaires sont limités en surface et contiennent essentiellement des alluvions constitués d'argile, limon, sable et graviers[15].

Ce fleuve est divisé en deux parties, une partie supérieure qui va des sources jusqu'au lac du Qaraoun, et une deuxième partie du lac jusqu'à la mer. Les fleuves et bassins versants occupent une place importante dans l'écologie du Liban. Outre leur rôle essentiel dans l'agriculture irriguée, le bassin du Litani conditionne la richesse et la diversité de la flore et de la faune, en particulier dans les profondes vallées où le climat local est doux.

Le Litani est soumis à une forte pression exercée par le développement urbain, industriel et agricole concentré dans les zones côtières et par une activité agricole intense et ses industries connexes. Plus largement, la qualité de l'eau est altérée par l'utilisation excessive de produits agrochimiques, par les rejets incontrôlés des industries agroalimentaires, des industries du cuir, du papier et quelques industries chimiques, par l'absence d'une protection efficace des ressources naturelles, par l'exposition des systèmes de distribution à l'infiltration des eaux usées et l'absence de traitement approprié de l'eau.

En 1990, le Ministère des Ressources en Eau et de l'Électricité (MOHER)[2] a effectué une étude nationale de la qualité de l'eau. Celle-ci a montré qu'environ 70% de toutes les sources naturelles d'eau et des eaux de conduites sont exposées à une pollution bactériologique.

L'absence de stations d'épuration, les rejets des usines et des hôpitaux, les engrais et produits phytosanitaires mettent en péril la qualité des eaux souterraines et de surface par une agression polluante assez importante. Face à des développements socioéconomiques rapides, à des besoins pressants en pleine évolution, à une ressource limitée et menacée, une gestion intégrée, dynamique des ressources s'impose de jour en jour.

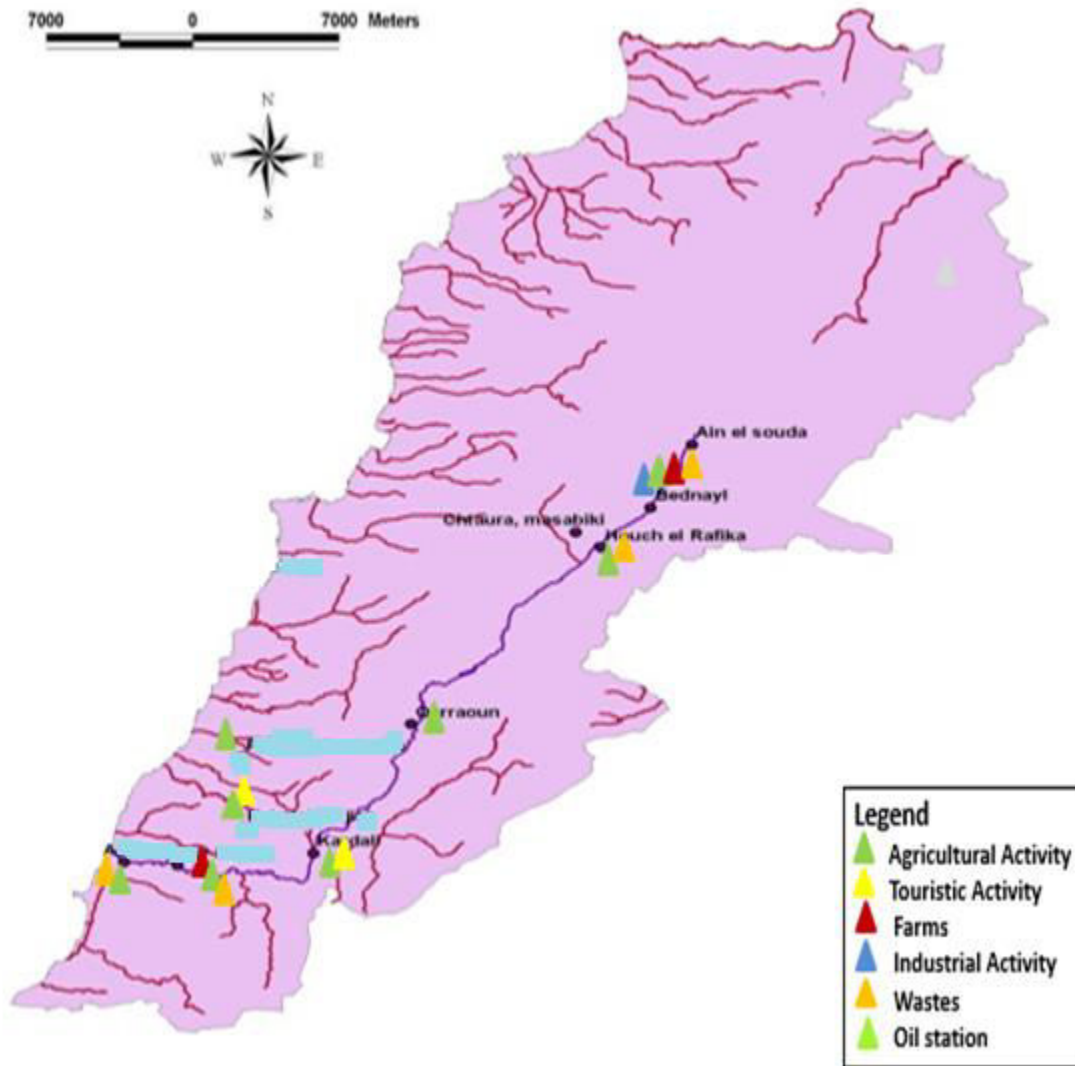


Figure 1. Carte des rivières du Liban avec les activités humaines.

Très peu d'études sont effectuées tout le long du Litani tenant compte spécifiquement des propriétés physico-chimiques et colloïdales des sédiments.

Un intérêt particulier sera porté à la physicochimie des particules d'argiles en suspension dans l'eau et une attention particulière sera concentrée sur le rôle important des sédiments à cause de la présence de matière colloïdale et de leur capacité d'échange cationique non nulle.

Comme la majorité des cours d'eau dans le monde, surtout dans les pays les moins développés, le Litani est exposé à une pollution qui s'aggrave jour après jour dû à divers facteurs tels que : la croissance démographique, la révolution industrielle et l'agriculture, *etc.* [4][16]. En étudiant un certain nombre de propriétés physicochimiques, il est possible donc d'évaluer les impacts de ces activités anthropiques sur l'état de l'eau [17].

La motivation principale de ce travail est d'évaluer la qualité de l'eau des deux bassins du Litani (supérieur et inférieur) en mesurant divers paramètres physico-chimiques et colloïdales, donc le renforcement des bases de données du bassin Litani y compris les aspects physiques et anthropiques. Le travail a commencé avec un nombre de 25 sites choisis en se basant sur les activités industrielles, agricoles, d'élevage et anthropiques existant dans le bassin de Litani. La coïncidence des résultats obtenus par la première analyse de l'échantillonnage fait en date de 19 janvier 2013, nous a permis de réduire le nombre de sites de 25 à 17 sites en prenant en compte les caractéristiques générales communes du bassin. Pour cette raison, des échantillons des eaux et des sédiments ont été prélevés sur 17 points (12 points dans le bassin supérieur et 5 points dans le bassin inférieur) représentatifs stratégiques tout le long de cette rivière afin d'évaluer les variations saisonnières de la qualité du sédiment (superficielle et souterraine), et la relation de cette variabilité avec les activités humaines. Parmi les objectifs de cette thèse aussi, il y en a l'étude détaillée des propriétés acido-basiques au sens de Lewis des sédiments de Litani, l'analyse physico-chimique des sédiments et colloïdes de la rivière de Litani et l'étude des sédiments d'argile rencontrés dans la rivière.



Figure 2. Rivière Litani du Liban avec les sites étudiés.

Ce manuscrit comprend donc cinq chapitres :

- Le premier chapitre comprend une présentation bibliographique des différents paramètres physico-chimiques de l'eau et des sédiments, étudiés durant cette thèse et ceux étudiés par d'autres équipes de recherche. Ce chapitre comporte également une étude concernant la rivière Litani à laquelle nous sommes intéressés. En plus, Il présente quelques exemples des cas de pollution trouvés dans d'autres pays.
- Le deuxième chapitre traite du cadre géographique du bassin de Litani (climat, géomorphologie, hydrologie, géologie, hydrogéologie) ;
- Le troisième chapitre présente les matériels, les méthodes ainsi que les différentes techniques utilisées durant cette thèse ;
- Le quatrième chapitre comporte l'étude de l'adsorption de certains polluants présents dans l'eau sur du charbon actif afin d'anticiper sur une étude d'avenir servant à traiter les eaux de cette rivière ;
- Le cinquième chapitre comporte les résultats obtenus concernant les diverses analyses effectuées sur l'eau et les sédiments. Enfin, nous développons les résultats obtenus concernant la contamination cationique et métallique de l'eau et des sédiments.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion et quelques perspectives d'avenir.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

La présence de l'eau a été toujours la source indispensable de la vie de tous les organismes vivants sur terre. Par exemple, 70 à 80% du corps humain est formé d'eau : les cellules, le sang et les os sont constitués de 90%, 75% et 22% d'eau, respectivement[17]. Vu qu'environ 70% de la surface de la terre soit recouverte d'eau, elle est nommée la planète bleue. 97,2% de l'eau de cette planète est de l'eau salée (océans, mers). Seulement, moins de 3% du volume total de l'eau sur Terre est douce. Deux tiers de cette eau douce est sous l'état solide (calottes glaciaires, glaces et neiges permanentes) et enfin donc seulement moins de 1% de l'eau est douce et sous l'état liquide (lacs, rivières, aquifères, *etc.*)[1].

D'une part, l'augmentation de la salinité des sources d'eau potable naturelle est considérée parmi les majeurs problèmes qui affectent l'eau douce. Cette situation est due à la baisse du niveau des rivières et lacs, aux changements climatiques et à la réduction de la teneur des eaux de pluie durant l'été. Par exemple, une étude réalisée en 2007 montre qu'une grande partie de la population au Bangladesh côtière, est sous le risque de consommer plus que 16 g/jour de sels présents dans 2L d'eau potable naturelle, durant la saison estivale[2].

D'autre part, en raison de la croissance démographique humaine, l'urbanisation rapide couplée aux changements climatiques, l'eau est de plus en plus polluée par différents contaminants chimiques et biologiques. Par conséquent, une grande partie d'eau de surface et d'eau souterraine, est rendu non potable [19].

La contamination des ressources d'eau avec des éléments lourds, des composants chimiques et des micro-organismes nuisibles, ainsi que la forte salinité d'eau potable pourrait causer des problèmes de santé graves. Par exemple, une salinité élevée peut causer une hypertension et des maladies diarrhéiques. De plus, des teneurs élevées en cuivre ou fer peuvent causer des maladies neuro-dégénératives[2][20].

Par conséquent, il est nécessaire de contrôler et vérifier la qualité de l'eau potable à intervalles de temps réguliers, dans le but d'assurer une source d'eau potable propre, et d'éviter des diverses maladies. La qualité de l'eau de surface dépend donc de divers paramètres physico-chimiques, des constituants chimiques et biologiques ainsi que de leurs concentrations.

II. Les paramètres d'évaluation de l'eau

Selon une statistique réalisée en fin 2008 par les Nations Unies, environ 884 millions de personnes n'ont pas accès à des sources d'eau améliorées. Nombreuses personnes utilisent l'eau améliorée sans que ça soit nécessairement potable. « L'eau potable c'est l'eau non contaminée, l'eau qui donne confiance, l'eau qui permet d'éviter les maladies. L'eau potable est l'eau qui ne fait pas courir de risque important pour la santé», définition donnée par Gérard Payen (Conseiller pour l'Eau du Secrétaire général des Nations Unies et Président d'AquaFed, la fédération internationale des opérateurs privés de services d'eau)[21]. De ce fait, des normes établies par différentes associations, déterminent les limites à ne pas dépasser pour que l'eau reste potable. Nous nous limitons aux normes mises par le WHO (World Health Organization, l'Organisation Mondiale de la Santé OMS) vu qu'elles soient les plus populaires [17][21].

L'eau doit être testée donc pour différents paramètres physico-chimiques. La sélection des paramètres pour déterminer la qualité de l'eau dépend du but de l'utilisation de l'eau. En premier temps, les principaux tests physico-chimiques qui sont effectués pour déterminer l'apparence physique de l'eau sont: la température, la couleur, l'odeur, l'acidité (pH), la conductivité électrique (EC), la turbidité, la dureté, les matières totales dissoutes (TDS, pour *Total Dissolved Solids*), les matières totales en suspension (TSS, pour *Total Suspended Solids*), l'oxygène dissous (DO, pour *Dissolved Oxygen*), la demande chimique en oxygène (COD, pour *Chemical Oxygen Demand*) ainsi que la demande biochimique en oxygène (BDO, pour *Biological Oxygen Demand*). En deuxième temps, la qualité d'eau doit être testée et contrôlée afin d'étudier la teneur en cations et anions[18].

Dans ce qui suit, nous détaillons chaque paramètre, en indiquant sa définition, ses origines, ses limites selon le WHO, et ses effets nocifs.

II.1. Les paramètres physico-chimiques

Afin de surveiller la qualité de l'eau, les paramètres physico-chimiques doivent être testés régulièrement et comparés avec les normes citées par diverses organisations. Comme indiqué précédemment, nous nous limitons aux normes établies par le WHO [4][17].

Tableau 1. Les principaux paramètres physico-chimiques déterminants la qualité de l'eau potable : généralité, limites WHO et effets nocifs.

Paramètre	Généralité	Limites WHO	Effets nocifs
pH	Le pH est un sigle signifiant potentiel hydrogène et représentant la concentration en ions oxonium (H_3O^+) dans une solution aqueuse. Ce paramètre donne le degré de l'acidité ou de l'alcalinité d'une eau.	6.5 - 8,5	L'eau ayant un pH en dehors de la gamme normale peut entraîner un déséquilibre nutritionnel. Elle peut également contenir des ions toxiques qui peuvent être nuisibles à la croissance et au développement de la vie aquatique[23].
T°	La température de l'eau influe également sur beaucoup d'autres paramètres et notamment sur le taux de l'oxygène dissous qui est indispensable à la vie aquatique [17].	15 - 21°C	Une haute température de l'eau est nocive pour la vie aquatique. Elle induit une réduction de la teneur d'oxygène dans l'eau [17].
EC	La conductivité électrique mesure la capacité de l'eau à conduire le courant électrique. Elle dépend de la concentration en ions et de la charge en nutriments. Elle permet donc d'estimer globalement la teneur en matières totales dissoutes dans l'eau [24].	1500 μ S/cm	La conductivité élevée crée un déséquilibre dans la disponibilité des métaux libres pour la faune et la flore[23]. Une eau faiblement minéralisée (EC < 180 μ S/cm) peut être corrosive pour les canalisations. En plus, une EC élevée signifie la présence des ions qui peuvent être dangereux[25].
Alca-linité	Elle est due principalement à la présence de carbonate (CO_3^{2-}) et de bicarbonate (HCO_3^-) dans l'eau[17].	-	L'alcalinité affecte le pH de l'eau et la rend basique [18].
TDS	Pour, <i>total dissolved solid</i> , c'est la mesure des matières solides totales dissoutes dans l'eau, formées par les particules, les ions et les sels [26].	500 mg/L	Une concentration très élevée ou très basse en TDS limite la croissance et peut causer la mort de plusieurs organismes aquatiques [23].

TSS	Pour <i>total suspended solids</i> , c'est la portion de solides qui reste habituellement sur le papier filtre. Les solides en suspension sont constitués de limon, d'argile, de fines particules de matière organique et inorganique [26].	-	Une concentration élevée en TSS dans l'eau est un indice d'une pollution élevée [23].
DO	Pour, <i>dissolved oxygen</i> , c'est la quantité d'oxygène (O ₂) dissous dans l'eau. Elle dépend de la température, l'activité bactérienne, la photosynthèse et la présence de nutriments dans l'eau [18].	-	Une faible teneur en O ₂ est nocive pour la vie aquatique et généralement reflète une eau polluée [18].
BOD	Pour, <i>biological oxygen demand</i> , c'est un test réalisé pour déterminer la pollution organique [24]. Il représente la quantité d'oxygène nécessaire à la décomposition biologique des matières organiques [23].	25 mg/L	Une BOD élevée indique une teneur en matières organiques polluantes élevées qui pourraient être dangereuses et toxiques [24].
COD	Pour, <i>chemical oxygen demand</i> , c'est la quantité d'oxygène dissoute nécessaire pour l'oxydation des matières organiques dans l'eau [18].	25 mg/L	Une COD élevée signifie une forte demande en oxygène dissous et donc une forte contamination organique dans l'eau [18].

II.2. Les ions : cations et anions

Une eau naturelle pure ne renferme que des sels minéraux dissous et dissociés en cations et anions. Les ions présents dans l'eau sont divisés en deux catégories :

- Ceux présents naturellement dans l'eau à des concentrations bien définies (comme par exemple, le Na⁺, le Ca²⁺, *etc.*) ;
- Ceux provenant des activités humaines. Dans ce cas, nous distinguons les sels entraînés par l'eau (NaCl, CaCl₂, Na₂SO₄, NH₄NO₃, *etc.*) qui se solubilisent et s'ionisent en cations et anions et les sels provenant de la réaction du dioxyde de carbone (CO₂) sur les matériaux calcaires ou magnésiens et forment des sels tels que d'hydrogencarbonate de calcium (Ca(HCO₃)₂) ou de magnésium (Mg(HCO₃)₂).

En effet, les ions calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺) sont les plus communs dans les eaux naturelles et les principaux ions présents. Ils sont souvent combinés avec les anions comme les bicarbonates, les carbonates et les sulfates [27]. Nous présentons les anions et les cations majeurs dans les **tableaux 2 et 3**.

Tableau 2. Les principaux cations présents dans l'eau : généralité, limites WHO et effets nocifs.

Paramètre	Généralité	Limites WHO	Effets nocifs
Mg²⁺	La source la plus commune du magnésium est l'érosion des roches, et les minéraux, comme la magnésite [27].	50 mg/L	Des concentrations élevées en magnésium peuvent causer des maladies cardiovasculaires [28], et une dureté élevée de l'eau [23].
Ca²⁺	Le calcium est très abondant naturellement. Ses sources les plus communes dans les eaux sont les roches et les minéraux, comme la calcite [27].	200 mg/L	Des concentrations élevées en calcium peuvent causer des maladies intestinales et les calculs rénaux [23].
Na⁺	L'intrusion de l'eau de mers, les minéraux et les effluents d'eaux usées peuvent tous contribuer d'importantes quantités de sodium dans l'eau [27].	150 mg/L	En général, les sels de sodium n'ont pas une toxicité aiguë. Cependant, des doses élevées de chlorure de sodium dans l'eau potable causent une hypertension et une augmentation de la rigidité musculaire [29].
K⁺	Le potassium est largement répandu dans l'environnement, y compris dans les eaux naturelles. Cependant, durant le traitement des eaux, le permanganate de potassium est parfois utilisé en tant qu'oxydant ce qui entraîne la libération du potassium dans l'eau potable [20].	12 mg/L	Des teneurs élevées en potassium dans l'eau entraînent différents effets néfastes sur la santé de l'homme. Nous citons les nausées, la diarrhée, les vomissements, et les problèmes respiratoires et cardiaques [30].
NH₄⁺	Il provient généralement de la décomposition aérobie et anaérobie de la matière organique azotée [24].	1.5 mg/L	Selon la dose et la durée d'exposition, le sel d'ammonium peut entraîner des problèmes de santé pour l'homme: œdème pulmonaire, dysfonctionnement des systèmes nerveux et rénal, augmentation de la pression artérielle [31].

Tableau 3. Les principaux anions présents dans l'eau : généralité, limites WHO et effets nocifs.

Paramètre	Généralités	Limites WHO	Effets nocifs
SO_4^{2-}	Les sulfates peuvent être trouvés dans toutes les eaux naturelles. L'origine de la plupart des composés sulfatés est l'oxydation des minerais de sulfites. D'autres origines sont l'érosion des roches et l'eau de mer [27].	250 mg/L	Une haute teneur en sulfate (sulfate de cuivre par exemple) peut causer des troubles digestives (irritation gastro-intestinale, diarrhée), des toxicités hépatiques et rénales [32].
NO_2^- et NO_3^-	Les nitrates (NO_3^-) et les nitrites (NO_2^-) sont des ions provenant du cycle naturel de l'azote. Des concentrations élevées en nitrate proviennent des engrais agricoles, des effluents domestiques, et des rejets industriels et des eaux usées [17].	0,1 mg/L(NO_2^-), 50 mg/L (NO_3^-)	En plus des risques de cancer, une exposition importante aux nitrates et nitrites pourraient causer une maladie rare dans le sang nommée méthémoglobine [27]. Cette maladie entraîne la destruction des globules rouges et les empêche de transporter l'oxygène [17].
Cl^-	Les chlorures sont des composés inorganiques résultant de la combinaison du dichlorure gazeux avec un métal. Le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de magnésium (MgCl_2) sont les plus répandus. Différentes sources naturelles et industrielles sont à la base de la contamination de l'eau par des chlorures [17].	250 mg/L	Les chlorures peuvent également causer la corrosion des métaux. [7]. De plus, des doses élevées de chlorure de sodium dans l'eau potable causent une hypertension [29].
F^-	Le fluor est considéré parmi les ions les plus abondants dans le monde. Il constitue 0.08% des éléments présents dans la croûte terrestre. On le trouve dans les roches, le sol, l'air et l'eau [33]. Les composés fluorés sont des sels qui se forment quand l'élément fluor se combine avec des minéraux dans le sol ou des roches [34].	1,5 mg/L	Les concentrations de fluor élevées dans l'eau potable pourrait causer une fluorose dentaires et squelettiques [17].
PO_4^{3-}	Le phosphore est un élément indispensable au développement de tous les organismes vivants. Les phosphates existent dans la	1 mg/L	Une teneur très élevée en phosphates dans l'eau, entraîne une augmentation énorme des algues et des plantes aquatiques,

nature, souvent en complexe couplée à des composés organiques. La plus grande partie du phosphore que l'on retrouve dans les eaux des cours d'eau provient des rejets d'eaux résiduaires et des activités agricoles [17].

et par suite l'utilisation d'une large quantité d'oxygène. Cela affecte la vie aquatique en diminuant la teneur en oxygène dissous. Les phosphates ne sont pas toxiques pour l'homme ou l'animal sauf s'ils se présentent à des concentrations très élevées. Des problèmes digestifs peuvent être causés dans ce cas [17].

En conclusion, toutes les eaux contiennent naturellement des ions en quantité définie. Néanmoins, le changement de la quantité de ces ions, ainsi que l'introduction d'autres ions, due aux activités humaines, contribue à la pollution de l'eau. Afin d'assurer une bonne qualité d'eau, il est nécessaire donc d'effectuer une analyse chimique de principaux ions et par suite, déterminer son équilibre en cations et anions.

II.3. Les métaux

Les métaux sont des éléments, naturellement présents à faibles teneurs (quelques traces, moins de 0.1%) dans les sols, les roches, les gisements minéraux, les eaux de surface et les organismes vivants. Ainsi, vu leurs caractéristiques spécifiques, ils sont largement utilisés dans les nouvelles technologies (métallurgique et électronique). Cependant, ils sont considérés parmi les polluants toxiques prioritaires qu'on peut trouver dans l'eau superficielle et souterraine. Alors, la pollution due à la présence des métaux provient de différentes sources : l'activité minière, l'industrie métallurgique et sidérurgique ainsi que des engrais et des pesticides utilisés en agriculture [35].

Certains de ces métaux comme le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu) et le magnésium (Mg), sont indispensables pour l'homme, à des doses bien définies. D'autres métaux dissous peuvent causer des problèmes de santé graves, particulièrement les métaux lourds (ayant une densité $> 5\text{g/cm}^3$). De ces derniers, certains sont très toxiques mais rares comme le barium (Ba), tandis que, d'autres sont très toxiques mais disponibles comme le plomb (Pb) et le mercure (Hg) et peuvent causer des maladies neuro-dégénératives. Par ailleurs, d'autres métaux sont toxiques pour l'homme bien qu'ils peuvent être essentiels pour les animaux et les végétaux (ex : le chrome (Cr)) [35].

Par conséquent, vu la toxicité de la majorité des métaux, il est important de surveiller la concentration des métaux dans l'eau, mais aussi dans les sédiments. En effet, l'eau est courante, ce qui rend sa composition instable et par suite, y aboutit à une inexacte analyse des métaux.

Cependant, les sédiments peuvent contenir la fraction non soluble des métaux, et par conséquence, permet l'obtention des résultats plus fiables concernant la contamination métallique des rivières. Pour ces raisons, nous détaillons l'étude de la présence des métaux au niveau des sédiments et non de l'eau (cf. § III. Chapitre I).

III. Les sédiments

Comme déjà cité précédemment, les eaux de mers, des rivières et des lacs correspondent à un espace d'intenses activités économiques (domestiques, industrielles, agricoles, *etc.*). Ce qu'il faut que cette eau reçoive chaque jour des quantités énormes de substances polluantes.

Un grand nombre de ces produits possède des propriétés toxiques et cancérogènes. Dans la première partie de ce travail, nous avons présenté les paramètres physico-chimiques étudiés au niveau de l'eau. Dans cette partie, nous allons étudier ces paramètres au niveau des sédiments. Nous débutons notre discussion par présenter l'origine des sédiments.

III.1. Formation des sédiments

L'eau joue un rôle fondamental dans la plupart des processus physicochimiques qui affectent la croûte terrestre et s'intervient d'une façon directe dans la formation des sédiments. En effet, la rivière est un lieu d'érosion, de transit, puis de dépôt. En plus, au niveau des rivières, les phénomènes d'érosion, qu'ils soient chimiques ou mécaniques, prédominent.

Le sédiment est donc un matériau issu de cette érosion, transporté et déposé par le cours d'eau, et n'ayant pas encore subi de transformation diagénétique (phénomène de passage à une roche sédimentaire par compression des sédiments, accompagnée d'une évacuation de l'eau sous pression) [37].

En conclusion, les sédiments sont le résultat de la déposition des particules en suspension dans l'eau qui dérivent de l'érosion des roches et des sols et de la floculation d'éléments colloïdaux. Ces particules parviennent au milieu aquatique par les cours d'eau ou bien par voie atmosphérique [38]. En outre, les sédiments sont capables d'accumuler divers polluants organiques ou inorganiques d'origine agricoles, industrielles, minières ou urbaines [39]. Vu que les sédiments sont essentiellement caractérisés par leur granulométrie et leur composition, nous commençons par présenter ces deux caractéristiques. Par la suite, nous discutons les paramètres physico-chimiques au niveau des sédiments.

III.2. Granulométrie des sédiments

La granulométrie caractérise la taille de particules sédimentaires. Elles sont divisées en deux principales fractions :

III.2.1. La fraction fine

La fraction fine ayant une granulométrie inférieure à 50 μ m. Nous distinguons généralement : les limons grossiers (entre 20 et 50 μ m), les limons fins (entre 2 et 20 μ m) et les colloïdes ou argiles (< 2 μ m) [4].

La fraction fine est caractérisée par une grande cohésion, une charge électrique donnant un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques. De même, cette fraction peut contenir de la matière organique [38].

III.2.2. La fraction grossière

La fraction grossière ayant une granulométrie supérieure à 50 μ m. Nous distinguons les sables fins (entre 50 et 200 μ m), les sables grossiers (entre 200 μ m et 2mm), les débris et agrégats (>2 mm) [4]. Cette fraction est donc principalement constituée de sable et de matériaux inorganiques. Elles ont généralement une faible propriété de cohésion et elles sont peu associées aux contaminants [39].

III.3. Composition des sédiments

La composition des sédiments est divisée en trois classes :

III.3.1. Eau interstitielle :

C'est l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires [38]. Par exemple, dans certains sédiments, comme les boues argileuses, l'eau peut représenter plus de 90% du volume total du sédiment [37].

III.3.2. Phase inorganique :

Formée des minéraux provenant de l'écorce terrestre et de débris. Cette phase comprend donc principalement les argiles, les carbonates et les silicates [38]. Ces derniers proviennent de la destruction physique de la roche mère. On les trouve principalement dans les sables, les limons

fins et les argiles. À savoir que les argiles sont des roches sédimentaires composées généralement de silicate d'alumine [4].

III.3.3. Phase organique :

On trouve dans cette phase des acides organiques, des amines ou des polysaccharides (produits par les microorganismes) [4]. Elle n'occupe qu'un faible volume du sédiment (quelques %), mais joue un rôle primordial puisqu'elle régule la mobilité et donc la biodisponibilité d'un grand nombre de contaminants [38].

III.4. Contaminations métalliques dans les sédiments

Normalement, les métaux lourds sont présents à de faibles teneurs dans les sols, les sédiments, les eaux de surface et les organismes vivants. Alors, la pollution des rivières et lacs par les métaux pourrait être évaluée par l'analyse, soit de l'eau, soit des sédiments.

En effet, l'analyse des métaux dans l'eau présente quelques limitations. Par exemple, d'une part, il y a une difficulté d'obtenir des prélèvements représentatifs, surtout si l'eau est courante (dans ce cas, la composition de l'eau varie rapidement).

D'autre part, comme la concentration des métaux présents est souvent proche du seuil de détection, leurs analyses dans l'eau nécessitent des techniques d'analyse plus performantes pour les détecter. Toutefois, puisque ces métaux présentent une faible solubilité dans l'eau, les sédiments en constituent un piège. Ce qui résulte en l'adsorption et l'accumulation de ces métaux lourds dans les sédiments [35][40]. C'est pour ces raisons que nous discuterons en détail, dans ce qui suit, la contamination métallique au niveau des sédiments.

Vu que la plupart des métaux lourds sont toxiques, persistants et non-biodégradables, la contamination des sédiments par ces produits constitue un grand problème environnemental et un vrai danger surtout pour les écosystèmes aquatiques. Par contre, ils existent plusieurs éléments qui peuvent influencer la concentration en métaux lourds dans les sédiments, tel que: la composition chimique de sédiments, les activités humaines, et l'enrichissement en microorganismes (par exemple, certaines bactéries dégradent le fer) [41]. La granulométrie est aussi un facteur déterminant qui affecte les teneurs en métaux. En effet, plusieurs études ont montré que les sédiments à grains fins ont une grande capacité à adsorber les métaux lourds en les comparant avec les sédiments à grains gros [41][42].

Parmi les métaux lourds les plus importants qu'on trouve dans les sédiments, nous citons :

III.4.1. Le Cuivre (Cu) :

C'est un métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Il peut être retenu par les sédiments et il est souvent associé aux minéraux argileux [43]. En raison de la formation des composés organiques cuivreux hautement stables, le cuivre est facilement complexé par les matières organiques. Les sources majeures du Cu sont : les composés agrochimiques (surtout les fertilisateurs phosphatés) et les déchets résidentiels[42]. Le cuivre à des concentrations élevées peuvent causer des maladies neuro-dégénératives[44].

III.4.2. Le Manganèse (Mn) :

C'est un métal de couleur gris-blanc. Le fer et le manganèse sont souvent présents ensemble, à l'état naturel. Les sources les plus fréquentes de manganèse dans l'eau sont naturelles (exemple : altération des minéraux et des roches). Le manganèse provient de plusieurs sources artificielles, et plus particulièrement des effluents industriels. L'excès de Mn dans l'eau peut causer cirrhose du foie chez l'homme [43].

III.4.3. Le Fer (Fe) :

C'est un métal indispensable à la survie des êtres vivants. En effet, le fer donne sa couleur rouge au sang. Il est utilisé pour la fabrication des globules rouges, et sert à produire l'hémoglobine, laquelle apporte l'oxygène aux cellules. Malgré cela, des concentrations élevées en fer peuvent causer des maladies neuro-dégénératives. De plus, le fer présent dans les sédiments constitue un milieu favorable pour certains types de bactéries. Il peut être lié à une activité bactérienne excessive [45]. Il est naturellement contenu dans les constituants de l'écorce terrestre [42].

III.4.4. Le Cadmium (Cd) :

C'est un métal blanc, mou et malléable. Le cadmium est nuisible pour la santé. Il peut causer le dysfonctionnement du système rénal, hépatique, gastro-intestinal et reproductif des êtres vivants [43]. Il n'existe pas de minerai de cadmium en quantités exploitables. Il est principalement associé au zinc dans les minerais de zinc. Aussi, il se trouve dans les minerais de

plomb et de cuivre [42][43]. Il y a plusieurs sources artificielles pour le cadmium tel que : Les fongicides, les insecticides, les peintures, les céramiques et les verreries colorés par le cadmium et plein d'autres [38].

III.4.5. Le Plomb (Pb) :

C'est l'un des éléments les plus dangereux et les moins mobiles dans les sédiments. Il empêche la synthèse de l'hémoglobine et s'accumule dans les globules rouges et les os. L'une des sources la plus importante du plomb est les émissions des véhicules [42]. Dans la nature, le plomb est libéré suite à la dégradation des roches. Ce dernier passe dans la biosphère et l'atmosphère, puis finit par retourner à l'écorce terrestre sous forme de roches sédimentaires [4].

III.4.6. Le Zinc (Zn) :

C'est un métal essentiel pour la vie d'un grand nombre d'organisme et nécessaire pour certains processus physiologiques. Mais à des concentrations élevées, il devient toxique pour les organismes vivants [39]. Il possède la capacité de s'associer préférentiellement aux particules fines ou de s'adsorber aux minéraux argileux. Il provient principalement des industries et de l'utilisation de fumures [42]. Il existe aussi d'autres sources naturelles tel que : les roches et les volcans [43].

IV. Cas internationaux de pollution d'eau

Plusieurs cas de pollution ont été enregistrés dans le monde. En faisant la comparaison entre la pollution dans les pays développés et les pays en cours de développement, on a constaté que la pollution de l'eau est beaucoup plus grave dans les pays moins développés tel-que : l'Éthiopie [46], l'Inde[23][47], l'Uganda [52], ainsi que le Liban et plein d'autres pays.

IV.1. La rivière de GudBahri

La rivière de GudBahri qui est une importante source d'eau potable domestique en Éthiopie, a été évaluée par les chercheurs. Des échantillons d'eau ont été prélevés le long de la rivière à partir des différents points et analysés pour divers paramètres physico-chimiques. Les effets des déchets industriels, des eaux usées et des eaux de ruissellements d'agricoles sur l'eau de la rivière ont été étudiés. À partir des analyses physico-chimiques (pH, EC, TSS, TDS, turbidité, DO,

DBO, DCO, la salinité et le chlorure), les chercheurs ont observé que la plupart des paramètres de l'eau de la rivière ne respectent pas la limite de tolérance prescrit par l'WHO [46].

IV.2. La rivière Periyar

Une étude a évalué l'impact de la décharge des déchets sur la qualité de l'eau de la rivière Periyar en Inde. Cette étude a été réalisée au niveau des trois sites différents choisis selon la source de pollution. Le site 1 est caractérisé par la présence des déchets industriels déchargés dans la rivière. Dans le site 2, on trouve des déchets solides comme sources majeures de pollution. Finalement dans le site 3, les déchets et les eaux d'usage domestique sont les polluants principaux. Afin d'évaluer la qualité de l'eau, Subin et al. ont étudié les paramètres physico-chimiques de la rivière [23]. Les paramètres étudiés comprennent la couleur, l'odeur, le pH, l'alcalinité, l'EC, la dureté totale, la turbidité, TSS, DBO, DCO, ainsi que la teneur en calcium, magnésium, chlorure, sulfate, nitrate, fluorure et phosphate. Après la comparaison des résultats obtenus avec les normes de la BIS (pour Bureau Indien Standard), les chercheurs ont trouvé que les échantillons d'eau des trois sites sont exposés à un important niveau de pollution. Ils ont donc constaté que cette pollution est due à la présence des déchets industriels non traités, des eaux usées et de déchets solides dans la rivière et à proximité du réseau de la rivière [23].

IV.3. La rivière Vaigai

Cette étude a été réalisée sur les sédiments de la rivière Vaigai qui se trouve en Inde, dans le but de déterminer les concentrations et la distribution spatiale des métaux lourds (Al, Fe, Mg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) dans 40 sites sélectionnés le long de la rivière. En plus, les auteurs ont essayé d'évaluer le niveau de toxicité des métaux lourds, et de chercher s'il y a une relation entre les caractéristiques minéralogiques, la teneur en matière organique et la contamination métallique. Les résultats ont montré que les concentrations des métaux (Al, Fe et Mg) ne sont pas affectées par les activités anthropogéniques, tandis que les concentrations d'autres métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn) sont affectés par ces activités et possèdent une toxicité modérée. Les analyses granulométriques ont montré que les fractions de limon et de sable qui sont relativement grosses, ne sont pas corrélées avec les résultats dus à la contamination métallique. Néanmoins, les fractions fines d'argile possèdent une habileté d'adsorber les matières organiques et les cations sur leurs surfaces et augmentent le degré de contamination métallique [42].

IV.4. Lac Victoria

Une autre étude réalisée a évalué l'impact des activités humaines sur le chargement des métaux lourds dans le bassin du lac Victoria, qui est le plus grand lac d'Afrique. L'entourage du bassin de ce lac est caractérisé par une population très dense. Les zones du lac Victoria sont touchées défavorablement par la forte population et l'augmentation des activités humaines, notamment l'exploitation des minières et des industries. Les analyses sur des échantillons d'eau et des sédiments ont montré une forte pollution. Les sources de pollution de l'eau dans les zones sélectionnées comprennent des effluents d'une brasserie, effluents d'une tannerie, une usine d'assemblage des batteries, une usine de fabrication de produits métalliques, une industrie des produits cosmétiques et du savon, une industrie pharmaceutique et une ancienne fonderie de cuivre. Les analyses des sédiments ont montré des valeurs élevées de métaux lourds provenant de diverses sources. Les auteurs de l'étude ont identifié la source de chaque contaminant de métaux lourds. Par exemple, ils ont trouvé une forte teneur en plomb, cela provient de l'industrie de batterie et de la fabrication de produits métalliques (Pb). En outre, il existe également des métaux tels que le zinc (Zn) et le cadmium (Cd).

De plus, l'ancienne fonderie de cuivre est responsable de la contamination du lac par divers métaux notamment le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le cobalt (Co). Enfin, la tannerie et l'industrie pharmaceutique sont responsables de la contamination en chrome (Cr). Ils ont également constaté que l'industrie cosmétique est la majeure source du mercure (Hg) trouvée dans le sédiment du lac [52].

IV.5. La rivière Neretva

Dans cette étude, la distribution des métaux dans les sédiments de surface de la rivière Neretva a été étudiée. De plus, les auteurs ont essayé d'expliquer l'influence des caractéristiques granulométriques, et de la teneur en matière organique sédimentaire sur les propriétés physico-chimiques de sédiments et sur leur contamination métallique. Les analyses granulométriques et minéralogiques ont montré que la plupart des sédiments de cette rivière sont de type limon sableux alors que les phases minérales dominantes sont le quartz, la calcite et les minéraux argileux. La contamination métallique de sédiments par les métaux tels que Co, Ni, Pb, Zn et Cu est en générale faible, alors que la contamination par le Cd est importante. Les auteurs indiquent

que la distribution spatiale des métaux dans les sédiments est contrôlée par la présence de matière organique sédimentaire qui influe les propriétés de surface de sédiments [53].

IV.6. La rivière Sarno

L'étude réalisée en 2013 sur des échantillons de sédiments prélevés du bassin de la rivière Sarno (l'une des rivières les plus polluées en Europe) a évalué la teneur en métaux lourds. Les résultats obtenus indiquent que la rivière est contaminée par des métaux lourds tels que le chrome et le cuivre dérivant des effluents de tanneries et d'agriculture respectivement. Des teneurs anormales en plomb, zinc et cadmium sont aussi trouvés dans la rivière et principalement dans les zones urbaines et industrielles et à proximité des routes où la circulation des voitures est importante. La population dense et les déchets produits par les industries (industries agroalimentaires et pharmaceutiques, tanneries) sont responsables de cette pollution [54].

IV.7. La rivière Vardar

Des sources de pollution importantes ont été aussi observées au bord de la rivière Vardar en Balkan, où les études ont montré des teneurs anormales de nitrate, nitrite, ammonium, phosphore, DBO et métaux lourds (Cd, Cr, Zn, et Pb). La qualité de l'eau du fleuve est affectée par les activités humaines et industrielles (usines de fonderie, d'engrais et de Ferro-alliages). Ces derniers rejettent leurs effluents non traités, riches surtout en métaux lourds et composés chimiques, près de la rivière [55].

V. L'eau douce au Liban et sa pollution : cas de la rivière Litani

Bien que le Liban bénéficie d'une abondance relative en eau douce, en comparaison avec les autres pays de la région du Moyen-Orient, le contenu en eau douce propre décroît rapidement au Liban. Ceci est dû aux différents facteurs tels que : la demande croissante en eau, la diminution des précipitations avec les années à cause du changement climatique globale, l'insuffisance des investissements et des projets exploitant l'eau des pluies, et la pollution de l'eau de surface disponible [5][56].

Au Liban, 16 rivières d'eaux permanentes existent [4]. 12 parmi ces cours sont côtiers et 3 autres s'étendent dans la plaine de la Bekaa. Le Litani draine plus que le cinquième de la surface totale de Liban (2170 Km²/10500 Km²). Il est le plus grand de toutes les rivières Libanaises et la plus

importante ressource d'eau dans le pays. La rivière Litani prend sa source de plusieurs fontaines appelées les fontaines Ollaik situées à dix kilomètres à l'ouest de la ville de Baalbek puis il pénètre dans la vallée de la Bekaa. Son cours est de plus de 140 km sur tout le territoire libanais. Il traverse la plaine de la Bekaa où son efflux augmente progressivement en raison des affluents qui y adhéreront jusqu'à qu'il se jette dans la mer Méditerranée, au nord du Tyr (sud du Liban). Le Litani fournit un flux annuel moyen estimé à 920 millions de mètres cubes d'eau [56]. Dans les années 1950, un projet a été établi pour se bénéficier de l'eau de cette rivière. Ce projet consistait à construire le barrage de Qaraoun, permettant la déviation de l'eau à travers un système de tunnels afin de vider son eau dans la Méditerranée.

Ce détournement a conduit à une séparation hydrologique entre la partie supérieure du bassin au-dessus du lac Qaraoun (actuellement connue par le Haut-Bassin du Litani) et la partie inférieure (actuellement connue par le Bas-Bassin du Litani). La **Figure 3** illustre le trajet de la rivière Litani avec les deux bassins.

Le barrage de Qaraoun présente une hauteur de 60m et une longueur de 1.09Km. Il a entraîné à la formation d'un lac, connu actuellement sous le nom du lac du Qaraaoun. Ce dernier est le lac artificiel le plus grand du pays avec une capacité de 220 millions de mètres cubes. Il est utilisé pour la production de l'électricité et pour l'irrigation de terrains agricoles dans le Bekaa [56].

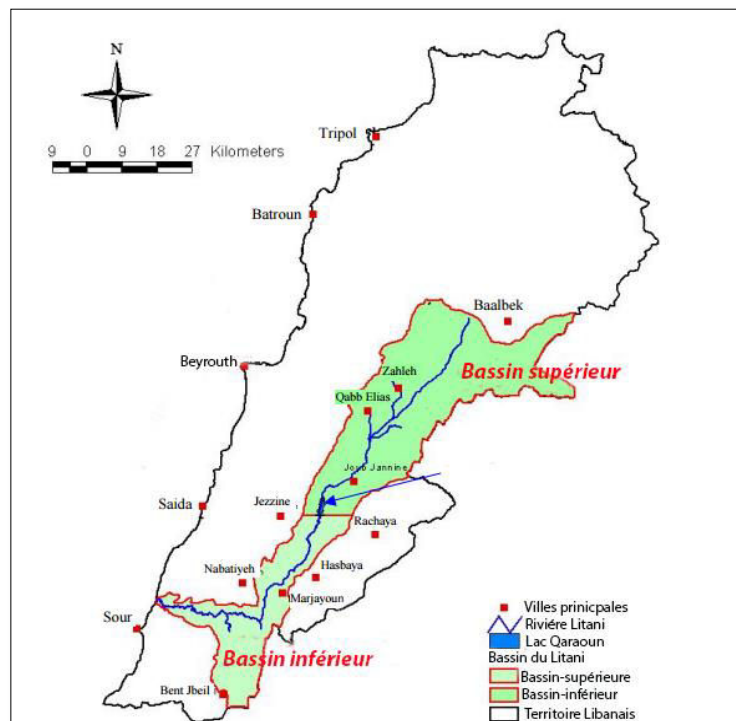


Figure 3. Les bassins supérieurs et inférieurs du Litani

Le bassin du fleuve Litani aujourd'hui est en face d'une demande croissante d'eau, d'une surexploitation des eaux souterraines et d'une pollution extensive. En été, le flux de la rivière du Litani se réduit et il a beaucoup diminué depuis 40 ans. Elle est maintenant une menace pour la santé publique à cause de la pollution de son eau. En effet, le long du fleuve, l'odeur révèle des déchets et des polluants tel-que des ordures, des eaux d'égouts et une libération directe des eaux usées urbaines, des effluents industriels non traités et non contrôlés ainsi que des ruissellements d'agricole [5].

La présence de cette énorme pollution causée par des composants non biodégradables (produits chimiques, métaux, matières organiques), la demande croissante d'eau ainsi que la diminution des taux de précipitations entraînent la diminution de la qualité d'eau de Litani. Ce qui la rend impropre et nuisible à l'utilisation directe et nécessite son traitement.

En 2012, les groupes de ressources international (IRG, pour International Ressources Group) a écrit un rapport décrivant la pauvre qualité de l'eau au niveau du bassin supérieur [5]. Durant cette étude, les chercheurs ont trouvé que la qualité d'eau se diminue le long de son passage dans les villages entourant le bassin supérieur. Cela est dû aux dépôts des ordures au bord de la rivière ainsi qu'aux déversements larges et directs des eaux urbaines domestiques et industrielles.

Par exemple, la rivière rencontre le long du bassin supérieur des dépotoirs, des abattoirs, des sablières, des ateliers de métal, des terrains d'agricoles, des déchets domestiques, etc. De plus, la qualité de l'eau dans le réservoir du Qaraaoun est visiblement mauvaise à cause des déchets, des dépôts d'écume, des algues et des tâches d'huile flottant sur les bords du réservoir qui apparaissent en été après la baisse du niveau du lac [57][58].

Enfin, en aval du réservoir Qaraoun, la Litani entre dans une gorge étroite formant le bassin inférieur qui guide la rivière vers le sud du Liban. À ce niveau, la rivière est moins accessible, ce qui rend la qualité d'eau meilleure que celle du bassin supérieur. De ce fait, une étude récente a montré que la concentration en métaux lourds dans l'eau du bassin inférieur est élevée et dépasse les limites surtout en été [59]. Par exemple, des sédiments de pollution importants ont été trouvés dans la région du Qasmieh, cette région étant le dernier point de la rivière. Tous les polluants arrivent dans ce site et s'y déposent, ce qui contribue à un haut degré de pollution, initialement, observé pendant la saison sèche [59].

V.1. Effet des différents polluants sur la qualité de l'eau du Litani

L'identification de principales sources de pollution et leurs effets sur la qualité de l'eau aide à déterminer les différentes mesures pour l'amélioration de la gestion de l'eau dans les bassins de la Litani.

Les principales sources de pollution de l'eau dans les bassins supérieurs et inférieurs de la Litani et du lac Qaraoun sont les eaux usées domestiques, les effluents industriels, les ruissellements d'agricoles et les déchets solides.

V.1.1. Eaux usées domestiques non-traitées :

Les eaux usées non traitées sont rejetées dans les vallées et d'autres sont directement déchargées dans la rivière avec un taux estimé de 36.000 m³/jour, soit 13,14 millions m³/an [5]. Les contaminants dans les eaux usées domestiques sont principalement des matières en suspension (MES), des solides dissous (DS), des matières organiques (qui augmentent la demande en oxygène et donc diminuent l'oxygène dissous) et des nutriments (nitrates, nitrites, ammonium, phosphate). De plus, les eaux usées brutes peuvent être la cause pathogène et dangereuse tel-que des bactéries, des virus, des protozoaires, des vers intestinaux et des champignons [60].

V.1.2. Les ruissellements d'agriculture :

Les principaux contaminants provenant de l'agriculture sont :

- Les engrais qui sont des substances naturelles ou chimiques riches en nutriments, comme l'azote et le phosphore ;
- Les pesticides qui sont généralement des produits chimiques toxiques.

La plupart des pratiques agricoles est mal réglementée et contrôlée et la majorité des agriculteurs utilisent des doses élevées en engrais et pesticides.

En effet, il existe deux cas : soit les résidus d'engrais et de pesticides pénètrent vers les eaux souterraines et les contaminent, soit ils sont écoulés avec les eaux de ruissellement d'agricoles pour qu'ils se versent directement dans la Litani. Dans les deux cas, cela est trop nuisible [5]. Par exemple, des études réalisées en 2003, ont montré la présence d'une teneur élevée en azote (nitrates et nitrites) dans les eaux du bassin supérieur entre Mars et Avril. Cette période correspond au temps de l'utilisation intense des produits agrochimiques [56][61].

V.1.3. Les eaux usées industrielles :

Plus de 300 industries sont identifiées dans le bassin supérieur de la rivière Litani et sont concentrées surtout dans les zones industrielles de Zahlé et Tanayel. Les industries agro-alimentaires qui produisent des produits laitiers, vins, bétails et volailles, comptent environ la moitié de ces industries et fonctionnent sans précaution hygiénique et sanitaire. De plus, une grande partie de ces usines déversent régulièrement leurs effluents directement dans les cours d'eau et dans la rivière Litani. Les activités industrielles produisent à la fois des effluents liquides et des déchets solides. Ces derniers peuvent apporter principalement à la fois des polluants organiques et inorganiques ainsi que des carrières [56]. Nous citons :

- Les polluants organiques : comprennent des sucres, des matières grasses, des protéines, des hydrocarbures, des phénols, des détergents, et des acides organiques. Bien que la plupart d'entre elles soient biodégradables, ils causent une pollution grave de la rivière et s'atténuent la qualité de l'eau ;
- Les polluants inorganiques : comprennent des acides minéraux, des sels inorganiques, des sels métalliques et des produits chimiques comme le chlore, l'ammoniaque, les phosphates, les sulfates, les nitrates, et les nitrites, *etc.* Généralement, ces composés ne sont pas facilement biodégradables, s'accumulent dans l'eau et causent des dommages pour l'homme et l'ensemble des espèces vivantes dans l'eau ;
- Les carrières : sont présentes au niveau du bassin supérieur. Les carrières sont la cause essentielle des importantes quantités des sédiments présents dans la rivière, causant une turbidité de l'eau et des dommages écologiques [56].

V.1.4. Décharge des déchets solides :

Jeter des déchets est une préoccupation sérieuse le long de la rivière Litani et de ses affluents. La plupart des dépotoirs ne sont pas réglementés et sont insuffisamment équipés et entretenus. Les dépotoirs sont répartis le long du bassin supérieur de la rivière Litani. On y trouve tous les types des déchets solides, déchets organiques, déchets d'emballage, des bidons d'huile, bois et plastiques, ainsi que des déchets industriels dangereux tels que les huiles usées, les graisses, les piles usagées et des déchets potentiellement contaminés avec des traces de métaux [5] [56].

En conséquence, et de plus de la pénurie globale en précipitation qui est en soi-même un problème majeur, l'ensemble de ces déchets et polluants cités ci-dessus contribuent

quotidiennement à atténuer la qualité de l'eau de la rivière Litani. Ceci en augmentant la teneur dans l'eau en matériaux chimiques, organiques et inorganiques dangereuses, et en perturbant les caractéristiques physico-chimiques de l'eau. Alors, il est nécessaire de suivre et d'une façon continue, la qualité de l'eau du fleuve Litani tout le long de ses bassins. Il est primordial donc d'évaluer annuellement les caractéristiques physico-chimiques de la rivière, et de corréler les principaux contaminants présents dans son eau avec leurs sources potentielles. Cela permet de faire les interventions et les contrôles nécessaires d'un côté, et de trouver les traitements convenables de l'eau d'un autre côté.

CHAPITRE II

CADRES GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE

CHAPITRE II : CADRES GEOGRAPHIQUE ET GEOLOGIQUE

I. Le Litani et son Bassin versant :

I.1. localisation géographique

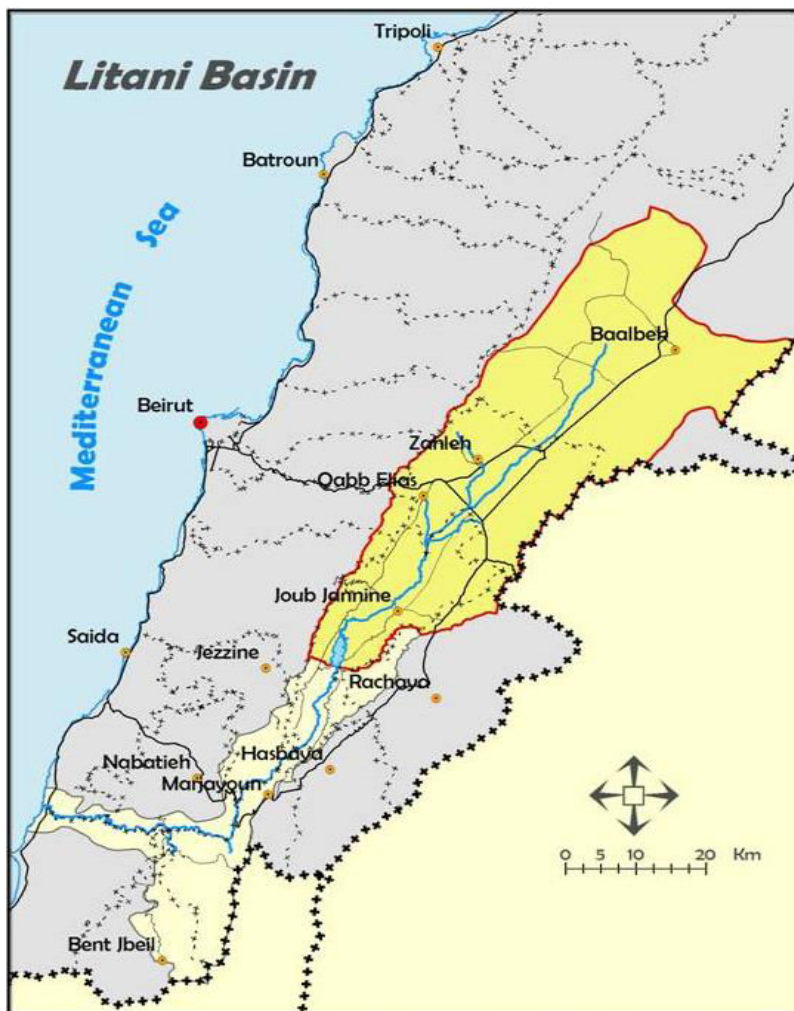


Figure 4. Localisation du bassin versant du Litani (d'après rapport BAMAS, 2005)

Avec une longueur de 170km, un bassin versant d'une surface de 2168km² faisant 20% de la surface du Liban [62], le Litani est la 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 à la chaîne du Mont- Liban. Il dévie à l'Ouest dans des gorges profondes et prend la direction sud-ouest pour se jeter dans la Méditerranée, 7km au nord de Tyr (Liban sud) (**Figure 4**).

Géomorphologiquement, le bassin versant du Litani est divisé en deux sous- bassins :

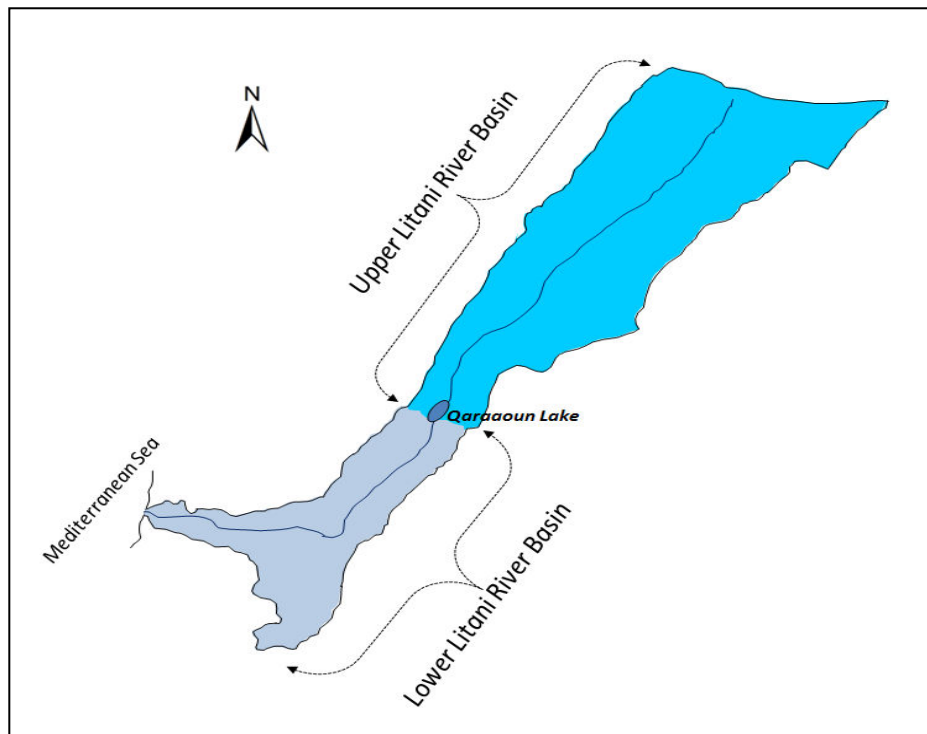


Figure 5. Localisation de la partie supérieure.

Le bassin supérieur s'étendant de sa source au barrage de Qarraoun qui a été construit en 1956, avec une longueur de 110m et une hauteur de 61m en enrochement en béton à face (le plus grand barrage au Liban) dans le cours moyen du fleuve Litani. Le lac peut stocker environ 220 millions de mètres cubes de l'eau dont 160 millions de m³ sont utilisées annuellement pour l'irrigation (27.500 ha) et pour la production de l'hydroélectricité (60 GWh⁻³) et 60 millions de mètres cubes demeurent dans le stockage 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 5**).



Figure 6. Embouchure du lac Quarroun

Le bassin inférieur s'étendant du lac Qaraaoun jusqu'à son embouchure dans la mer méditerranéenne au sud du Liban (**Figure 6**).

1.2. Bassin Versant

Le bassin versant du fleuve Litani, qui est environ 2170km² englobe deux orientations différentes : La NNE-SSW dans la plaine de la Bekaa drainage vers le sud, et la EW dans la

région de coupe Mont-Liban et de vidange ouest à travers la plaine côtière de la mer. 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 qui sont les suivantes : la Haute Bekaa, au Moyen-Bekaa, Basse-Bekaa, et des zones côtières (**Figure 7**).

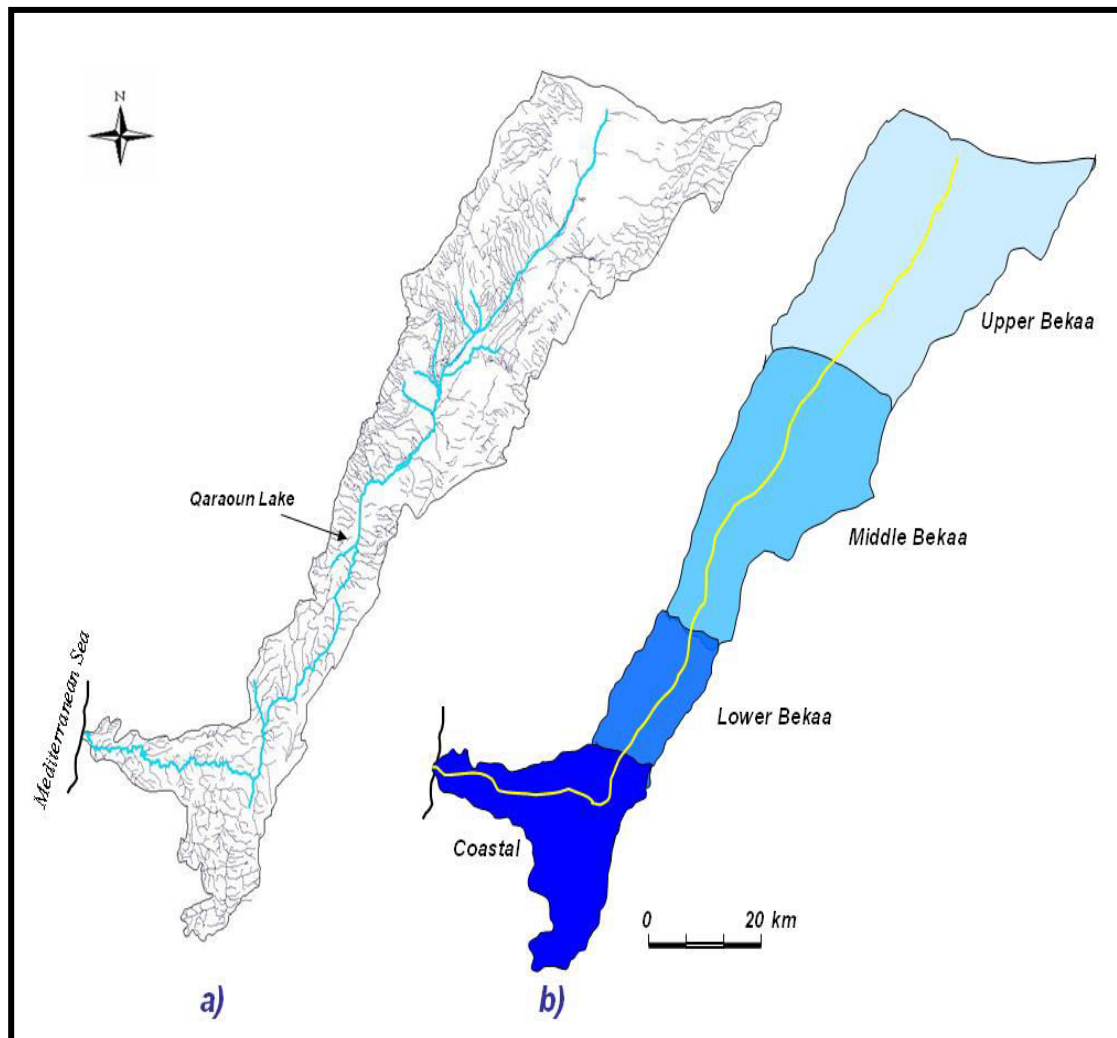


Figure 7. Carte simplifiée de système de drainage du bassin du Litani (a) et ses unités

Tableau 4. Caractéristiques générales du Bassin

Sous- Bassin	<i>Bekaa supérieure</i>	<i>Bekaa centrale</i>	Ouest de la <i>Bekaa</i>	Littorale
Superficie (km ²)	683	568	377	542
Direction et Orientation	NNE-SSW	NNE-SSW	NNE-SSW	E-W
Volume de débit (M m ³ /year)	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 4**. Il est clair que la largeur de l'ensemble du bassin versant du Litani devient plus étroite de la partie nord (Haute-Bekaa) à la partie sud (Basse Bekaa), d'une largeur d'environ 30 km à moins de 10km. Cela favorise des turbulences dans le régime d'écoulement d'eau, parce que toutes les eaux captées par les parties supérieures atteignent un passage étroit, qui se trouve près du village Qaraoun. Par conséquent, ce fut un élément considéré pour sélectionner le site approprié du barrage de Qaraoun.

1.3. Les Principaux Affluents

Le bassin de Litani possède des quantités importantes de ressources en eaux de surface et en eau souterraines. Au niveau du bassin versant supérieur du Litani, constitue principalement 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 104.6Mm³, (Karra, 2002).

La rivière 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 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 Ghouzaïel, maintiennent un écoulement important même pendant la période d'étiage de l'été.

1.4. Anthropisation

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.

Les régions choisies pour effectuer cette étude couvrent la Bekaa donc une population qui dépasse les 13%. Le nombre des habitants du bassin versant du Litani est à peu près 539 488 répartis sur 286 villages et pays, avec seulement 16 villes ayant une population plus grande que 10.000 habitants [56]. La distribution des nombres de population (Statistiques 2004) dans les villages principaux : Baalbek (1100000), Zahleh (95000), Chtoura (30000), Anjar (22000), Joub-Jenin (16000) et Mach gara (12000).

1.5. Climat et météorologie :

1.5.1. Température de l'eau en surface

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 comprenant une barrière climatique entre les deux régions [63].

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 du 21 juin à 21 septembre.

La plaine de la Bekaa et spécialement le bassin versant supérieur 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 °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 [64][63].

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

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

D'après la **Figure 8**, on remarque que la température des eaux de surface est en évolution parallèle à celle de l'air 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.

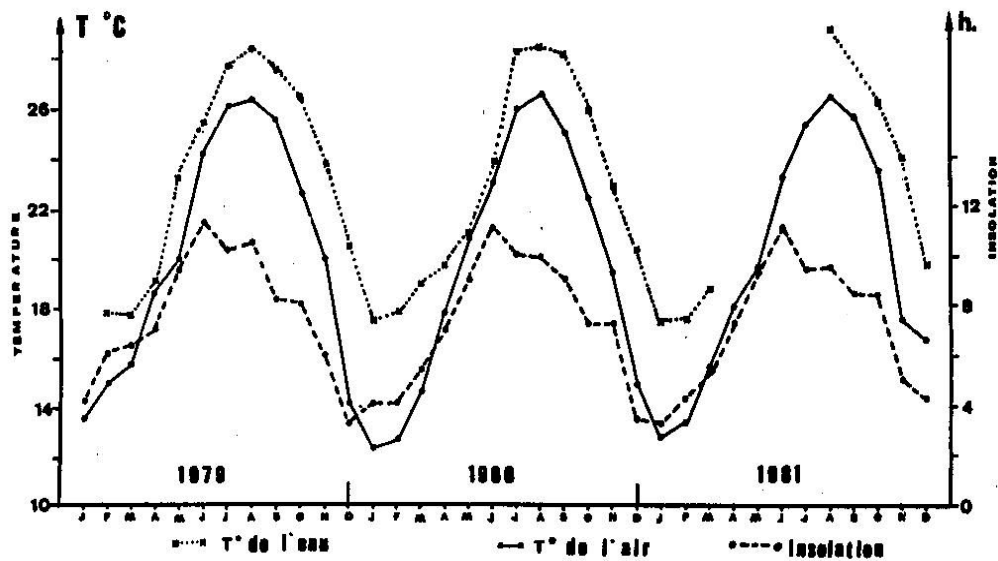


Figure 8. Moyenne des températures de l'eau de surface en relation avec celle de l'air et de l'intensité de l'insolation [64]

1.5.2. Évolution de la température des eaux superficielles

La **Figure 9** indique les fluctuations verticales et temporelles de la température des eaux selon [64][64]. L'hiver est caractérisé par une homothermie verticale. La température est de 17 °C jusqu'à 100 m de profondeur. Cette période d'homogénéité prolonge jusqu'à la fin du mois d'avril, malgré un léger réchauffement superficiel en mars. Au début du mai, la température atteint 20 °C et traduit l'installation de la thermocline saisonnière. Il faut plus de 3 mois pour que le bas de la thermocline atteigne sa profondeur maximum, c'est à dire 60 à 70m. A partir de fin août, le refroidissement est remarqué sur toute la colonne d'eau. La température de l'ensemble de la couche d'eau de surface est alors inférieure à 20 °C en décembre.

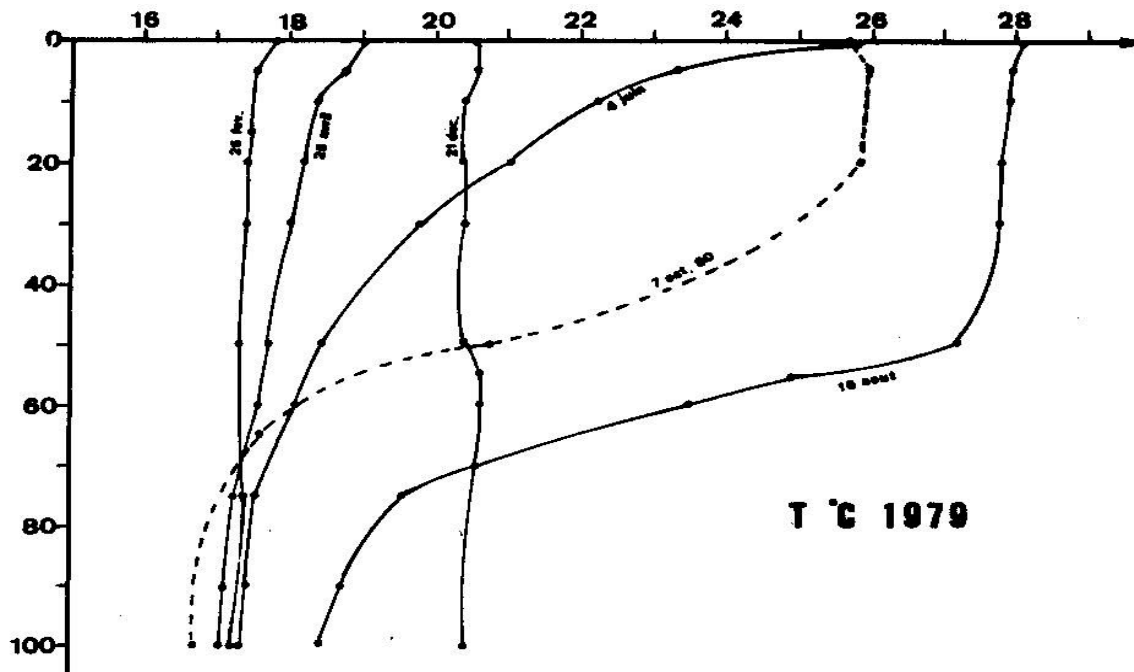


Figure 9. Évolution de la température par rapport à la profondeur suivant la saison

1.6. Régime des précipitations

Le service météorologique libanais est situé dans 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 était détruite 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.

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 400mm, à Houache El Oumara elle est estimée à 600mm, et enfin au Qaraaoun elle dépasse les 800mm (**Figure 10**).

D'une année à une autre la quantité de pluie peut varier fortement (**Figure 11**). Ces précipitations sont inégalement distribuées suivant les mois de l'année, à savoir que 90% des pluies tombent entre novembre et avril. 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.

La **Figure 10** montre que la moyenne de précipitation de 2001 jusqu'à 2011 est environ 800 mm, donc la partie supérieure (1736km²) qui couvre 80% de la superficie totale de Litani reçoit un volume total de :

$$1736 \times 10^6 \times 800/1000 = 1338.810^6 \text{ m}^3/\text{an}$$

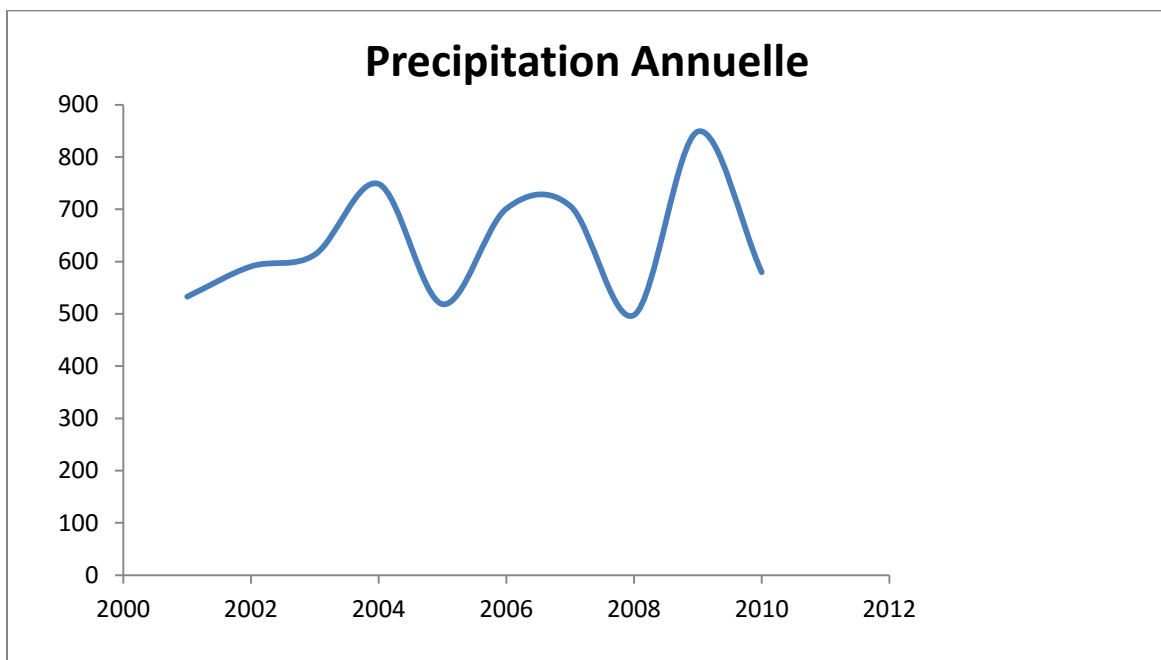


Figure 10. Variation de la précipitation annuelle de 2001-2011.

Les vents sont de directions et de vitesses différentes dans le bassin suites aux saisons. Toutefois, la direction dominante de ces vents est principalement vers l'ouest [65][65].

Dans la plaine de la Bekaa, l'humidité varie entre 35 et 75%. Dans la Bekaa l'humidité maximale est de 75% (décembre-janvier), et elle est minimale (35%) en juillet. L'évapotranspiration est maximale en juillet (182 mm) et minimale en décembre et janvier (22 mm). L'évapotranspiration réelle représente environ 50% de la quantité des précipitations qui tombent sur la Bekaa. Dans [66], Davis et De Wiest considèrent l'évapotranspiration comme la moitié de la quantité de précipitations.

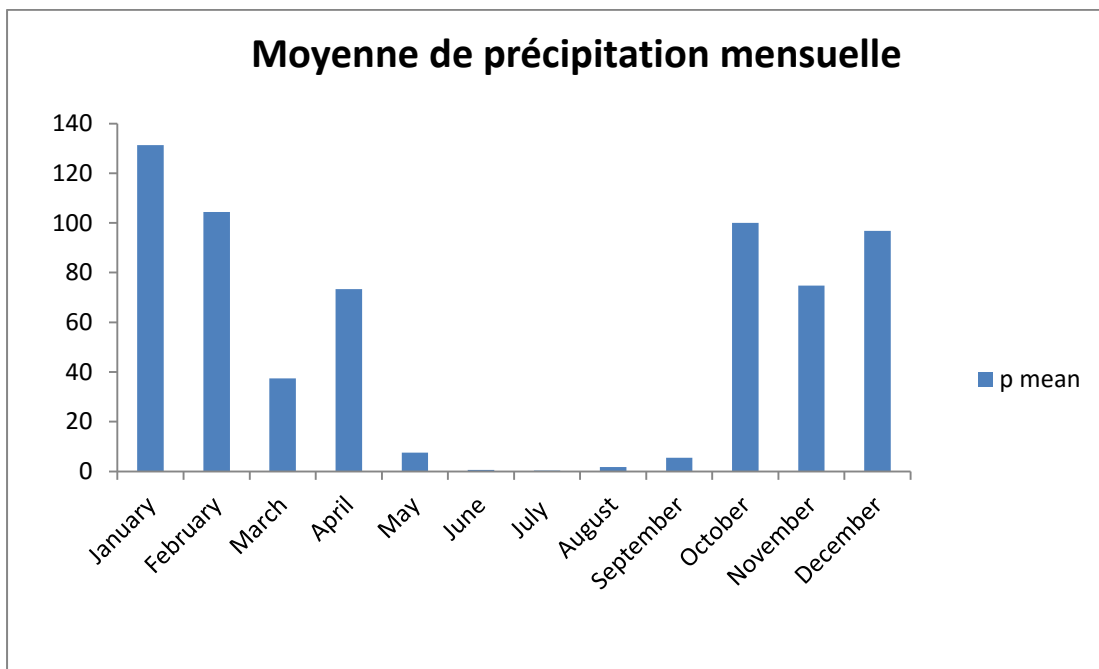


Figure 11. Moyenne mensuelle de précipitation dans la partie supérieure de Litani

1.7. 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 des sources provenant des chaînes de montagnes environnantes. Notamment dans les régions de la Bekaa une quantité considérable de neige est accumulée chaque année sur ces sommets des montagnes, a conservé pendant plusieurs mois, avec une chute de neige qui dépasse 60 jours par an. La plupart de cette neige apparaît sur des altitudes supérieures à 1000m. Les images satellites traitées MODIS, révèlent que la couverture moyenne répartition de la neige, qui tombent sur les chaînes de montagnes dans le

bassin du fleuve Litani, est d'environ 550km² (~ 25% de la superficie du bassin versant du Litani).

Selon les enregistrements climatiques [65], l'épaisseur moyenne de 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. La profondeur moyenne (m) x couvertures moyenne (km) x de l'eau / neige rapport =

$$0,75 \text{ (m)} \times 550 \text{ (m}^2\text{)} \times 0,79 = 325 \text{ millions de m}^3$$

1.8. Les eaux souterraines

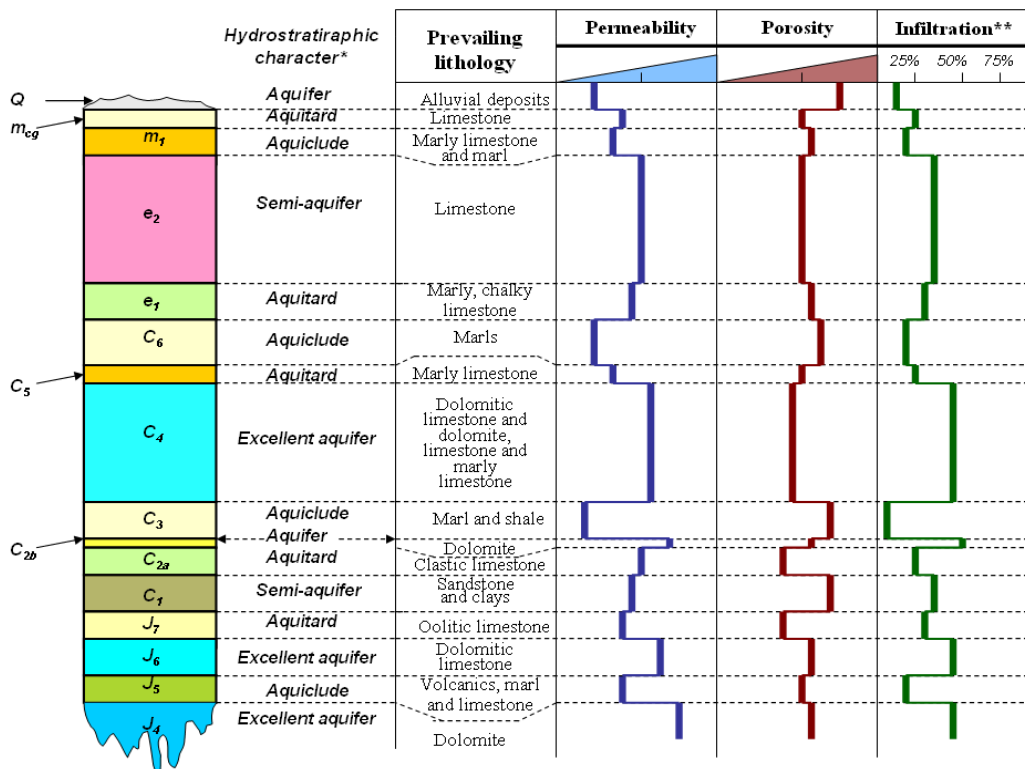
Les eaux souterraines dans le bassin du fleuve Litani à moins d'attention que celle des eaux de surface, à l'exception de la nappe superficielle des dépôts quaternaires. Cela peut être dû aux facteurs suivants :

- 1) Le nombre élevé des affluents de la rivière qui atteignent la plupart des endroits où les besoins humains en eau est nécessaire.
- 2) La plupart des puits sont privés, qui n'ont pas d'études professionnelles ou d'enregistrements et n'ont aucun contrôle du gouvernement.

Par conséquent, aucun nombre déterminé de puits forés est connu dans le bassin du fleuve Litani, mais certainement elle dépasse 5000 dans la Bekaa et 4000 sur la côte. 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 enquête 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 différente, contexte géologique et la superficie. Principalement, les roches carbonatées (c.-à-d. calcaire et de dolomie) sont dominants et est intervenu auprès sableux, argileux des formations rocheuses et volcaniques (**Figure 12**). Chacune de ces formations est propriétaire de caractère spécifique hydrostratigraphique en fonction de leur

lithologie et la structure. Cependant, seulement trois d'entre eux peuvent être considérés comme des formations aquifères excellentes et accessibles. Ce sont les Kimmeridjien (J6), Cénomaniens (C4) formations rocheuses et les dépôts quaternaires, dont les deux premiers sont principalement composés de massifs, lits épais, très fissurés, articulés et de calcaire bien karstifiés et calcaire dolomitique, inter stratifiés avec des minces 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 12. Section Hydro stratigraphique du bassin de la rivière de Litani [58]

Même si le Bajocien (J4) la formation et de la haute Aptain (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 (<50m) avec quelques expositions ouvertes.

La majorité de la fort potentiel aquifère propriété J4 et C4 est dû au système de porosité secondaire et ils comprennent fracture, qui se traduit par un degré élevé de perméabilité et de stockage [58]. En outre, de nombreux aquifères perchés existent localement avec un rendement limité d'eau souterraine. Les formations rocheuses restants sont soit des aquicludes (ne supportent pas les eaux souterraines) ou aquitards (eaux souterraines roulement dans une certaine mesure seulement). Certains autres formations sont des «semi-aquifères» parce qu'ils possèdent la propriété aquifère, mais limitées dans leur volume en raison d'ouvrir l'exposition (par exemple, C2b), ou d'intervenir avec la lithologie compacté (C1).

La superposition de ces roches fracturées et karstifiée à des lithologies imperméables (par ex marne et d'argile) les rend appropriés pour le stockage des eaux souterraines. 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 données sur le niveau des eaux souterraines dépend de celles recueillies à partir des puits forés dans les trois principaux aquifères du Quaternaire, à savoir, Cénomaniens et Kimméridgien. Un ramassis de niveau des eaux souterraines est indiqué dans la zone d'étude comme un reflet de la diversité de la perméabilité et de la porosité dans les successions de roches sus-jacentes. Les niveaux des eaux les plus remarquables (nappe phréatique) sont attribués aux deux principaux aquifères (J4 et C4). Néanmoins, chacun d'eux à ses propres niveaux de la nappe phréatique, les deux niveaux changent d'une région à l'autre.

1.9. Affluents et Débit

Différents affluent sont distribués tout le long de la partie supérieure de Litani (**Tableau 5**) avec une variation annuelle moyenne de 3.08 à 44.08 (m^3/sec). Toutefois, des mesures de débit de l'eau le long du fleuve Litani montrent de grandes fluctuations dans le temps, avec un écart d'environ 2 m^3/sec est enregistrée [67]. Ceci est attribué à la variation de température qui touche la neige par la fonte.

Tableau 5. 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

La **Figure 13** montre que Le débit des rivières augmente considérablement durant la saison des pluies et la fonte des neiges et ruisselle avec un débit minimal et même négligeable durant la saison sèche entre septembre et octobre.

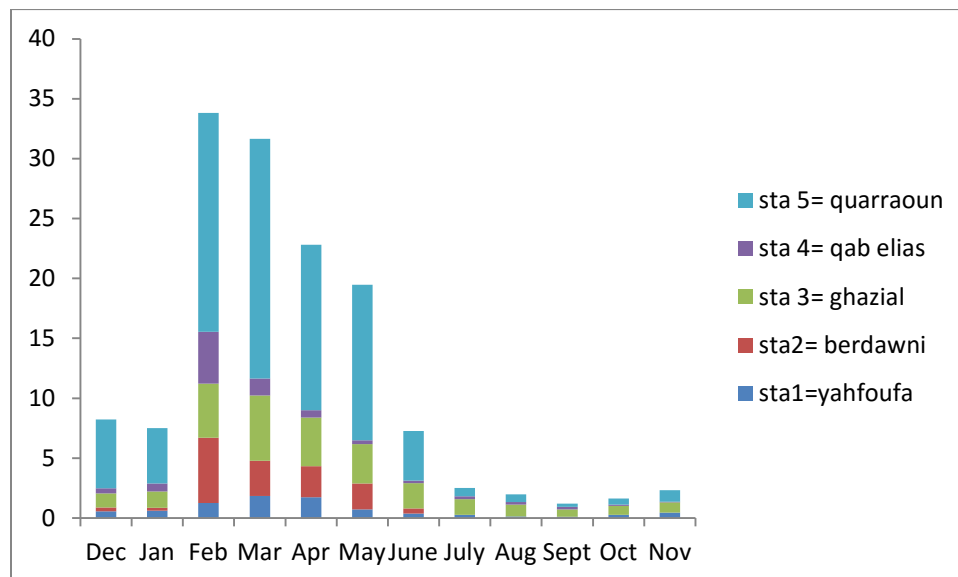


Figure 13. Variation mensuelle des débits dans différentes stations

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

L'observation de la **Figure 14** montre une diminution importante de débit durant ces derniers 10 ans.

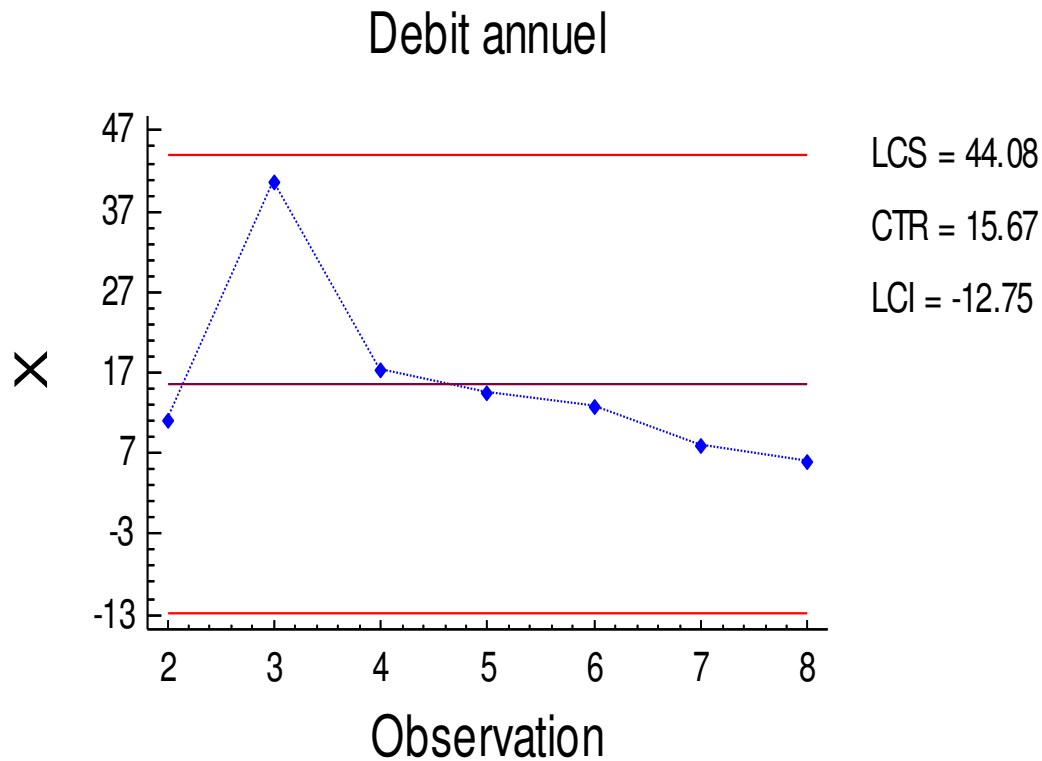


Figure 14. Variation du débit de la station Berdawni

Une relation importante existe entre le débit et la précipitation, durant ces derniers ans en remarque une chute importante des quantités de précipitation de 841.6 à 366.4 tandis qu'on a une stabilité dans les valeurs des débits (**Figure 15**).

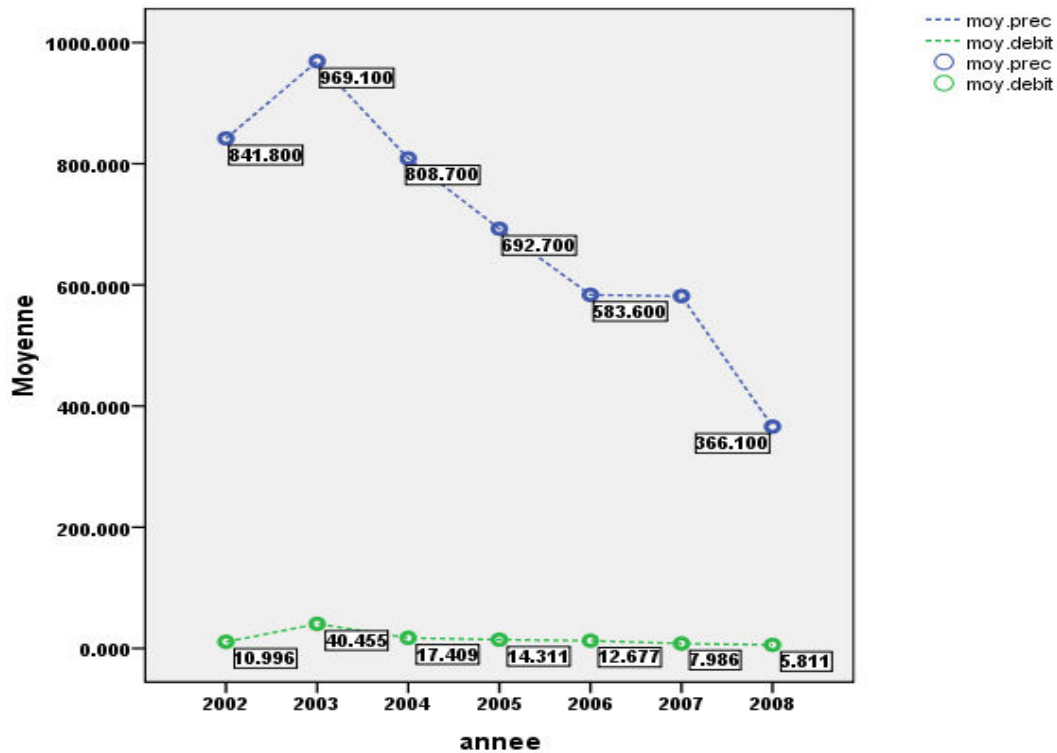


Figure 15. Relation entre le débit et la précipitation dans la station de Berdawni

D'après les calculs réalisés durant ce travail, il était trouvé qu'au niveau de la Bekaa :

- **Les précipitations nettes** = 2.6 milliards m^3/an
- **L'évapotranspiration potentielle** = 7.6 milliards m^3/an
- **Le volume d'eaux superficielles écoulé** = 1.2 milliards m^3/an .

Au niveau de la Bekaa, les suivis hydrauliques de **MRHEL** ont donné les résultats suivants :

- **Pluie brute (P_b)** : 2800 M.m³/an
- **Évapotranspiration (ET)** : 1400 M.m³/an (50% de P_b)

- **Pluie nette (Pn) :** 1400 M.m³/an (100 %)
- **Ruissellement :** 940 M.m³/an (67% de Pn)
- **Infiltration = Q + □S :** 460 M.m³/an (33% de Pn)
- **Q = exploitation par des forages :** 102 M.m³/an (8% de Pn)
- **□S = Eau réservée :** 358 M.m³/an (25% de Pn) (14 M.m³/an = eau réservée non exploitable ; 344 M.m³/an = eau réservée exploitable ou disponible)

Tableau 6. Bilan hydraulique au niveau du bassin versant du Litani et celui de l'Oronte (d'après les données du Ministère de Ressources Hydrauliques et de l'Energie Libanais) (MRHEL)

	Litani	Oronte
Superficie (Km²)	2000	1600
Pluie brute (mm/an)	800	750
Evapotranspiration (mm/an)	400	375
Pluie nette (mm/an)	400	375
Ruissellement (mm/an)	200	335
Pompage (forages) (mm/an)	20	50
Recharge (excédent) (mm/an)	180	-10

1.10. Caractéristiques des sols

Les caractéristiques de sols dans le bassin supérieur du Litani impliquent le type de sol non calcaire avec une teneur pauvre en matière organique. Dans le lit de la rivière, les sols sont humides en tout ou partie du profil des eaux souterraines en raison de la stagnation et les eaux de crue des rivières ou des marées. 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 [68]. Ces sols sont caractérisés par une texture moyenne et ont une bonne stabilité structurelle, 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. La carte des sols est représentée dans la **Figure 16**.

1.11. Exploitation du sol de la région

L'exploitation du sol dans le bassin versant en particulier au niveau du bassin supérieur du Litani (**Tableau 7** et **Figure 16**) exerce une pression remarquable qui affecte les besoins d'approvisionnement en eau, la qualité de l'eau et les écosystèmes de région. En raison de ses caractéristiques topographiques et des sols fertiles, ce secteur présente un grand potentiel agricole qui en raison de la mauvaise gestion de l'eau rend l'exploitation actuelle des sols fertiles largement inférieurs au potentiel de la région.

Tableau 7. Exploitation du sol au niveau du bassin supérieur du Litani.

Catégories	Terrains utilisés (%)
Terrains vagues	12.7
Fermes	0.1
Foret	2.2
Arbre fruitiers	6.3
Industries/ Commerce	0.06

Terrain marécageux	1.1
Olive	0.5
Champs d'agriculture	24
Parcs et jardins	9.5
Agricultures protégés	0.06
Carrières et sites de constructions	0.55
Prairies	37
Surface urbains	1.5
Vignerons	4.09

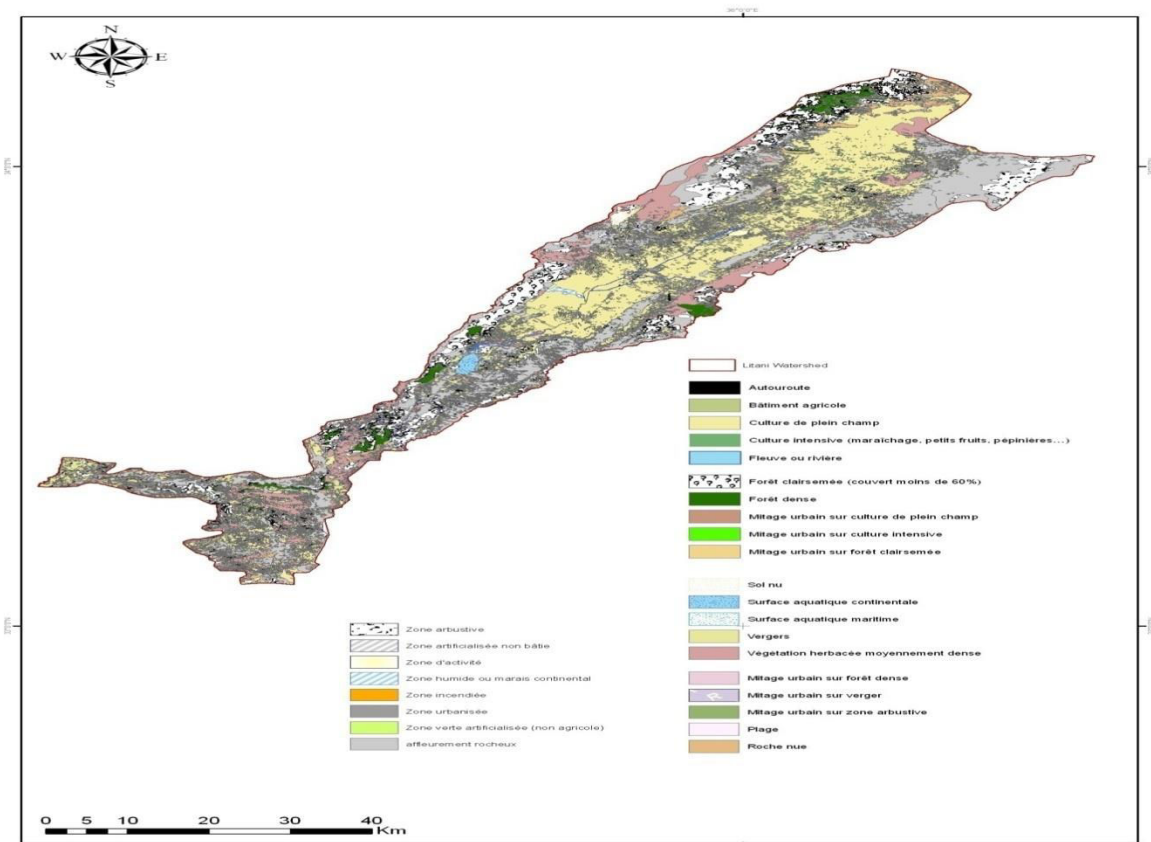


Figure 16. Carte du sol du bassin de la rivière de Litani [69]

II. Cadre géologique et géographique

II.1. Géologie du fleuve Litani

[70] 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 Butler et al. [71] 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 [70] 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.2. Cadre géographique 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 17**). 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 [72]. 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 Békaa 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.

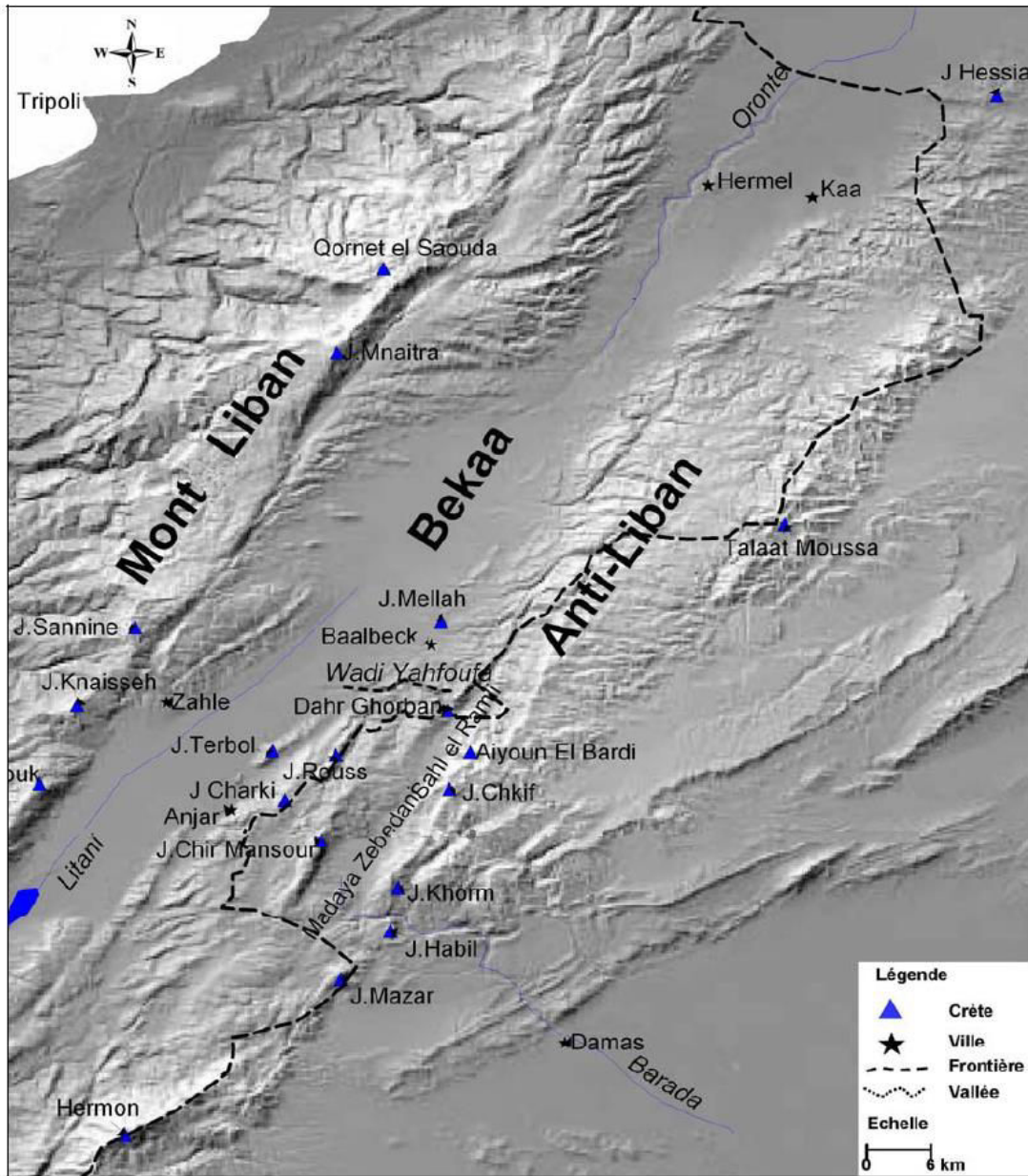


Figure 17. Modèle numérique de terrain Liban présentant tous les lieux cités [72]

II.3. 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 [70].

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 cénomaniennne (**Figure 18**). 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.

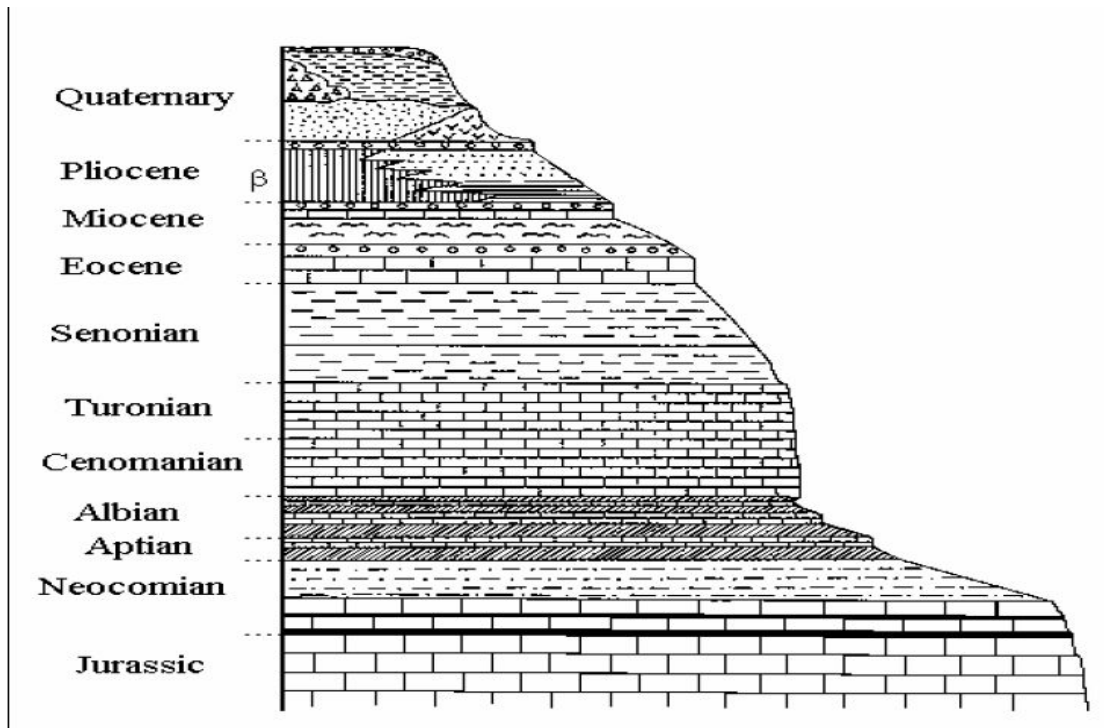


Figure 18. Log stratigraphique [73][73]

II.3.1. 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 ; 15m
- **Oxfordien** : marno-calcaires, 45m
- **Lusitanien** : marnes argileuses passant à du calcaire blanc, 70m
 - a) Marne argileuse grise avec concrétions d'hématite (30m)
 - b) Calcaire blanc, en bancs de 20cm- 25 cm.
- **Kimméridgien – Tectonique - Portlandien** : calcaire dur, récifal (55m) :
 - a) Calcaire massif, récifal (15m)
 - b) Calcaire brun, marneux, parfois oolithiques (40m)

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.3.2. Crétacé

Les roches du Crétacé comprennent une ceinture de la succession de roche qui est parallèle à la délimitation de faute 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 :

- a) **Crétacé inférieur** : le grès de base + l'Aptien
- b) **Crétacé moyen** : l'Albien + le Cénomaniens + le Turonien
- c) **Crétacé supérieure** : le Sénonien

Crétacé inférieur :

- Néocomien-Barrémien (C1, épaisseur Variable) : grès quartzitique et calcaires avec des intercalations de siltstone, argiles ligniteuses, calcaires interstratifiés 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, 250m) : 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 lits, joints, stylolitique, partiellement karstifiée calcaire et calcaire dolomitique.

Crétacé Moyenne :

- Albien (C3, 200 m) : minces lits, marly de calcaire et de schiste, nivellement vers le haut en calcaire moyennement épaisse-lités, inter-stratifié avec des marnes.
- Cénomaniens (C4 > 700 m) : massif de minces lits, très fracturé, joints et bien karstifiée calcaire dolomitique et calcaire, avec quelques minces lits de calcaire marneux (**Figure 19**).

Crétacé supérieur :

- Turonien (C5, 200 m) : moyennement épaisse à mince calcaires lités, marly, avec nodules de chert (**Figure 20**).
- Sénonien (C6, 400 m) : marnes et calcaires marneux, changeant de massifs, joints, fracturées à molle et friable dans certaines localités.



Figure 19. Le Cénomaniens au voisinage de la source d'Anjar

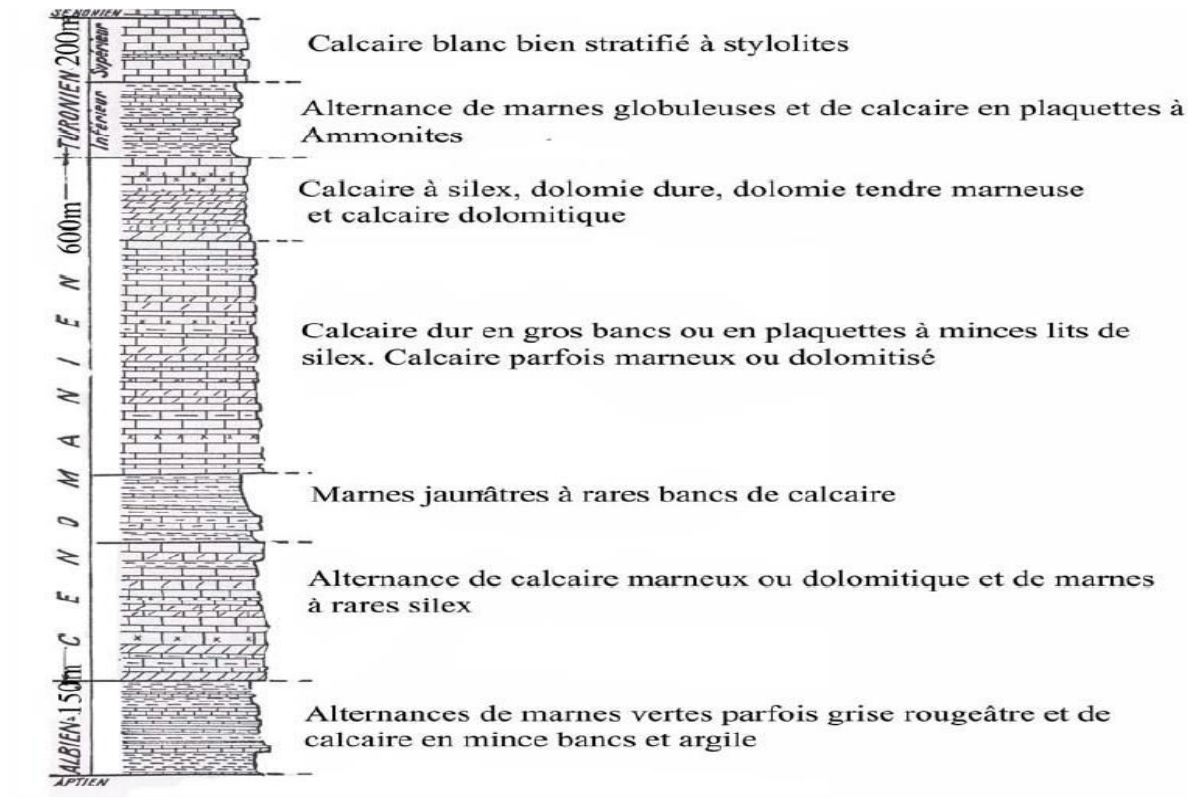


Figure 20. Log stratigraphique du Cénomaniens-turonien sur le flanc ouest de l'Anti-liban [143]

Tertiaire :

Roches du tertiaire sont surtout limitées dans la zone d'étude. Qu'elles étendent également parallèle à la faille de Yammouneh ainsi qu'au Crétacé roches.

II.3.3. L'Éocène

-L'Yprésien (e1370m) : modérément épais calcaires lités de marly, crayeux et marneux (**Figure 21**).

-Lutétien (e2, 800m) : moyennement épaisse de minces lits lits, très fracturées et articulées, partiellement karstifiées de calcaire nummulitique avec nodules de chert, interstratifiés avec des calcaires marneux.

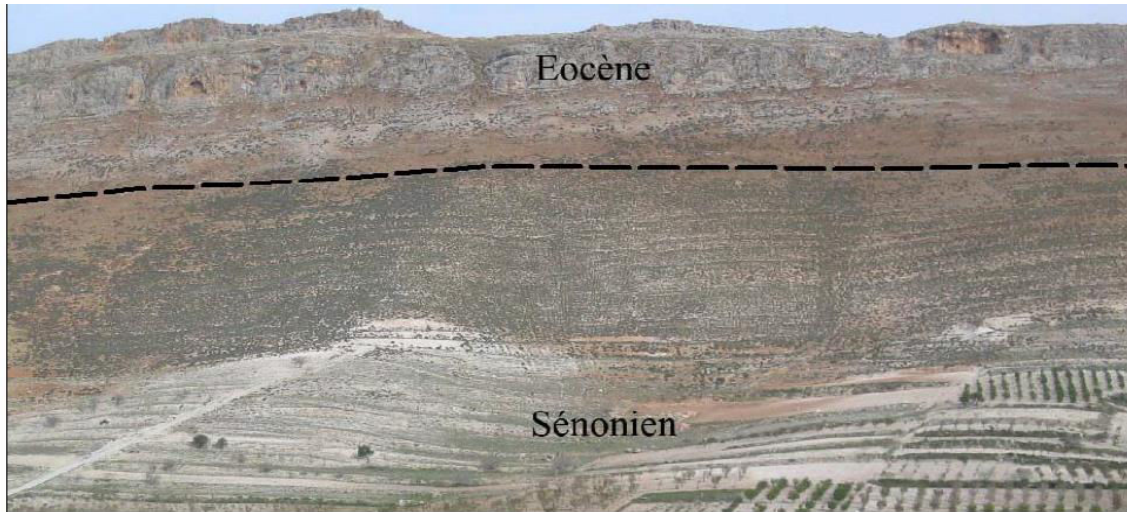


Figure 21. Contact de l'Eocène sur le Sénonien dans le Jabal Terbol à nord d'Anjar

II.3.4. Miocène

-Burdigalien (m1, 100m) : continentales, lacustres dépôts de calcaire friable, marly et de marnes, avec des marnes silteuses dans de nombreux cas.

-Vindobanian (mcg, 350m) : calcaire conglomératiques épais et calcaire clastique.

II.3.5. Pliocène

500 à 600 m de conglomérats surmontant, à Zahleh (Bekaa centrale), 800- 900m de marnes et à fins de lignite, 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.4. Le Quaternaire

La plaine de la Bekaa semble être le résultat de l'alluvionnement quaternaire. L'épaisseur de ses dépôts reste imprécise [70][70].

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.5. La morphologie

La **Figure 19** prise de la colline de Ain El Bayda montre la dépression plio-quadernaire entre les collines éocènes et le massif cénomarien. Le premier trait remarquable du paysage dans le secteur d'Anjar est l'absence des collines éocènes en face des sources. De plus, le paysage montre un massif dénudé et presque privé de formes épikarstiques importantes (lapiaz, grottes, *etc.*). Ce massif est entaillé par des ravins au pied desquels se trouvent des cônes de déjection importants. Donc, le flanc ouest de l'Anti-Liban montre un paysage particulier qui témoigne d'une phase d'érosion superficielle, qui s'oppose à l'existence d'un karst développé en profondeur. L'examen des cônes de déjection, des formes karstiques ainsi que l'épikarst sont des éléments qui conduisent à proposer un schéma de l'évolution régionale du flanc ouest de l'Anti-Liban.

II.6. Structure géologique et tectonique

II.6.1. Faille :

Les travaux de Butler et al. [71] ont 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, orientées 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-aparts 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 [72] ont permis la datation de la faille et son mouvement horizontal. Cette faille a commencé à fonctionner autour de 12Ma comme la frontière de la plaque Arabie avec le morceau oriental de la plaque africaine. Le résultat de son fonctionnement est un déplacement de 50km de la Bekaa vers le nord. Actuellement, des évidences laissent penser que la faille a fonctionné au cours des derniers milliers d'années [74].

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 2000m 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.6.2. Plis :

Les deux chaînes du Mont-Liban et 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 dominants, 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.

Fracture des systèmes

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. La fracturation est censée résulter les contraintes différentielles dans les composantes verticales et horizontales dans les contraintes de cisaillement qui s'ensuit [75]. 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. Donc, deux grands types de fractures sont reconnus dans le domaine d'étude :

- a) **Fissures** : ils représentent des fractures dans les roches caractérisées par la relatives petites distances (espacement c'est-à-dire généralement avec moins de 1 mètre), slicken-côtés irréguliers, accompagné dense espacement (c.-à-d. habituellement un ensemble de plans multiples) avec des déplacements et semblent relativement hard rock types. Bien que ces systèmes sont trouvent dans toutes les formations exposées, qu'ils soient mieux développés parmi les suivants : J4, J6, C2b et C4.
- b) **Joints** : un autre type de fractures existe et comprend plus ou moins les mêmes caractéristiques de fissures, mais apparaissent généralement avec négligeable / ou sans déplacement. Ils se retrouvent comme des feuilles de plusieurs jeux. Joints dans la zone d'étude sont observées dans la plupart des formations rocheuses, même dans ceux de type mou, comme la C5. Comme un point de vue, l'espacement entre les avions des joints dans les roches dures se trouve à être plus grands que ceux dans les types de roches tendres. L'espacement moyen est de 25cm et 10cm pour les roches dures et douces, respectivement.

II.6.3. Système karstique :

Il est défini par Mangin dans [76] 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 unnaire. 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 [77].

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 deux types sont trouvent à être dominante principalement au sommet des chaînes de montagnes où il existe des formations rocheuses du Jurassique et Cénomaniens. Cependant, les dolines sont plus énormes entre les formations de roche du Cénomaniens.

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 et de partagent dans la création de nombreuses sources karstiques, comme sources d'Anjar, Yammouneh, Berdaouni, Khryzat. Les 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.

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

I. Description des sites

Le Litani s'écoule vers le sud parallèlement à la chaîne du Mont-Liban. Elle dévie à l'ouest et prend la direction sud-ouest pour se jeter dans la mer méditerranée, 7km au nord de Tyr (Liban sud). Le lac Qaraoun se divise en deux bassins : supérieur et inférieur [56] .

L'échantillonnage s'est déroulé durant la saison sèche de l'année 2014 (mois d'Octobre) quand une dilution minimale des polluants par l'eau existe.

Dans notre étude, nous avons choisi des sites qui appartiennent aux bassins supérieur et inférieur du Litani. Dans le bassin supérieur, les sites choisis sont : Bednayel, Deir Zanoun et Zahlé. Alors que dans le bassin inférieur, les sites choisis sont : Khardali, Kakaeyat Al Jiser, Tair Felsay et Jiser Al Qasmieh (**Tableau 8 et Figure 65-Annexe**).

Tableau 8. Les coordonnées et les descriptions des sites.

Sites	Latitude	Longitude	Altitude	Type d'activités à proximité
Bednayel	36°01'40	33°53 '31	925 m	Restaurant, ferme des vaches et des poulets, blé [16].
Deir Zanoun	35°38'55	33°46'40	890 m	Station d'essence, route d'intensité tarifs, banque Byblos, route Damascus-Liban, vaste parking [16].
Zahlé	33°50'48	35°54'07	963 m	Zone industriel [6].
Khardali	33°20'34	33°32'34	257 m	Agriculture et zone touristique [4].
Kakaeyat Al Jiser	33°18'31	35°26'18	159 m	Agriculture et zone touristique[4].
Tair Felsay	33°19'10	35°20'27	172 m	Zone touristique[4].
Jiser Al Qasmieh	33°20'22	35°15'04	3 m	Zone urbain, canal d'irrigation et zonesagricoles[4].

1.1. Site 1 : «Bednayel»

Située à presque 1000 m d'altitude et loin de 15km de sa source, cette zone se trouve dans le village Bednayel à Baalbek avec une population de presque 6500 habitants. Bednayel est caractérisée par la présence de plusieurs industries et entreprises (surtout industries de productions alimentaires), des fermes, en plus des terrains d'agriculture. Toutes les régions jettent les eaux usées dans cette zone [16]. Lors de l'échantillonnage, la couleur de l'eau était brunâtre, son odeur était mauvaise et son débit était faible (**Figure 22**).



Figure 22. Site 1 «Bednayel».

1.2. Site 2 : «Deir Zanoun»

Ce site se trouve à Baalbek à cinquantaines de km loin de la source Ollaik. En plus de sa proximité de l'autoroute Damascus-Liban, il est caractérisé par des activités d'agriculture et industrielles importantes [16]. Lors de l'échantillonnage, on a remarqué que le débit de l'eau est faible, et que l'eau est trouble ayant une couleur brunâtre et une odeur désagréable (**Figure 23**).



Figure 23. Site 2 «Deir Zanoun».

1.3. Site 3 : « Zahlé »

Zahlé avec une population de 70 000 habitants est la plus grande ville de la Bekaa. Ce site est caractérisé par une forte pollution de l'eau où on peut trouver dans la rivière des pneus usés et des déchets domestiques et industriels en grande quantité [16], donnant à de l'eau une couleur brune et une odeur désagréable. De même, le débit d'eau est faible (**Figure 24**).



Figure 24. Site 3 «Zahlé».

1.4. Site 4 : « Khardali »

Il se trouve à 257m d'altitude avec une population de plus de 150 000 habitants. La rivière Khardali est caractérisée par des activités touristiques à côté (les gens viennent pour s'y baigner), en plus de sa proximité de divers terrains d'agricoles [4]. Le débit de l'eau au site d'échantillonnage est fort (**Figure 25**).



Figure 25. Site 4 «Khardali».

1.5. Site 5 : « Kakaeyat Al Jiser »

Ce site est situé à 160 m d'altitude sur une surface de 200 Km², et ayant une population de plus de 3500 habitants. Cette région choisie est caractérisée par des activités touristiques. Comme la plupart des rivières au sud du Liban, elle est proche des terrains d'agricoles et par suite, les activités d'agriculture sont importantes au bord [4]. Le débit de l'eau est moyen (**Figure 26**).



Figure 26. Site 5«Kakaeyat Al Jiser».

1.6. Site 6 : «Tair Felsay»

C'est une petite zone (5km²) avec une population de 15 000 habitants. Elle est située à côté des fermes et des terrains cultivés par le blé et les agrumes. Il est important de noter que tous les villages voisins jettent leurs eaux usées dans cette zone [4]. Le débit de l'eau est faible dans ce site (Figure 27).



Figure 27. Site 6 «Tair Felsay».

1.7. Site 7 : «Jiser Al Qasmieh»

Cette zone est au bord de la rivière Litani. On trouve à côté d'importants terrains de cultivation des bananes et des agrumes. Il est considéré comme le collecteur de toutes sortes de pollution parce qu'il est le dernier site avant le déversement dans la mer [4]. Le débit de l'eau est moyen et elle est un peu trouble (**Figure 28**).



Figure 28. Site 7 «Jiser Al Qasmieh».

II. Echantillonnage

Les échantillons ont été prélevés du bassin inférieur le 3 juin 2015, et du bassin supérieur le 5 juin 2015.

II.1. Echantillonnage de l'eau

De chaque site d'étude, des échantillons d'eau ont été prélevés afin d'évaluer les paramètres physico-chimiques qui permettent de préciser l'état de pollution présente. Trois bouteilles d'eau (2000 ml) ont été remplies, après être rincées par l'eau de la rivière. Les échantillons ont été ensuite conservés à 4°C dans une chambre froide à l'abri de la lumière.

II.2. Echantillonnage des sédiments

Les sédiments sont prélevés à une courte distance de la rivière à partir du fond de la rivière. Ils ont été conservés dans des boîtes en plastique. Ensuite, les sédiments ont été laissés pour se sécher pendant quelques jours, avant d'être stockés à température ambiante, à l'abri de la lumière.

III. Mesure des paramètres physico-chimiques

Des mesures in-situ ont été effectuées chaque fois que nécessaire, notamment par le biais des cartes et des images satellite et les paramètres physico-chimiques (pH, Eh, température, TDS\EC, N\PK, TAC, CITD, O2 dissous).

Analyse de l'eau :

Plusieurs techniques seront utilisées :

- 1) Spectrométrie d'absorption atomique
- 2) Chromatographie ionique(CI)
- 3) Photomètre à flamme

Caractérisation et analyse du sédiment :

Plusieurs techniques et équipements seront utilisés, on cite entre autres :

- 1) Spectrométrie d'absorption atomique
- 2) Zétamétrie
- 3) Granulométrie
- 4) Infra-rouge
- 5) DRX
- 6) Mesure de surface spécifique BET
- 7) Techniques microscopiques MEB, MET

Le tableau suivant (**Tableau 9**) résume tous les paramètres mesurés et leurs méthodes d'analyses utilisées.

Tableau 9. Description des paramètres mesurés, de leurs abréviations, de leurs unités de mesure et de leurs méthodes d'analyses.

Paramètre	Abréviation	unité	Méthode d'analyse
Température	T	°C	Électrode
pH	pH	pH	Électrode
Conductivité	EC	μS/cm	Électrode
TDS	TDS	ppm	Électrode
Sodium	Na ⁺	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Potassium	K ⁺	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Chlorure	Cl ⁻	mg/L	Chromatographie ionique
Nitrite	NO ₂ ⁻	mg/L	Chromatographie ionique
Nitrate	NO ₃ ⁻	mg/L	Chromatographie ionique
Sulfate	SO ₄ ²⁻	mg/L	Chromatographie ionique
Phosphate	PO ₄ ³⁻	mg/L	Chromatographie ionique
Calcium	Ca ²⁺	mg/L	Spectrométrie d'Absorption Atomique
Magnésium	Mg ²⁺	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Cuivre	Cu	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Fer	Fe	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Plomb	Pb	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Zinc	Zn	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Manganèse	Mn	mg/L	Spectromètre ICP-OES
Chrome	Cr	mg/L	Spectromètre ICP-OES

III.1. Paramètres physico-chimiques de l'eau

La température (T), le pH, l'électro conductivité (EC) et les matières totales dissoutes (TDS) ont été mesurées directement lors de l'échantillonnage à l'aide d'une électrode ExStik II pH/Conductivity Meter.

III.2. Mesure des anions majeurs par chromatographie ionique

La mesure des anions NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-} a été réalisée à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réactions et Génie de Procédés) par la technique de chromatographie ionique avec un appareil DIONEX IC3-3000.

III.2.1. Principe de la chromatographie ionique :

C'est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Les différents éléments constituant de l'appareil sont : un réservoir d'éluant, une pompe à piston pour injecter l'éluant, une vanne d'injection d'un volume précis d'échantillon, une colonne de séparation, un suppresseur et finalement un détecteur. Suite à l'injection de l'échantillon, un éluant est passé dans la colonne qui permet de séparer les divers ions (cations et anions) selon leur temps de rétention. Ces ions sont enfin détectés par le détecteur qui permet la qualification et la quantification de chaque ion [79].

III.2.2. Préparation des échantillons :

Les échantillons d'eau destinés à la mesure des anions majeurs sont filtrés à l'aide d'une seringue (avec des filtres de porosité de $0.45\mu\text{m}$).

III.3. Mesure des cations et des métaux par Spectromètre ICP-OES

La mesure des cations et des métaux suivants : Na, K, Mg, Cu, Fe, Cr, Mn, Zn et Pb a été réalisée à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réaction et Génie de Procédés) par un spectromètre ICP-OES (pour *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer*) avec un appareil *Thermo Scientific ICAP*.

III.3.1. Principe :

Les échantillons injectés dans l'appareil sont convertis en aérosol et dirigés vers le canal central du plasma où la température peut atteindre 10000K , ce qui provoque la vaporisation rapide de l'aérosol. Les éléments sont ensuite libérés sous forme d'atomes gazeux libres.

Ces derniers subissent une excitation par collision au sein du plasma, ce qui leur confère une énergie supplémentaire, les permettant de passer à un état excité. Les formes excitées (atomes et

ions) peuvent retourner à l'état fondamental en libérant l'énergie sous forme de photons. Les longueurs d'onde de photons sont caractéristiques de l'élément duquel elles proviennent, alors que le nombre total de photons caractéristiques d'un élément est proportionnel à la concentration de l'élément dans l'échantillon [80].

III.3.2. Préparation des échantillons :

Les échantillons liquides peuvent être injectés directement dans l'appareil. Tandis que les échantillons solides nécessitent une extraction ou une digestion acide préalable.

Pour chaque échantillon d'eau, un volume de 9.5ml est filtré par une seringue (ayant un filtre de 0.45 μ m de porosité) ensuite il est acidifié jusqu'à 5% par l'acide nitrique (65%). Pour les sédiments, une masse de 0,5g est mélangé avec 5ml d'acide nitrique (65%), suivi d'une digestion par un système de digestion microonde pendant une heure avec un appareil MILESTONE UltraWave SRC. À partir de ces solutions de sédiments digérés, des solutions diluées 100 fois sont préparées et acidifiées jusqu'à 5% par l'acide nitrique (65%). Enfin à partir de ces dernières solutions, 5ml de volume sont filtrés par une seringue (ayant un filtre de 0.45 μ m de porosité) et utilisés pour les analyses.

III.4. Mesure du Calcium par Spectrométrie d'Absorption Atomique

La mesure de la concentration du calcium dans l'eau et les sédiments a été réalisée à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réaction et Génie de Procédés) par un spectromètre d'absorption atomique avec un appareil Thermo Electron Corporation ASX-520.

III.4.1. Principe :

Cette technique implique que l'élément à doser devrait être à l'état d'atomes libres. Pour cette raison, l'échantillon est porté à une température élevée (entre 2000 et 3000°C), ce qui permet de libérer les atomes de l'élément analysé de toutes sortes de combinaisons chimiques. Elle se base sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Cette dernière varie lors des transitions électroniques qui sont dues à l'absorption de photons. Les photons absorbés sont caractéristiques des éléments absorbants, et leurs quantités sont proportionnelles au nombre d'atomes d'élément absorbant [81].

III.4.2. Préparation des échantillons :

Dans cette partie, toutes les dilutions sont faites par une eau acidifiée jusqu'à 5% par l'acide nitrique (65%). À partir de chaque échantillon d'eau, un volume de 9.5ml est filtré par une seringue (ayant un filtre de 0.45µm de porosité). Il est ensuite acidifié par l'acide nitrique (65%) jusqu'à 5%. À partir de chacune de ces solutions, un volume de 2.5ml est dilué deux fois. À noter qu'en raison de sa forte teneur en calcium, l'eau de Bednayel a été diluée une deuxième fois supplémentaire.

Pour les sédiments, de chaque échantillon de sédiment digéré (déjà préparé lors de la réalisation des mesures de l'ICP-OES), un volume de 100µl est dilué 100 fois pour avoir un volume total de 10ml. Ces solutions préparées sont ensuite filtrées à l'aide d'une seringue (ayant un filtre de 0.45µm de porosité). Enfin, un volume de 2.5ml de chaque solution est dilué deux fois (à l'exception des solutions de sédiments de Bednayel, Zahlé et Deir Zanoun qui ont été dilués quatre fois en raison de leurs fortes teneurs en calcium).

III.5. Mesure de la granulométrie par diffraction laser

La mesure de la granulométrie des sédiments a été réalisée à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réactions et Génie de Procédés) par la technique de diffraction laser avec un appareil MALVERN MS 2000.

III.5.1. Principe :

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction. La taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente, ayant le même volume que la particule [82].

III.5.2. Préparation des échantillons :

1g de sédiments est broyé d'une façon délicate manuellement (pour séparer les particules les unes des autres et avoir des mesures précises). Ensuite, il est mis dans la cellule de dispersion pour réaliser les mesures.

III.6. Diffraction des rayons X

Les phases minérales composant les sédiments sont déterminées par la technique de diffraction des rayons X (DRX) à l'Université Libanaise (École Doctorale des Sciences et Technologie-Hadath) avec un appareil BRUKER D8 FOCUS.

III.6.1. Principe :

Cette technique est basée sur l'interaction entre un faisceau de rayon X avec l'échantillon. Il en résulte une diffraction, lorsque la loi de Bragg est satisfaite « $n\lambda=2d\sin\theta$ » où n : est l'ordre de la diffraction, λ : est la longueur d'onde des rayons X, d : est la distance inter-réticulaire et θ : est la moitié de l'angle entre la direction des rayons incidents et celle des rayons diffractés. Les rayons diffractés sont ensuite détectés.

En balayant l'échantillon à travers une gamme d'angles 2θ , toutes les directions de diffraction possibles de la maille doivent être atteintes en raison de l'orientation aléatoire de la matière en poudre. La conversion des pics de diffraction en distance « d » permet l'identification de la matière minérale, parce que chaque minéral a un ensemble de distances « d » uniques[83].

III.6.2. Préparation des échantillons :

1g de sédiments subit approximativement un très léger broyage manuel puis un tamisage avec un tamis de porosité 0.25mm.

III.7. Zétamétrie

La mesure du potentiel zêta des sédiments a été réalisée à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réactions et Génie de Procédés) par un zétamètre MALVERN CO 5015.

III.7.1. Principe :

Le potentiel zêta est une mesure de la charge de surface des particules. La détermination du potentiel zêta est basée sur le déplacement des particules chargées dans un champ électrique créé entre deux électrodes (en se déplaçant vers l'un ou l'autre selon leurs charges) suite à l'application d'une tension entre eux [84].

L'importance de la mesure de la charge de surface des particules réside du fait que ce dernier est responsable d'un grand nombre de phénomènes tels que : l'absorption d'ions, de polluants ou de matières organiques, l'agrégation, la floculation ou la sédimentation des particules. En plus, la mesure du potentiel zêta permet de mieux comprendre le transport des polluants dans l'environnement [85].

III.7.2. Préparation des échantillons :

0,5g de sédiments sont approximativement dispersés dans l'eau. Ensuite, un volume de 50µl est prélevé et dilué par 5 ml d'une solution de chlorure de sodium (10^{-2} M). À partir de ces solutions, on prend un volume pour remplir la cellule de mesure.

III.8. Mesure de surface spécifique par la méthode BET (Brunauer Emmet Teller)

Les mesures de la surface spécifique des sédiments de chaque site ont été réalisées à l'Université de Lorraine (Laboratoire Réactions et Génie de Procédés) par la technique BET, avec un appareil micromeritics TriStar II PLUS.

III.8.1. Principe :

Elle se base sur la quantification de la surface active et disponible d'un matériau suite à l'introduction dans une cellule fermée, d'un gaz qui s'adsorbe progressivement dans les pores du matériau sous l'effet de pression. Lors de la réalisation d'un vide, le gaz est évacué (désorption).

La quantité du gaz adsorbé dépend de la pression d'équilibre, de la température, de la nature du gaz adsorbé et du matériau étudié. En général, le gaz le plus utilisé est l'azote. Le calcul de la surface spécifique se fait par la méthode BET qui donne le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du matériau par une monocouche V_m . Connaissant V_m , on peut connaître la surface spécifique [86].

III.8.2. Préparation des échantillons :

Au niveau de chaque site, 1g de sédiments a été pesée. Les masses prises sont déposées dans l'étuve pendant une nuit à une température 150°C avant de réaliser les mesures BET.

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

I. Les analyses d'eau

I.1. Les paramètres physico-chimiques

La température de l'eau, son pH, sa conductivité et les matières totales dissoutes prélevées de différents sites sont représentés dans le tableau ci-dessous (**Tableau 10**).

Tableau 10. Les valeurs de T, pH, EC et TDS dans l'eau de différents sites.

Site	T (°C)	pH	EC (μS/cm)	TDS (ppm)
Bednayel	19.5	7.2	1650	1250
Deir Zanoun	23	7.5	1145	810
Zahlé	11.6	8.84	233	160
khardali	19.5	8.54	341	200
Kakaeyt Al Jiser	21.4	8.54	335	210
Tair Felsay	24.4	8.5	307	210
Jiser Al Qasmieh	27.5	8.17	1014	700

I.1.1. La température (T) :

C'est un paramètre qui influence les diverses activités biologiques et chimiques dans l'eau et joue un rôle principal dans la distribution et le développement de la faune et la flore [48]. En effet, une température d'eau élevée est nocive pour la vie aquatique puisqu'elle contribue à la

réduction de la teneur en oxygène dans l'eau. Par conséquent, elle aide à augmenter la croissance rapide des algues et des microorganismes [17][24].

Nos mesures démontrent que la température des échantillons pris est comprise entre 11.6 °C et 27.5°C. Ces différences dépendent simplement du jour et de l'heure à laquelle la température a été mesurée. De plus, la température au sud du Liban (sites : khardali, Kakaeyt Al Jiser, Tair Felsay et Jiser Al Qasmieh) est généralement plus élevée pour cette période d'année qu'au Békaa (sites : Bednayel, Deir Zanoun et Zahlé). Donc pour une meilleure comparaison, une mesure de la température des différents sites doit être réalisée dans la même journée. Néanmoins, les températures semblent être dans la limite pour cette période de l'année (printemps).

1.1.2. Le pH :

Ce paramètre indique le degré d'acidité ou d'alcalinité de l'eau. Les valeurs du pH de divers sites varient entre 7.15 et 8.84. Il varie donc entre pH neutre et légèrement alcalin, signe de la présence des carbonates [47][48]. Cependant, le pH de tous les sites est dans la limite acceptable par l'organisation WHO (pH entre : 6.5-8.5 [4]). Nous observons également que le pH au niveau du site Zahlé est légèrement supérieur (pH= 8.84). D'où, une suivie du pH du Zahlé sera nécessaire afin de vérifier l'état de l'eau parce qu'un pH élevé de l'eau (au-dessus de 9.6) constitue une menace pour la vie aquatique [48].

1.1.3. La conductivité (EC) :

C'est la mesure de la capacité de l'eau à conduire le courant électrique et elle dépend de la concentration en ions[10]. C'est pour cela, elle peut être aussi une mesure indirecte des matières totales dissoutes (TDS) [20][47]. Les valeurs d'EC de sites choisis sont comprises entre 233 et 1650µS/cm. Des valeurs de conductivité élevées ont été observées à Bednayel (1650 µS/cm), Deir Zanoun (1145µS/cm) et Jiser Al Qasmieh (1014µS/cm). Cependant, la seule valeur dépassant celle de la limite précisée par le WHO (1500µS/cm [4]) est celle de Bednayel. Ces valeurs indiquent probablement la présence des quantités élevées des ions ou des contaminants dans l'eau, en comparaison avec les autres sites.

Ceci pourrait être dû aux activités humaines importantes effectuées dans cette zone, surtout les déversements des eaux usées et des effluents industriels comme dans le cas de l'étude réalisée par Avnish et al [24].

1.1.4. Les matières totales dissoutes (TDS) :

Ce paramètre mesure les matières totales dissoutes dans l'eau (ex: ions et sels) et non pas présentes en suspension [4]. Les valeurs du TDS de divers sites varient entre 160 et 1250ppm. Notons que Bednayel, Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh ont des valeurs de TDS élevées (1250, 810 et 700ppm respectivement) par rapport aux autres sites et dépassent la limite précisée par le WHO (500ppm [4]). Les valeurs élevées du TDS et de l'EC de ces 3 sites confirment la relation proportionnelle entre ces deux paramètres.

Ces niveaux élevés du TDS pourraient être dues à la dissolution des concentrations élevées des ions tel que les chlorures, les sulfates, le calcium, le magnésium, et d'autres. Ces particules sont souvent associées avec les eaux usées, les déchets solides industriels [19].

1.2. Concentration des anions dans l'eau

Les concentrations des anions: nitrite (NO_2^-), nitrate (NO_3^-), chlore (Cl^-), sulfate (SO_4^{2-}) et phosphate (PO_4^{3-}) dans les divers sites sont représentées dans les histogrammes ci-dessous (**Figures 1, 2, 3, 4 et 5** respectivement).

1.2.1. Le Nitrite :

Tout d'abord, nous avons observé que la concentration des nitrites dépassent la limite déterminée par le WHO (0.1mg/L [4]) dans les 4 sites Deir Zanoun, Khardali, Kakaeyat Al Jiser, Tair Felsay et Jiser Al Qasmieh (**Figure 29**). Cependant, cette valeur est 7 fois plus élevée que celle de la limite dans le site Deir Zanoun (21.20mg/L). Ceci est un signe de pollution majeure.

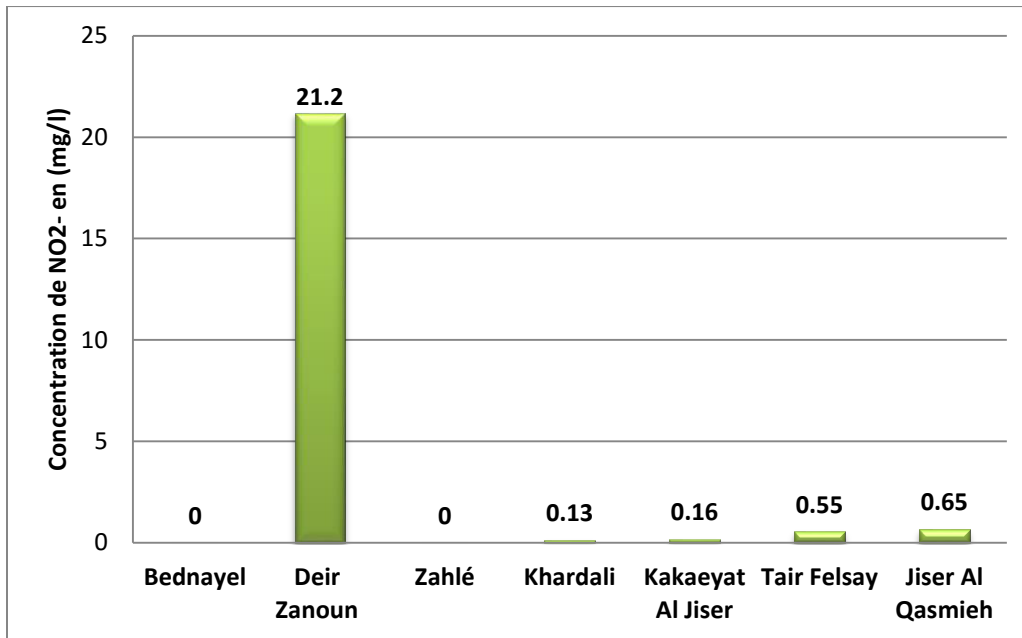


Figure 29. Concentrations de Nitrite dans les différents sites.

Notons qu'une concentration élevée de nitrite dans l'eau est souvent due à la décomposition biologique de matières organiques azotées présentes dans les eaux usées et les déchets animaux et végétaux [24]. Donc on peut conclure, que l'eau dans le site de Deir Zanoun peut constituer un risque danger pour les habitants de cette ville (le nitrite peut causer le développement de cancer et la maladie méthémoglobine [27]).

1.2.2. Le Nitrate :

Les concentrations de nitrate dans les divers sites sont comprises entre 2.51 et 22.63mg/L. La concentration la plus élevée est observée à Jiser Al Qasmieh (22.63mg/L), mais elle est toujours inférieure à la limite du WHO (qui est égale à 50 mg/L[4]) (**Figure 30**). Cette valeur élevée peut être due à l'utilisation excessive d'engrais dans l'agriculture, aux déchets végétaux et animaux ainsi qu'aux effluents domestiques et industriels [48].

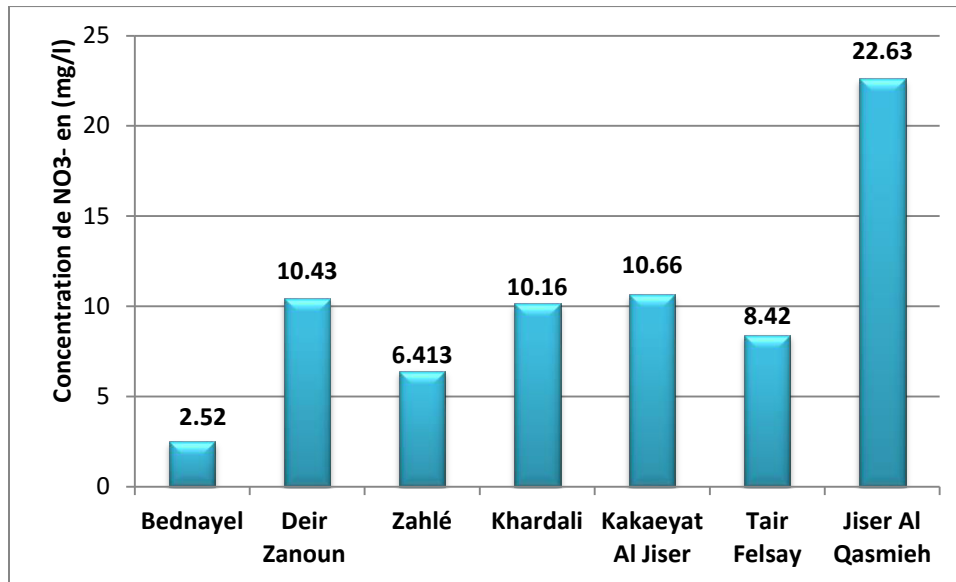


Figure 30. Concentrations du Nitrates dans les différents sites.

Notons que Jiser Al Qasmieh est le point final de la rivière Litani avant que cette dernière se déverse dans la Méditerranée. Par conséquent, à ce point tous les polluants se réunissent ; chose qui peut contribuer à la concentration élevée de nitrate observée dans ce site. De plus, cette zone est cultivée par les bananiers et les agrumes et donc il y a une utilisation excessive des engrais qui peuvent être la source de nitrates.

1.2.3. Le Chlore :

Des concentrations élevées en chlore ont été observées à Bednayel, Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh (140,74 ; 84,57 et 146,332mg/L respectivement) (**Figure 31**). Ces concentrations élevées restent inférieures à 300mg/L, la limite maximale de WHO [4]. Elles peuvent être attribuées au déversement des eaux usées et à la décharge des déchets solides. La concentration la plus élevée au niveau du site Jiser Al Qasmieh pourrait aussi avoir une origine supplémentaire qui est l'intrusion d'eau de la mer en NaCl[27].

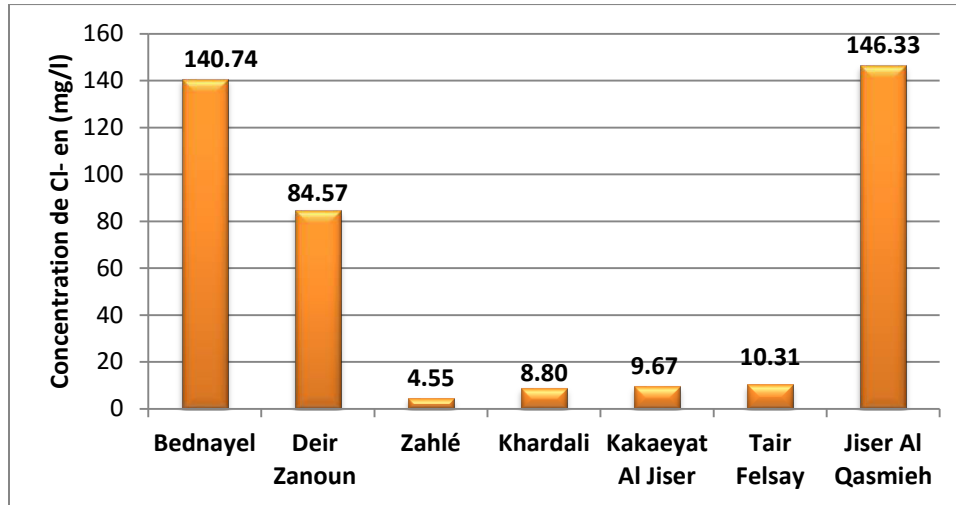


Figure 31. Concentrations du Chlore dans les différents sites.

1.2.4. Le Sulfate :

Les concentrations du sulfate mesurées sont comprises entre 0.363 et 38.7021mg/L, où les concentrations les plus élevées sont à Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh (30.22 et 38.70mg/L respectivement) (**Figure 32**). Cependant, tous les sites ont des concentrations de sulfate très loin de la limite maximale acceptable de WHO pour le sulfate (250mg/L) [4].

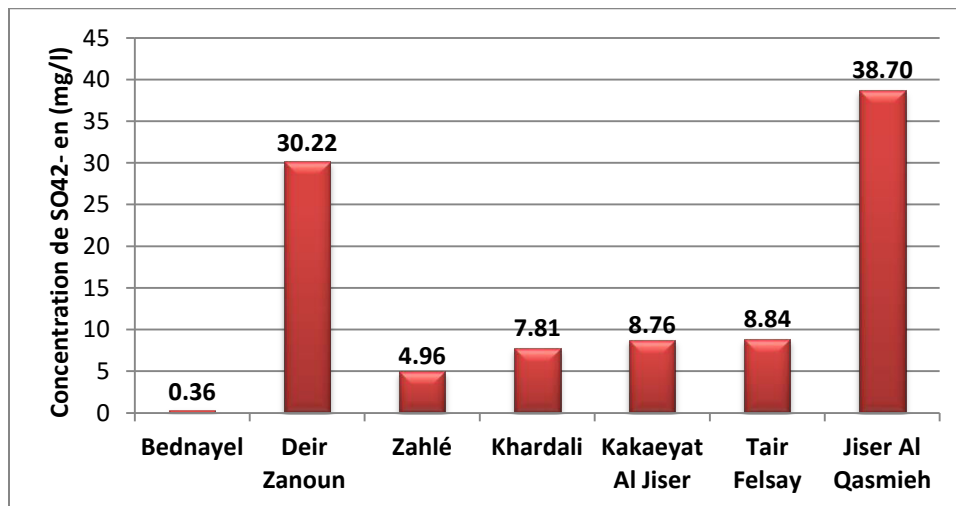


Figure 32. Concentrations du Sulfate dans les différents sites.

1.2.5. Le Phosphate :

Des quantités de phosphate négligeables ont été observées dans la plupart de sites à l'exception de Deir Zanoun (6.29mg/L) et Bednayel (29.71mg/L) (**Figure 33**). Pour ce dernier les concentrations sont élevées et dépassent beaucoup la limite acceptable du WHO (1mg/L) [4]. Cette concentration élevée en phosphate pourrait être due à l'utilisation des fertilisateurs phosphatés et les fumiers de fermes à doses très élevées proche de ces deux sites [47].

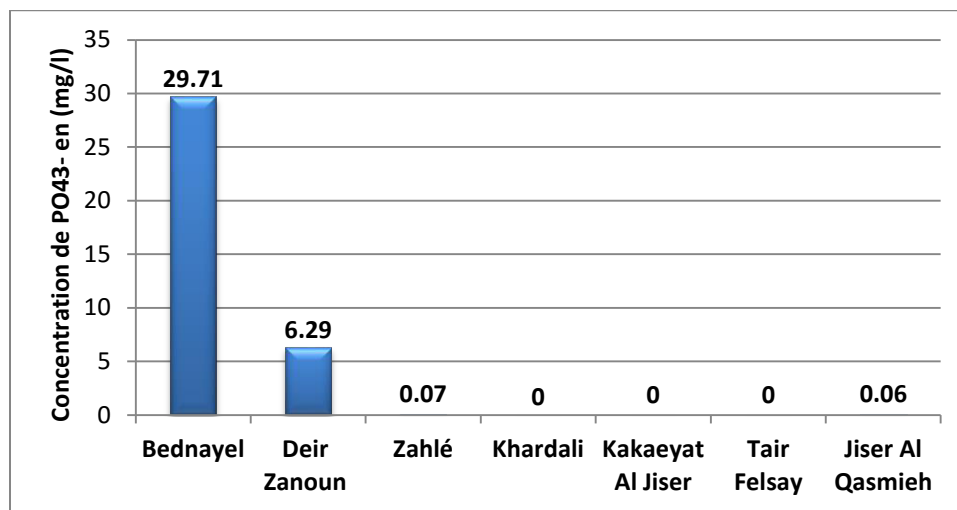


Figure 33. Concentrations du Phosphate dans les différents sites.

II. Les analyses des sédiments

II.1. Caractéristiques granulométriques

Après l'analyse de différents paramètres physico-chimiques dans l'eau de ces différents sites, nous nous étions intéressés ensuite à étudier la qualité des sédiments. Pour ce faire, nous avons débuté par la mesure de la granulométrie qui donne une idée sur le diamètre des particules sédimentaires. Un facteur qui peut influencer sur la capacité de rétention des polluants [39]. Les résultats de granulométrie sont représentés dans le diagramme ci-dessous (**Figure 34**).

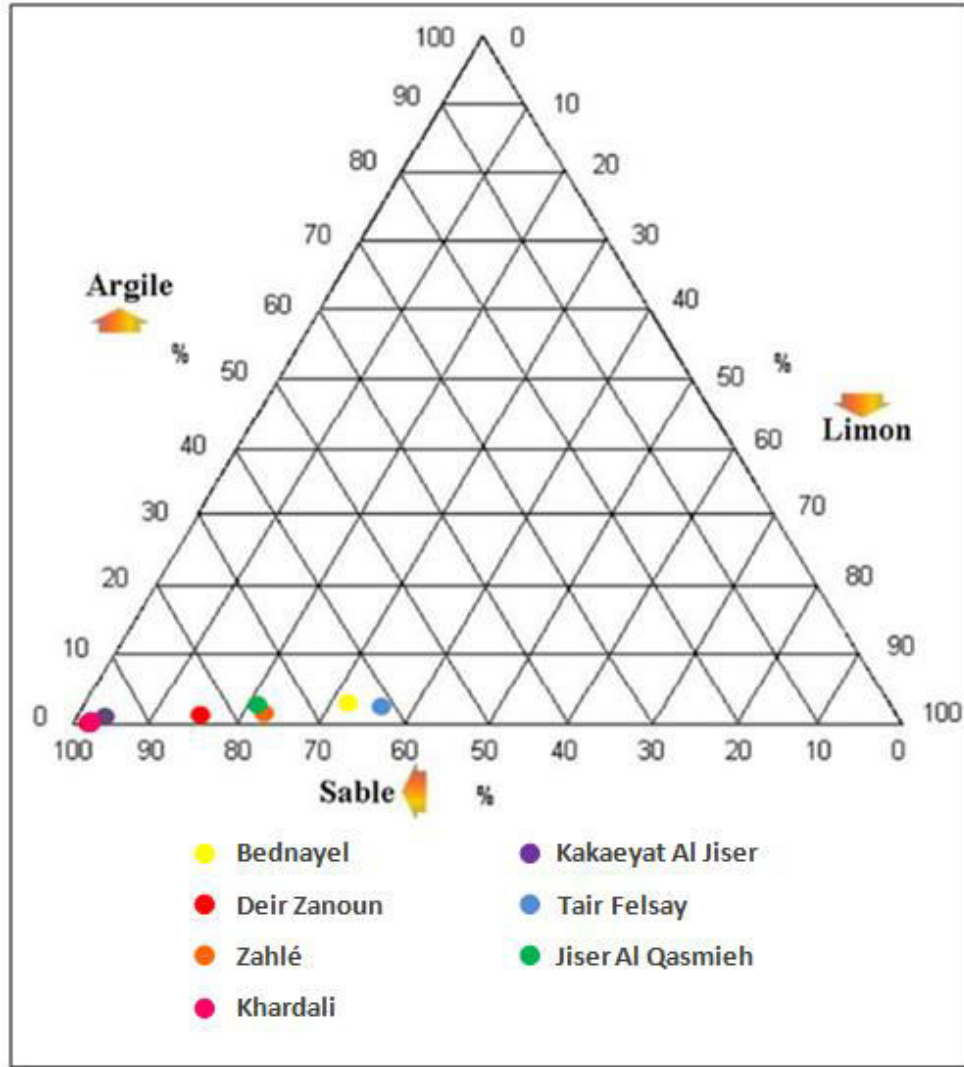


Figure 34. Diagramme ternaire de classification de sédiments des divers sites selon leurs rapports en argile, limon et sable.

Comme la figure ci-dessus montre, les sédiments de la rivière Litani sont dominés par le sable et le limon, avec une proportion d'argile presque négligeable. Ces sédiments sont donc considérés comme des matériaux à grains gros, signe de conditions hydrodynamiques fortes dans les sites d'étude [87]. Cependant, nous avons observé que dans les sédiments des sites Deir Zanoun, Zahlé, Khardali, Kakaeyat Al Jiser et Jiser Al Qasmieh, le pourcentage du sable est plus que 75%. Ils sont donc considérés de type sable. Tandis qu'à Bednayel et Tair Felsay le pourcentage du sable est inférieur à 75%, et les sédiments à ces deux sites sont donc considérés sable

limoneux. Sachant que, le limon est un matériau fin déposé sous l'effet des conditions hydrodynamiques relativement faibles [87]. Enfin, il est important de noter que la granulométrie influe sur la contamination métallique, de telle façon que plus les particules sont fines, plus elles sont capables d'adsorber des espèces métalliques [87][42].

II.2. Caractéristiques minéralogiques

L'analyse minéralogique des sédiments de la rivière Litani montre que les trois phases minérales principales sont le quartz, la calcite et la montmorillonite. Dans tous les sites, à part Deir Zanoun, la phase minérale dominante est le quartz. Cependant, au niveau du site Deir Zanoun, la calcite est la phase minérale dominante. Nous remarquons également que les sédiments de Zahlé renferment la plus grande variété des phases minérales (quartz, calcite, sélénium, dolomite). Notons que la présence de calcite dans les divers sites (à l'exception de Khardali) coïncide avec des concentrations élevées de calcium.

II.3. Charge de surface des sédiments

La mesure du potentiel Zêta des sédiments des différents sites, montre que ces sédiments possèdent des particules dont les surfaces sont chargées négativement (**Tableau 11**). Cela signifie que leur capacité d'adsorber des espèces cationiques, et surtout les traces métalliques cationiques, est élevée. Cette capacité est notamment importante à Zahlé (-46,8mV), alors qu'elle est plus faible à Tair Felsay (-9,39mV). Cette charge négative pourrait donc contribuer avec d'autres facteurs (comme la granulométrie) à la contamination métallique, si elle est présente.

Tableau 11. Le potentiel Zêta des sédiments de différents sites.

Site	Potentiel Zêta (mV)
Bednayet	-39,67
Deir Zanoun	-27,17
Zahlé	-46,8

Khardali	-38,33
Kakaeyat Al Jiser	-38,83
Tair Felsay	-9,39
Jiser Al Qasmieh	-37,77

III. Contamination métallique et cationique de l'eau et des sédiments

La distribution spatiale des éléments suivants (Na, K, Ca, Mg, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn) dans l'eau et les sédiments de la rivière Litani est représenté ci-dessous (**Figures 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 et 44** respectivement).

III.1. Le Sodium :

Nous avons observé tout d'abord que les concentrations de Na dans l'eau de Bednayel, Deir Zanoun et Tair Felsay sont très élevées et au-delà du seuil de détection (non présenté). Ensuite, l'eau de site Jiser Al Qasmieh montre la concentration la plus élevée en Na (6.049 mg/L) parmi les sites du bassin inférieur. Cela pourrait être dû à l'intrusion d'eau de la mer. Cependant, cette concentration est toujours dans une limite acceptable selon le WHO (150mg/L [4]). Concernant les sédiments, les concentrations de Na dans les sédiments varient entre 45.92 et 487.21 mg/kg (**Figure 35**). Nous remarquons que les sites Bednayel et Deir Zanoun du bassin supérieur et le site Tair Felsay du bassin inférieur présentent les concentrations les plus élevées (487.21, 448.16 et 340.36 mg/kg respectivement). D'une façon intéressante, les concentrations élevées en sodium sont corrélées avec une teneur élevée en chlore (**Figure 31 et Figure 35**).

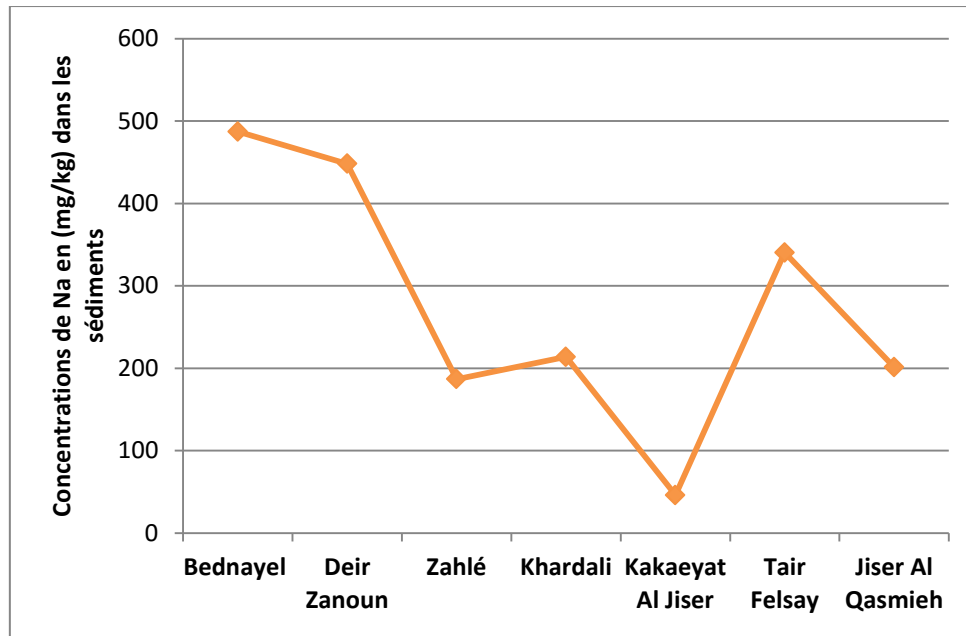


Figure 35. Concentrations de Sodium dans les sédiments de différents sites.

III.2. Le Potassium :

Nous avons observé tout d'abord que les concentrations de K dans l'eau et les sédiments de chaque site suivent le même profil (**Figure 36**). Deuxièmement, l'eau à Bednayel et Deir Zanoun ont les concentrations les plus élevées (53.69 et 18.56mg/L respectivement) et dépassent la limite déterminée par le WHO (12mg/L [4]). De même, les résultats du potassium dans les sédiments sont corrélés avec ceux de l'eau et montrent une teneur élevée de K à Bednayel et Deir Zanoun (3448.35 et 2272.45mg/kg respectivement). La contamination par le K pourrait être la conséquence de l'application des engrais dans les sites d'agricoles proches [47]. Surtout que ces deux sites sont caractérisés par des importantes activités agricoles.

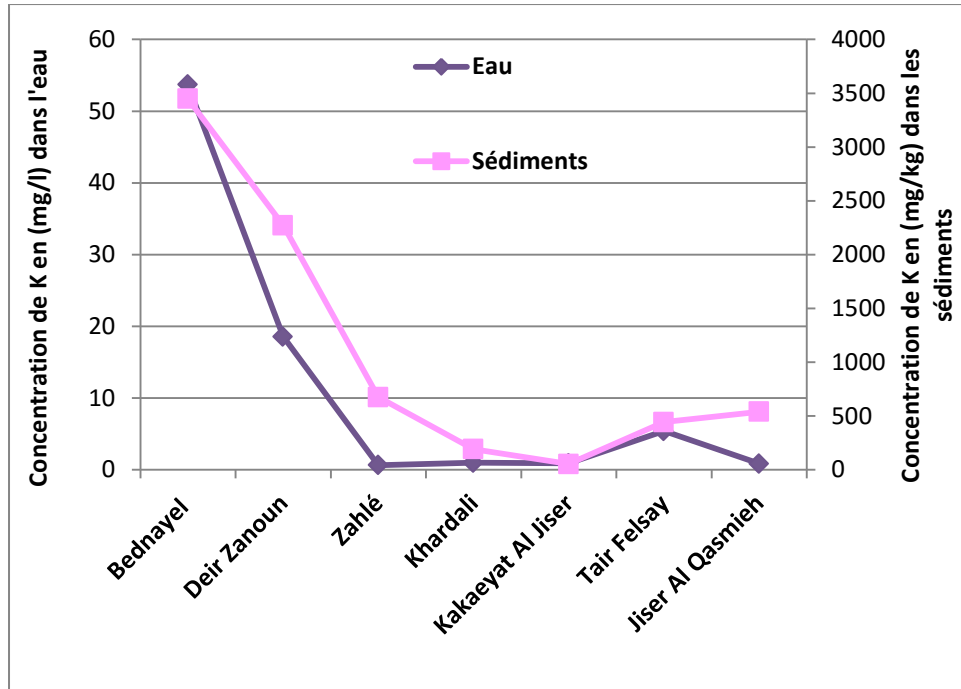


Figure 36. Concentrations de Potassium dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.3. Le Calcium :

Nous avons observé que Bednayel et Deir Zanoun sont les deux sites les plus riches en Ca, que ce soit dans l'eau (183.64 et 105.29mg/L respectivement) ou dans les sédiments (174.89 et 182.80mg/kg respectivement) (**Figure 37**). Nous avons remarqué aussi que les sédiments de Jiser Al Qasmieh sont les plus riches en Calcium dans le bassin inférieur (67.71mg/kg). Chose qui solidifie l'idée que ce site est le plus pollué dans le bassin inférieur puisqu'il est le point d'accumulation des pollutions. Cependant, la concentration de Ca dans tous les sites est dans la limite WHO acceptable (200mg/L [4]). Nous concluons donc, que le taux de Calcium dans la rivière de Litani à ces sites, ne présente aucun danger pour les organismes vivants.

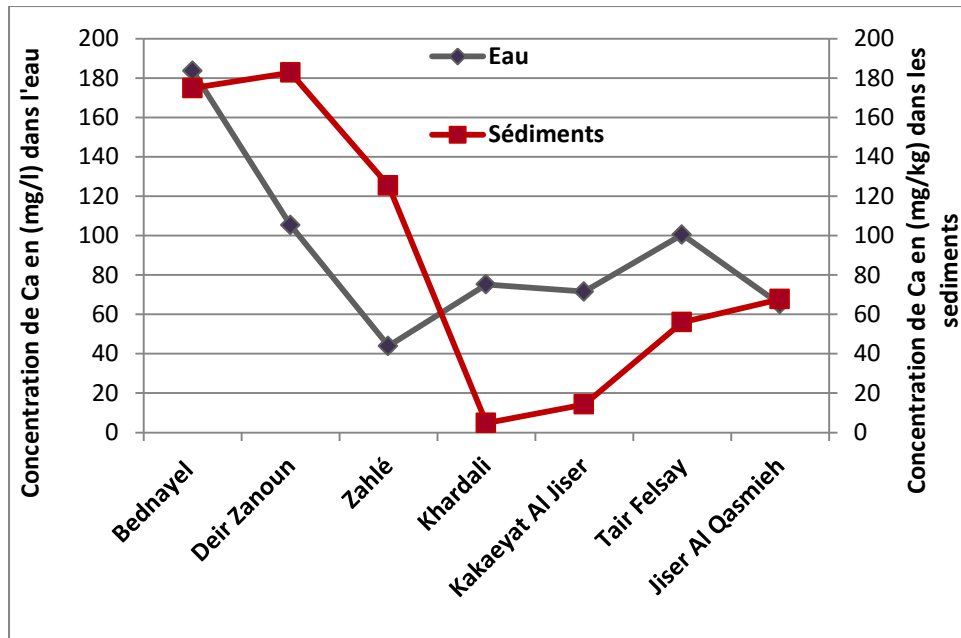


Figure 37. Concentrations de Calcium dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.4. Le Magnésium :

Pour ce qui concerne le magnésium, nous avons remarqué tout d'abord que le profil de Mg dans l'eau et les sédiments sont différents (**Figure 38**). Cela nécessite une vérification afin de mieux conclure. Cependant, pour les échantillons d'eau, le site Tair Felsay a la concentration la plus élevée en Mg (21.46mg/L) mais il est dans la limite acceptable de WHO (50mg/L [4]). Néanmoins, pour les sédiments, Zahlé a la teneur la plus élevée en Mg (15870.7mg/kg). Une source potentielle de ce Magnésium pourrait être due à cause des effluents industriels, ou de la nature des roches présentes dans le site [42].

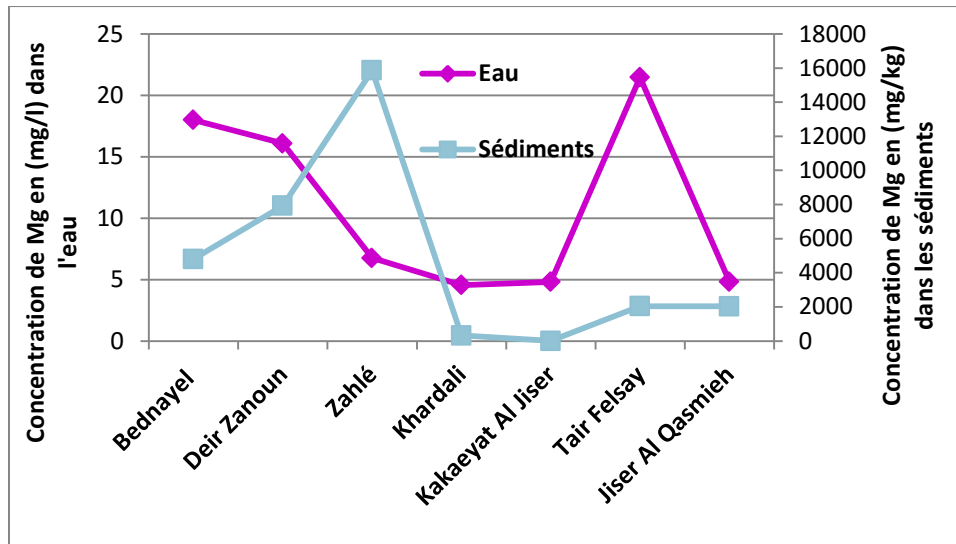


Figure 38. Concentrations de Magnésium dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.5. Le Chrome :

Nous avons pu détecter le chrome seulement dans quelques échantillons de sédiments, et non dans l'eau (Figure 39). Chose qui pourrait dire que cet élément est moins soluble dans l'eau, ou probablement il forme des complexes qui sont piégés complètement dans les sédiments. Pour ces derniers, trois sites présentent des valeurs de concentrations élevées en chrome et sont :

- 1) Bednayel et 2) Deir Zanoun (bassin supérieur) avec des concentrations en Cr égales à 42.75 et 69.53 mg/kg, respectivement
- 3) Jiser Al Qasmieh (bassin inférieur) ayant des valeurs égales à 20.53mg/kg.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenues précédemment [88]. Ces valeurs élevées pourraient être expliquées par la présence des activités industrielles pour les sites du bassin supérieur [52] et par l'accumulation des polluants au niveau Al Qasmieh pour le bassin inférieur.

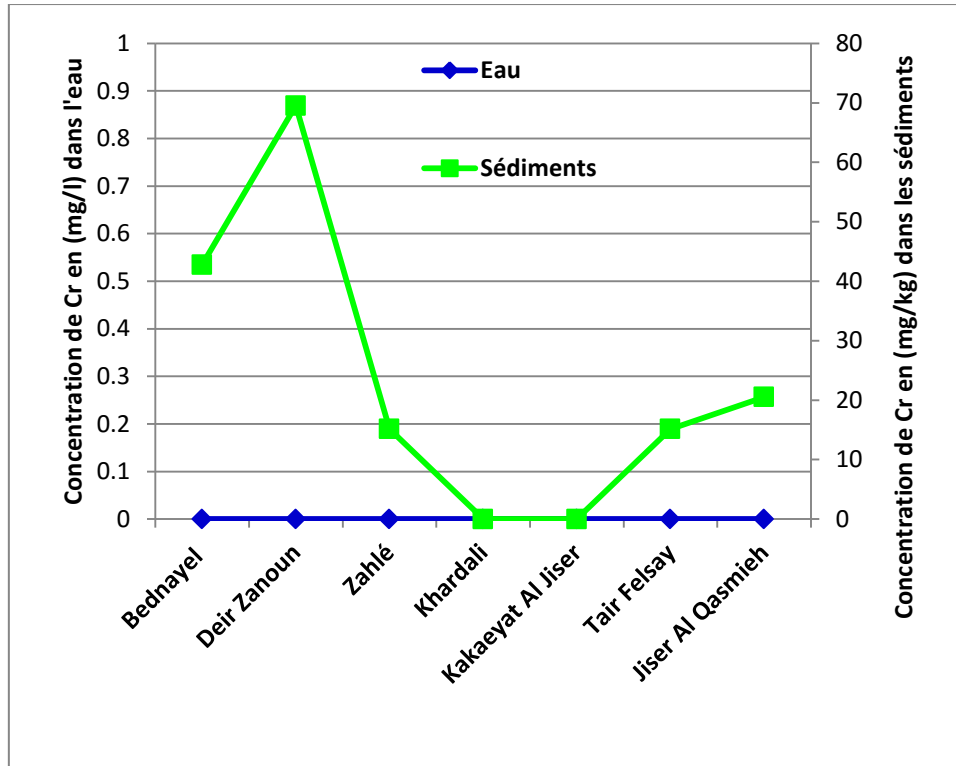


Figure 39. Concentrations de Chrome dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.6. Le Cuivre :

Nous avons observé que les sédiments des sites Bedhayel et Deir Zanoun du bassin supérieur ont les concentrations en Cu les plus élevées (82.29 et 145.61mg/kg respectivement) (**Figure 40**). Cependant, aussi Jiser el Qasmieh et Tail felsa y possèdent, tous les deux, des concentrations en Cu plus élevées que les autres sites du bassin inférieur. Ces quatre sites sont donc contaminés en cuivre et d'une façon qui dépasse la limite utilisée par la norme des sédiments ISQG (pour Interim Freshwater Sediment Quality Guidelines, qui est égal à 35.7mg/kg [4]). Les sources majeures du Cu pourraient être: les composés agrochimiques et les déchets résidentiels [42]. Ce contaminant peut causer des maladies neuro-dégénératives (ex: Alzheimer) [44].

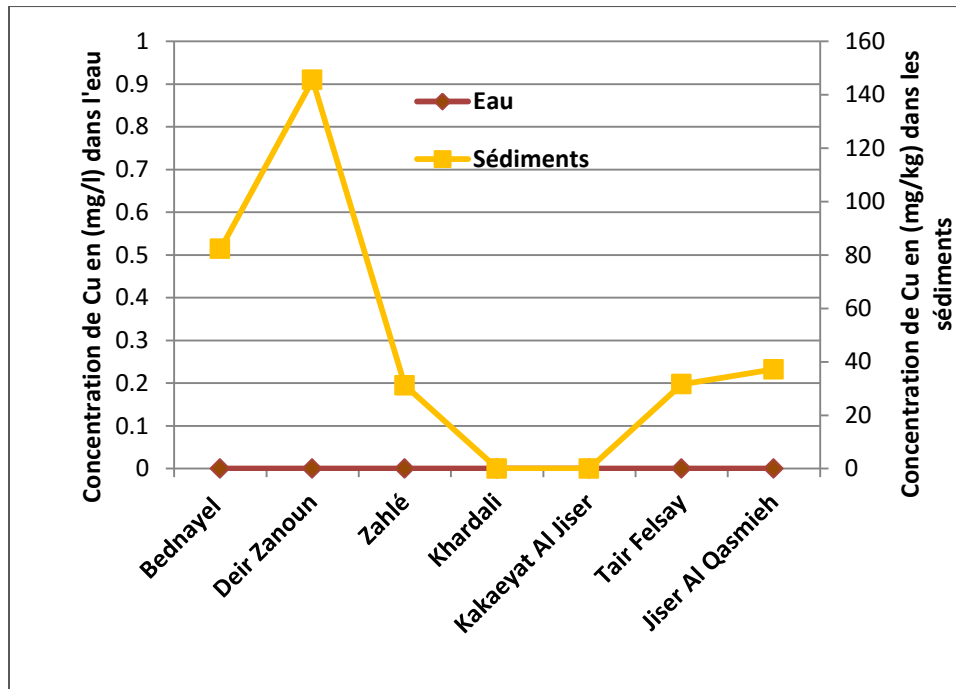


Figure 40. Concentrations de Cuivre dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.7. Le Fer :

Pour ce qui concerne ce métal, Il apparait dans l'eau mais seulement à Bednayer et Deir Zanoun (0.31 et 0.0426mg/L) et avec des concentrations acceptables selon le WHO (0,3 mg/L)[4] (**Figure 13**). Dans les sédiments, et comme pour la plupart des métaux, les teneurs en Fer les plus élevées sont à Bednayer, Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh (17475,14 ; 19438,78 et 18511,15 mg/kg respectivement) (**Figure 41**). Cet élément existe naturellement avec le manganèse dans les constituants de l'écorce terrestre, des roches cristallines, et des roches sédimentaires. Donc, il peut avoir une source naturelle, mais aussi industrielle [35]. Cependant, les concentrations à Deir Zanoun et Jiser Al Quasmieh en fer sont proches de la limite ISQG pour le Fe (qui est égal 20000mg/kg)[4]. Chose qui peut signaler le danger puisque ce métal est neurotoxique à des concentrations élevées [44].

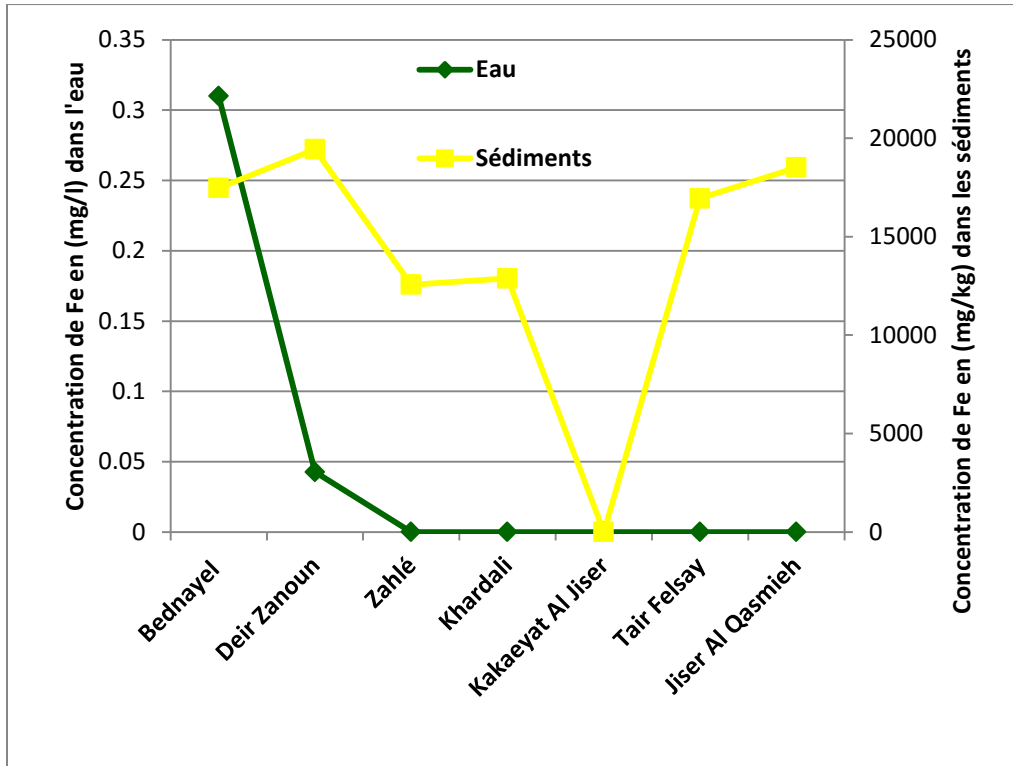


Figure 41. Concentrations de Fer dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.8. Le Manganèse :

On l'a observé dans l'eau de Bednayer et Deir Zanoun à des concentrations (0.342 et 0.075 mg/L) qui dépassent la limite de WHO (qui est égal à 0.05 mg/L) [4] (**Figure 42**). En outre, tous les sédiments, à part Kakaeyat Al Jiser, sont contaminés par ce métal. À noter, que les sédiments de Bednayer sont les plus contaminés, cependant, il est difficile de déterminer la source de ce contaminant parce qu'il possède des sources naturelles et anthropiques [35].

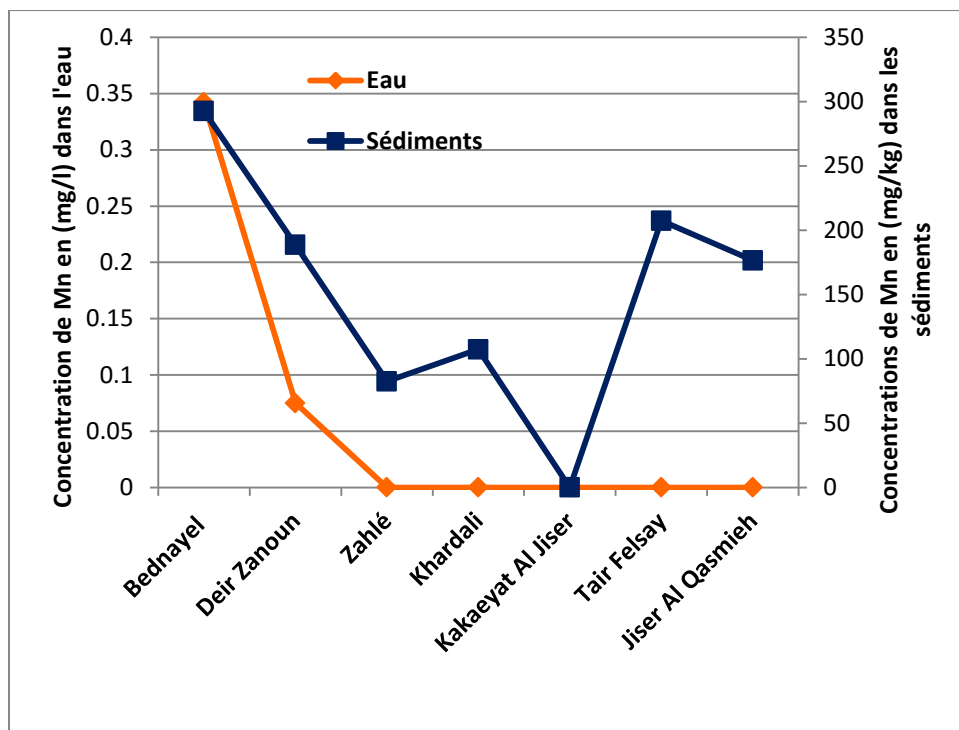


Figure 42. Concentrations de Manganèse dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.9. Le Plomb :

La contamination par le Pb apparaît seulement dans l'eau de Bednayel et Deir Zanoun (0.028 et 0.008mg/L respectivement) et les sédiments de Deir Zanoun (33.72mg/kg) (**Figure 43**). La concentration du plomb dans l'eau de Bednayel est supérieure à la limite WHO (0.01 mg/L) [4], et sa concentration dans les sédiments de Deir Zanoun est très proche de la limite d'ISQG (35mg/kg) [4]. La présence du Pb dans les sédiments de ce site pourrait être expliquée par la forte circulation d'automobile sur l'autoroute Beyrouth-Damas qui se situe près de ce site (sachant que l'essence contient du plomb).

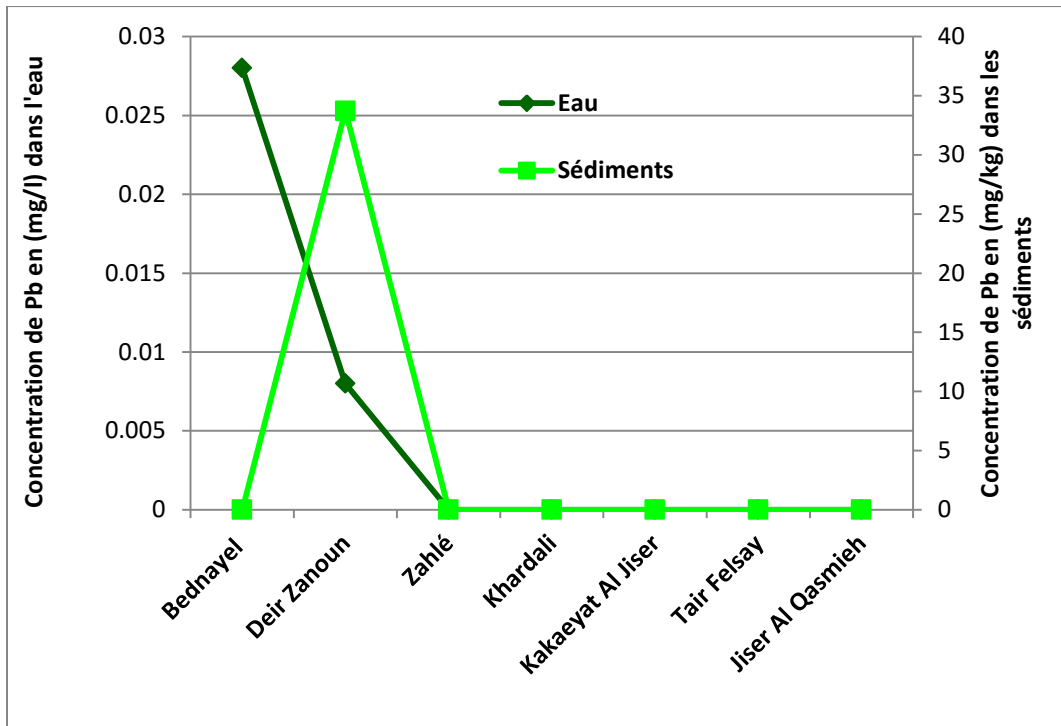


Figure 43. Concentrations de Plomb dans l'eau et les sédiments de différents sites.

III.10. Le Zinc :

Nous avons observé que la teneur en zinc dans l'eau est faible et sous la limite du WHO (5 mg/L) [4] (**Figure 44**). Alors que pour les sédiments, les sites Bednayeil et Deir Zanoun sont les plus contaminés (221.03 et 389.18mg/kg), comme pour la plupart des métaux. Les concentrations dépassent la limite d'ISQG pour le Zn qui est égal (123mg/kg) [4]. Les sources principales de la contamination par le Zinc sont les industries et les engrais [42]. Notons que ces deux sites sont caractérisés par une importante activité agricole et industrielle. En outre, il existe une autre source de pollution qui est la circulation trafic [54]. Dans notre cas, cela est présent surtout à Deir Zanoun.

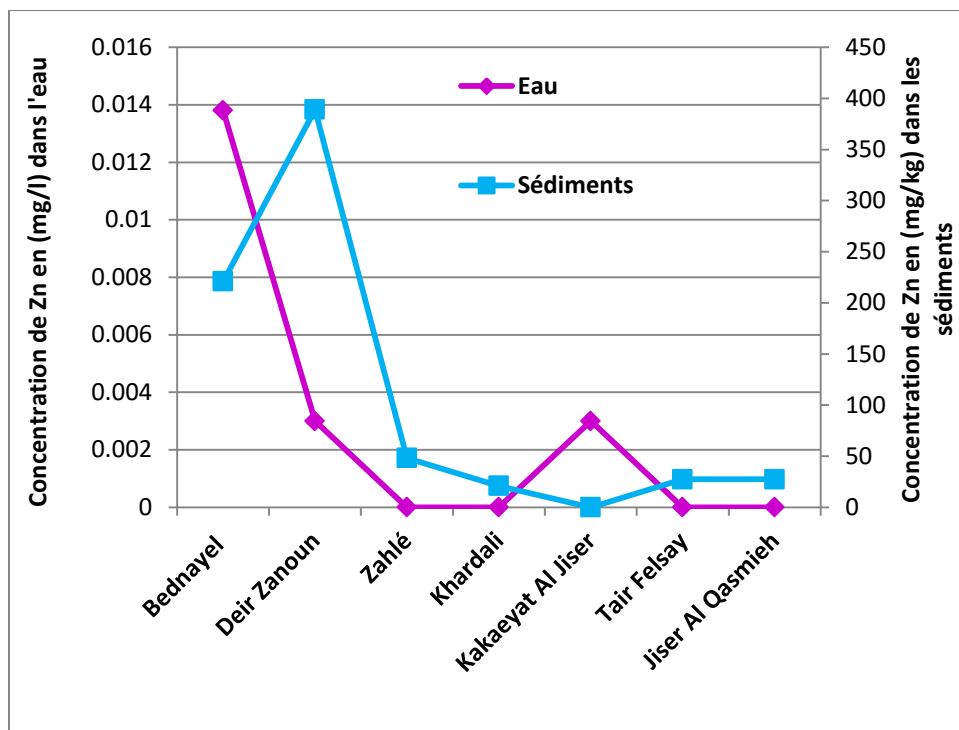


Figure 44. Concentrations de Zinc dans l'eau et les sédiments de différents sites.

En conclusion pour cette partie, l'ensemble des résultats d'analyse des métaux dans les sédiments nous mènent à constater plusieurs points importants :

- La contamination par des métaux lourds dans les sédiments du bassin inférieur est moins importante que celle du bassin supérieur ;
- La contamination métallique des sédiments est dominante dans les sites Bednayeil et Deir Zanoun du bassin supérieur. Elle est moins importante à Jiser Al Qasmieh du bassin inférieur ;
- L'analyse granulométrique montre la présence d'argile dans les sédiments de Bednayeil. En fait, l'argile a une capacité à adsorber préférentiellement les éléments métalliques cationiques à cause de sa charge négative et de son faible diamètre [4] ;
- Ce qui pourrait expliquer, en partie la contamination métallique importante à ce site. Cette contamination est remarquable et est également due à son entourage par diverses sources de pollution (ruissellement agricole, industries, eaux usées, fermes, *etc.*) ;

- À Deir Zanoun, la contamination métallique est aussi forte. Elle pourrait être expliquée par son voisinage de l'autoroute où il y a une forte circulation d'automobiles, en plus de diverses activités humaines concentrées dans cette zone ;
- Jiser Al Qasmieh est la région la plus polluée du bassin inférieur. Ce site est le point d'accumulation de la rivière avant qu'elle se jette dans la Méditerranée, donc Les contaminants métalliques présents dans ses sédiments sont probablement une conséquence. Alors, à ce point s'accumule tous les polluants qui ont circulé tout le long de la rivière, y compris les métaux. Cependant, il ne faut pas négliger la présence d'autres sources de contamination à Jiser Al Qasmieh, comme les activités d'agricultures proches.
- Enfin, les sédiments du site Khardali est le moins contaminé et on pourrait imaginer que c'est probablement dû, entre autre, à la granulométrie relativement grosse de ses sédiments. En effet, 98.19 % de ses sédiments sont du sable, et aucune trace d'argile n'est présente ;
- De même pour les sédiments de Kakaeyat Al Jiser (96.33% sable). Ce dernier site n'est contaminé que par des traces de Mg. En effet, et comme c'est expliqué précédemment, plus les sédiments sont gros, plus leur capacité d'adsorption des métaux est faible [42][89].

IV. Mesure de surface spécifique par la méthode BET

Tableau 12. Résultats du BET montrant la surface spécifique des particules sédimentaires.

Sédiments	S (m ² /g)	Nature de surface	Type d'isotherme
Bednayel	19	hydrophile	II
Deir Zanoun	7	hydrophobe	II
Zahlé	3	hydrophobe	II
Khardali	3	hydrophile	II
Kakaeyat Al Jiser	4	hydrophile	II
Tair Felsay	12	intermédiaire	II
Jiser Al Qasmieh	11	hydrophile	II

Les résultats obtenus par la BET sont présentés dans le tableau ci-dessus. Ils montrent en premier temps, que tous les sites possèdent des isothermes de type II, ce qui correspond à une macroporosité. Dans un second temps, et au niveau de surface spécifique, nos résultats montrent que nous avons deux types de sédiments :

- a) Les 3 sites : Jiser Al Qasmieh, Tair Felsay et Bednayel possèdent des sédiments à surface spécifique relativement élevée (entre 11 et 19m²/g) ;
- b) Les 4 sites : Zahlé, Khardali, Kakaeyat Al Jiser et Deir Zanoun possèdent des sédiments à surface spécifique relativement faible (entre 3 et 7m²/g).

Nous remarquons donc que les faibles surfaces spécifiques des sédiments de Khardali et Kakaeyat Al Jiser se coïncident avec la granulométrie riche en sables (98.19% et 96.33% respectivement), qui sont des particules relativement grosses (ayant une surface spécifique faible).

De plus, et comme c'est montré dans la **Figure 34**, les sédiments de Bednayel, Tair Felsay et Jiser Al Qasmieh présentent un pourcentage en argile fine plus important par rapport aux autres sites. Cela se traduit par les résultats obtenus par la BET. En effet, les sédiments de ces sites présentent des surfaces spécifiques plus importantes que celles des sédiments des autres sites (19, 12 et 11m²/g respectivement).

Plus précisément, les sédiments du site de Bednayel possèdent la plus grande surface spécifique (19 m²/g), cela permet de suggérer que ses sédiments ont la capacité de lier spécifiquement des contaminants, y compris des métaux, d'une façon importante. En effet, plus les particules sont fines, plus leur surface spécifique est grande, par conséquent plus les sédiments sont capables d'adsorber des composés métalliques, ioniques et organiques [90].

Outre la surface spécifique, la BET nous permet de déterminer la nature hydrophilique de la surface des sédiments. Par ailleurs, nous avons observé que la surface des particules sédimentaires de sites Bednayel et Jiser Al Qasmieh ont une nature hydrophilique. Ceci pourrait être un facteur favorisant l'adsorption de toutes les espèces solubles dans l'eau (incluant les cations métalliques).

Enfin, pour les sites Khardali et Kakaeyat Al Jiser, bien que la surface de leurs particules sédimentaires soit hydrophile leurs faibles surfaces spécifiques (3 et 4 m²/g respectivement) suggèrent que leur capacité d'adsorption des espèces ioniques et métalliques est faible.

En résumé, nous avons conclu que le caractère hydrophile ou hydrophobe n'est un facteur déterminant du degré de contamination des sédiments par des espèces solubles dans l'eau. Comme nous l'avons aperçu, même si la surface est hydrophobe, cela ne signifie pas l'absence des groupements hydrophiles capables d'adsorber les composés solubles dans l'eau. En plus, même si la surface spécifique est grande et de nature hydrophile, cela ne veut pas dire qu'on s'attend à avoir une contamination métallique forte sauf dans le cas de fortes sources de pollution. En conséquence, il faut que les trois facteurs se réunissent pour que la contamination soit forte [38].

CHAPITRE V
ETUDE DE L'ADSORPTION DES POLLUANTS
PRESENTS DANS L'EAU SUR CHARBON
ACTIF

CHAPITRE V : Etude de l'adsorption des polluants présents dans l'eau sur charbon actif

I. Introduction

La pollution est la conséquence d'introduction de matières en quantité suffisamment importante pour perturber son fonctionnement habituel à court, moyen ou long terme. Le déversement des déchets solides dans l'eau altère sa qualité, contamine les aliments et provoque des maladies hydriques pouvant entraîner des décès.

La qualité des eaux dans le monde a connu ces dernières années une grande détérioration, à cause des rejets industriels non contrôlés et l'utilisation intensive des engrais chimiques en agriculture. Ces derniers produisent une modification chimique de l'eau et la rendent impropre aux usages souhaités.

L'une des conséquences de l'utilisation des eaux est la génération d'eaux usées dont la composition dépend de leur origine ou, dit autrement, de leur nature. On distingue trois grandes catégories d'eaux usées : les eaux domestiques, les eaux industrielles et les eaux pluviales.

- 1) Eaux usées domestiques : Essentiellement porteuses de pollution organique et se répartissant en eaux ménagères ou grises (salles de bains et cuisines) généralement chargées en détergents, en graisses, en solvant et en débris organiques ; et en eaux vannes (rejets des toilettes) caractérisées par une importante charge en diverses matières organiques azotées et en germes fécaux et pathogènes ;
- 2) Eaux usées industrielles : Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles peuvent aussi contenir des produits

toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures ;

- 3) Eaux de pluie : Elles peuvent également constituer une cause de pollution importante, pouvant se charger d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis en ruisselant, elles se chargent des résidus déposés sur les toits, les chaussées et les sols (poussières, huiles de vidange, carburant, résidus de pneus, métaux lourds, pesticides, *etc.*).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de polluants : les polluants organiques et les métaux lourds.

1.1. Les polluants organiques :

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Le fait que les colorants ne soient pas facilement biodégradables dans des conditions aérobies en raison de la complexité de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique que les effluents aqueux correspondants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les milieux naturels (toxicité du produit parent et des éventuels sous-produits). Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques, *etc.*) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Les polluants organiques étudiés :

Le phénol et l'aniline qui constituent pour la plupart des colorants, les matières premières dans le procédé de synthèse, et qui par conséquent sont susceptibles d'être retrouvés dans les rejets aqueux de l'industrie textile, et l'acide benzoïque qui est utilisé comme conservateur au standard

international du Codex alimentarius. Ils sont également utilisés dans la fabrication des colorants, des arômes, ainsi que des enzymes et de la présure [91][92];

Les recommandations et les dangers de la réutilisation sont habituellement définis selon des normes publiées par des collectivités locales ou des agences nationales et internationales. Le risque est défini comme étant la probabilité de blessure, de maladie ou de mort sous certaines circonstances. Lorsqu'on parle de risque lié à la réutilisation des eaux usées, il est à prendre en considération aussi bien le risque associé à la santé humaine que celui lié à l'environnement[93]. La réutilisation des eaux usées peut s'appliquer à une large variété d'usages, à savoir : l'irrigation agricole, l'irrigation non-agricole, l'utilisation urbaine domestique, l'utilisation urbaine non-domestique, l'usage récréationnel (espaces verts, *etc.*), l'eau de baignade, le bétail, les activités de loisir et sports liés à l'eau, l'industrie, la recharge de nappes, la recharge des cours et des points d'eau, l'aquaculture, l'utilisation du pouvoir thermoélectrique et même la production de l'eau potable [93][93].

1.2. Métaux lourds :

On parle généralement de métaux lourds pour les éléments métalliques naturels, caractérisés par une densité élevée, supérieure à 5kg/L[96][94].

Les métaux lourds proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol, mais la quantité la plus importante est liée à l'activité de l'homme.

La pollution des eaux par les métaux lourds qui est due à des émissions provenant des activités humaines est diverse, essentiellement, elle a pour origine les fonderies de la métallurgie et les incinérateurs d'ordures, ainsi que les installations minières abandonnées [95].

Les métaux lourds sont des polluants particulièrement toxiques pour la santé humaine. Cette toxicité est renforcée par un phénomène d'assimilation et de concentration dans l'organisme qu'on appelle bioaccumulation. Les métaux lourds peuvent entrer dans l'organisme par ingestion et encore par inhalation. Les effets toxiques ne se manifestent qu'au-delà de certaines doses.

Cependant il est assez difficile de prévoir leur évolution dans l'environnement car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, *etc.*). Cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres : La forme chimique initiale du métal, la perméabilité du sol et

du sous-sol, et la teneur en matières organiques du sol, ces ions métalliques sont nuisibles à la vie aquatique et les eaux contaminées par ces métaux restent un problème sérieux à la santé humaine [96][97].

1.2.1. Les métaux lourds étudiés

La caractérisation physico-chimique des eaux usées au Liban, a permis de constater que les eaux usées étudiées sont relativement chargées en divers polluants. Elles se caractérisent par une charge organique élevée et des teneurs en ammonium, orthophosphates et en sulfates également élevées par contre, par de faibles teneurs en oxygène. Les mesures des métaux lourds et de quelques éléments toxiques ont montré l'existence de nombreux métaux lourds parmi lesquels le chrome, le fer, le cuivre, le mercure, l'arsenic, le cobalt, le Manganèse. La teneur en certains d'entre eux reste très élevée et dépasse les normes admises pour l'irrigation, particulièrement pour le chrome. On s'intéresse dans cette étude sur la présence du chrome, fer et cuivre.

1.2.1.1. Le chrome

Le chrome existe sous plusieurs valences de -2 à 6, mais c'est surtout sous l'état trivalent ou hexavalent qu'on le trouve dans la nature

Le chrome est très utilisé dans l'industrie. Dans le secteur métallurgique, les composés du chrome hexavalent servent à la fabrication de chrome métallique et d'alliages, ainsi qu'au chromage ; dans l'industrie chimique, on les utilise comme oxydants et pour la fabrication d'autres composés de chrome. L'emploi des sels de chrome trivalent est moins généralisé, ces substances étant employées dans la teinture des textiles, l'industrie de la céramique et du verre, ainsi qu'en photographie.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées. Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile.

Le chrome (VI) peut avoir diverses conséquences qui sont : Eruptions cutanée, Estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, Cancer des poumons et dans certains cas la mort [97].

1.2.1.2. Le cuivre

Le cuivre est présent dans la nature sous forme de métal et sous forme de minéraux, surtout de cuprite (Cu_2O) et de malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$). Le cuivre peut se présenter sous forme de métal, sous deux états d'oxydation : le cuivre(I) et le cuivre(II). Il existe également une forme instable du cuivre(III). En solution aqueuse, le cuivre se trouve surtout sous la forme de l'ion cuivre(II), selon le pH, la température, la présence de bicarbonate et de sulfure et la possibilité de former des ligands avec des espèces organiques comme les acides humiques, fulviques et aminés, certains polypeptides et des détergents. L'ion cuivre(I) à l'état libre peut exister en solution aqueuse seulement en concentrations extrêmement faibles et les seuls autres composés du cuivre(I) qui sont stables dans l'eau sont ceux qui sont très insolubles comme le chlorure ou le cyanure [98].

Le cuivre est un élément essentiel de l'alimentation des mammifères et il est nécessaire à de nombreuses réactions enzymatiques. Il est essentiel à l'utilisation normale du fer parce que la ferroxidase est requise pour le transport du fer. La carence en cuivre (moins de 2mg/jour) s'accompagne d'anémie résultant de l'incapacité des réticulocytes à obtenir le fer de la transferrine et à synthétiser l'hème à partir du fer (III) et de la protoporphyrine à un rythme normal. L'ingestion de plus de 15 mg de cuivre s'est révélée toxique pour les humains. Le cuivre en excès est donc toxique car il s'accumule dans le foie, le lèse et peut même provoquer des cirrhoses.

1.2.1.3. Le Fer

Le fer est classé au quatrième rang des éléments de la croûte terrestre par ordre d'abondance. Il s'emploie largement dans la métallurgie et ses utilisations secondaires dans la chimie sont très variées. Dans les eaux bien aérées, sa concentration est rarement importante. En revanche, dans les eaux souterraines (en particulier dans les nappes captives, dans les nappes alluviales peu aérées, etc.), on peut observer de fortes teneurs de fer quand les conditions de solubilisation sont réunies.

Le fer est un élément indispensable au fonctionnement du corps humain (synthèse de l'hémoglobine du sang). Les besoins journaliers en fer sont estimés à environ 10 mg par jour, selon l'âge et le sexe [99].

Il est important donc de doser ces éléments avec précision dans les eaux afin de s'assurer que les normes sont respectées, dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollution afin de les éliminer.

1.2.1.4. Normes de rejet

Le problème de la pollution par les métaux lourds est rendu délicat par le fait de leur activité à des doses souvent très basses. Les normes de rejet prévoient généralement des seuils à ne pas dépasser pour chaque métal.

Le développement des industries génératrices de déchets contenant des métaux lourds toxiques a poussé plusieurs chercheurs à développer des procédés de séparation en faisant un choix judicieux de tel sorte à choisir le procédé le plus efficace et le moins coûteux. L'adsorption des métaux lourds sur charbon actif a fait l'objet de plusieurs recherches, les plus récentes sont exposées ci-après.

II. Technique de traitement des polluants :

Dans l'esprit du public, le mot « traitement » est souvent associé à l'idée de produits chimiques, mais dans les faits, le traitement de l'eau fait appel pour une très large part à des processus naturels ou biologiques. Les procédés peuvent être classés en plusieurs catégories parmi celles-ci, précipitation chimique, filtration sur membrane, méthode électrolytique, coagulation, oxydation, échange d'ions et l'adsorption sur charbon actif qui est une méthode efficace et largement utilisée dans le domaine des traitements des eaux aussi bien que dans les industries agroalimentaires que pharmaceutiques.

II.1. Précipitation chimique :

La précipitation est la formation d'un solide ionique dans une solution. C'est le phénomène inverse de la dissolution pour un solide ionique. La précipitation est due à la saturation d'un électrolyte dans une solution : tout excès d'électrolyte précipite. C'est une technique simple, elle

n'est pas chère mais son inconvénient qu'elle a besoin d'une concentration très élevée des métaux lourds dans la solution [100].

II.2. L'échange d'ions :

L'échange d'ions est le procédé par lequel des ions contenus dans une solution sont adsorbés sur un matériau pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions, mais l'inconvénient de cette technique, est la nécessité d'un adsorbant qui possède dans sa structure et sa morphologie la capacité d'échange d'ions , en plus de son coût élevé [103] [101].

II.3. La coagulation/ la floculation :

La coagulation-floculation est un procédé de traitement physico-chimique d'épuration de l'eau, utilisé pour le traitement d'eau usée. Les particules colloïdales qui ont un diamètre très faible (les fines) et étant chargées électronégativement ont une vitesse de sédimentation extrêmement faible : c'est à dire que les polluants contenus dans l'eau se repoussent et ne décantent pas naturellement [93] [102].

II.4. La filtration sur membrane :

Cette technique est dite la séparation par membrane, constitue une révolution dans le domaine du traitement de l'eau. Elle permet d'extraire physiquement les polluants avec un avantage de n'utiliser aucun réactif chimique, sauf pour leur entretien. Très fiable, elle permet de traiter des eaux très polluées et de produire une eau très pure, sans goûts désagréables ni mauvaises odeurs, et de qualité constante. Le seul inconvénient de cette technique est son coût élevé [94][103].

II.5. Osmose inverse :

C'est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-sélectives sous l'effet d'un gradient de pression, ces membranes qui permettent le transfert de matière entre deux milieux qu'elles les séparent, en interdisant d'autres ou plus généralement en favorisant certains par rapport à d'autres [104].

Cependant l'application de toutes ces techniques est limitée en raison de contraintes économiques et techniques. Mais l'adsorption a montré une grande efficacité vis-à-vis les métaux lourds dans l'eau, surtout sur des solides préparés.

II.6. Traitements biologiques :

Les procédés biologiques de traitement de l'eau sont fréquemment utilisés dans les petites et grandes stations municipales de traitement de l'eau en Europe. Les procédés biologiques reposent sur la vie biologique existante dans l'eau. Ils consistent à optimiser dans l'eau les conditions favorables au développement de l'activité biologique souhaitable dans le groupe de filtration. Ce procédé est conçu pour éliminer par biodégradation les éléments indésirables, comme les matières organiques dissoutes. Mais il présente un inconvénient, il produit une quantité de boues, et présente aussi une inefficacité envers les produits non biodégradables.

II.7. Oxydation par voie humide :

L'oxydation par voie humide est connue depuis un siècle, elle permet le traitement simultané des composés organiques et inorganiques oxydables. Cependant elle nécessite dans certains cas des températures et des pressions très élevées.

II.8. Incinération

C'est un procédé très efficace pour le traitement des effluents toxiques non biodégradables. Cependant, l'inconvénient majeur reste le coût élevé qui n'est acceptable que si la pollution est très concentrée ($DCO > 100 \text{ g/L}$). A l'heure actuelle, c'est la technique la plus utilisée pour traiter les boues. Bien qu'efficace, elle peut engendrer les fumées nocives contenant une fraction importante d'éléments lixiviables (Hg, Cd, Cr, Pb, Zn, *etc.*) ; celles-ci devront à leur tour être traitées avant d'être relarguées dans l'atmosphère. En raison des fumées et des odeurs désagréables engendrées, l'hostilité croissante des polluants rend difficile la mise en place de nouveaux centres d'incinération.

II.9. Adsorption

Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif demeure la seule voie d'élimination efficace des polluants organiques à grande échelle. Ce procédé a le double avantage de ne pas former de sous-produits potentiellement toxiques, sujets à réglementation et de ne pas générer de rejets secondaires, tels que les boues dues à l'utilisation du charbon actif en poudre ou les rétentats issus des procédés membranaires.

III. Généralités sur l'adsorption :

Toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus sensible aux interactions) croît à l'interface [105].

D'une manière générale on peut la définir comme l'augmentation de la population de certaines molécules au voisinage d'une interface par rapport à la population moyenne de ces molécules dans l'une des deux phases [106].

L'adsorption peut être définie comme le transfert d'une phase liquide contenant les micropolluants vers une phase solide avec rétention de ces micropolluants à la surface de l'adsorbant. Au cours du transfert de matière vers les sites d'adsorption situés à la surface de l'adsorbant, l'adsorption se passe en quatre étapes [107] :

1ère étape :

Transfert des molécules de polluants de la phase liquide libre ou externe vers la phase liquide liée aux molécules de l'adsorbant, cette étape est caractérisée par une vitesse très rapide.

2ème étape :

Transfert des molécules de polluants de la phase liquide liée vers la surface externe de l'adsorbant, la vitesse de cette étape est un peu plus rapide [108].

3ème étape :

Diffusion des molécules du soluté à l'intérieur de l'adsorbant sous l'influence du gradient de concentration. Généralement c'est une étape lente de l'adsorption, cette diffusion peut se faire :

- Soit à l'état libre, dans le liquide intraparticulaire, caractérisé par un coefficient de diffusion poreuse ;
- Soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent, caractérisé par un coefficient de diffusion superficielle.

4ème étape :

Adsorption dans les micropores, étape très rapide.

La cinétique d'adsorption est la conséquence de l'interaction adsorbat/ adsorbant mais aussi de la diffusion de l'adsorbat dans la structure poreuse.

IV. Matériaux adsorbants

Les matériaux adsorbants sont poreux et se caractérisent par une surface interne importante qui sera accessible aux composés à éliminer, et cette surface détermine la capacité d'adsorption.

Parmi les matériaux adsorbants on distingue :

IV.1. Zéolithes

Ce sont des adsorbants constituées d'un squelette cristallin aluminosilicate forme de tétraèdres SiO_4^{4-} et AlO_4^{5-} . Elles appartiennent à la famille de tamis moléculaires du fait qu'ils sont des solides carbonées de structure microporeuse. Elles ont une bonne sélectivité mais leur capacité d'adsorption est limitée en raison de leur surface spécifique qui ne dépasse pas $900\text{m}^2/\text{g}$ [109][109].

IV.2. Gels de silice

Ce sont des adsorbants de structure chimique $\text{SiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$, qui présentent une distribution large de dimensions de pores et ils sont très hydrophiles. Ils absorbent l'humidité. Leur surfaces spécifiques varient entre 300 à $800\text{ m}^2/\text{g}$ [110].

IV.3. Les alumines

Les alumines activées sont obtenus par déshydratation de la gibbsite, bayerite, etc. Les alumines sont principalement des solides mésoporeux et leur surface spécifique atteint 350 m²/g [110].

IV.4. Adsorbants carbonés

Ce sont les matériaux adsorbants à base de fibre de carbone et les charbons actifs. Ces derniers sont le plus largement utilisés pour la dépollution des eaux potables et usées. Par ailleurs divers études concernant la préparation et la caractérisation des charbons actifs ont été menées pour la valorisation de leur capacité d'adsorption [111][111].

IV.4.1. Charbon actif

Le charbon actif est le premier matériau adsorbant utilisé et le plus abondant en phénomène d'adsorption en raison de sa grande surface spécifique de ses micropores, sa haute capacité d'adsorption, sa grande vitesse d'adsorption, il est obtenu par calcination de bois, de charbon et de tout composé organique, suivi d'une étape d'activation. Depuis quelques années, des charbons actifs à la base de fibres naturelles ou synthétiques ont été préparés [112][112].

Le charbon actif peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du charbon actif dans un processus d'adsorption.

Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du charbon actif peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le charbon actif et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du charbon actif vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires.

IV.4.2. Description

Le charbon actif est un matériau microporeux inerte, constitué de microcristaux de graphite associés sous forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbonés disposés en hexagones réguliers. Il possède ainsi une grande surface spécifique allant de 500 et 1500m²/g. il présente une distribution large de dimensions de pores. Ces caractéristiques

spécifiques de porosité et de surface spécifique lui confèrent une grande capacité d'adsorption. Le charbon actif est caractérisé par la présence sur sa surface des différents groupes fonctionnels après un traitement chimique [113].

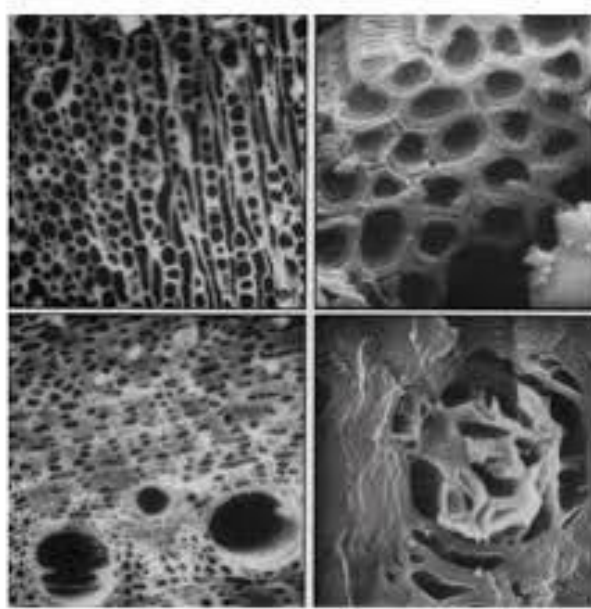


Figure 45. Photos MEB du Charbon actif

IV.4.3. Préparation

Le charbon actif peut être préparé à partir de bois, écorces, pâte de bois, coques de noix de coco, noyaux d'olives ou bien de houille, tourbe, lignite et les résidus pétroliers [114][115].

La production se décompose en deux étapes :

Une première étape de calcination ou carbonisation, des produits constituant (précurseurs) à haute température entre 400 et 600°C.

Une deuxième étape d'activation consiste à augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores et qui peuvent se faire selon deux procédés distincts :

- **Procédé 1** : l'activation physique, une nouvelle combustion, entre 900 et 1000°C, effectuée dans un courant d'air et de vapeur d'eau, injectées sous pression, va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très

importante sa surface et son pouvoir d'adsorption. Ce procédé donne un charbon à pores étroits ;

- **Procédé 2 :** l'activation chimique par une solution chimique (acide, basique ou neutre) entre 400 et 500°C. Ce procédé donne au charbon sa large porosité [116][117].

IV.4.4. Résultats de l'adsorption des polluants :

L'étude de l'adsorption des polluants organiques sur le charbon actif a été largement étudiée dans la littérature. Leur principal intérêt est leur efficacité liée aux surfaces spécifiques importantes ainsi qu'à son faible coût. Cependant ils sont faiblement sélectifs et partiellement régénérables.

L'adsorption d'un soluté est fortement liée à la nature du soluté : taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturations, solubilité.

De Laat [118] et Perrin [119] ont montré sur le charbon actif que :

- Les composés avec les chaînes non linéaires sont plus adsorbables que les composés linéaires ;
- L'effet du groupe substituant dépend de sa position [120].

La configuration et la taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte puisque son encombrement peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les petits pores.

Laszlo et al. [121] ont testé l'activité d'un charbon acide dans l'adsorption du phénol et de l'aniline à différents pH, et ont remarqué une diminution de la quantité adsorbée à pH acide.

D'autre part, Fabre et al. [122] ainsi que Boivin et al. [123] ont conclu que l'effet du pH était négligeable pour des solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisés aux pH étudiés.

Selon le pH de la solution, les molécules organiques existent sous forme neutre ou chargées. Ces changements des formes chimiques sont à l'origine des modifications des propriétés d'adsorption de l'adsorbant utilisé.

Nakagawa et Roberson [124][125] n'ont pas observé d'effet de la porosité du charbon sur l'adsorption du phénol. D'autres études ont été menées sur l'influence de la granulométrie du charbon[126][127], aucun changement de la capacité d'adsorption n'a été observé au cours de l'adsorption.

De nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmentait : selon Brasquet [128], et Mollah et al [129], l'augmentation de température conduit à une vitesse de diffusion plus rapide de la solution vers et dans l'adsorbant et la partie adsorbée se désorbe plus facilement de la surface quand la température est plus élevée. Par contre, Summers et Robert observent une diminution de la capacité d'adsorption des substances humiques lorsque la température diminue.

Quelques études rapportent également l'effet de la solubilité sur l'adsorption, pour les composés de la même famille Derylo - Marczevska et al. [129] ont observé que l'adsorption suit l'ordre décroissant de solubilité, la même conclusion a été déduite par Villacañas et al. [130][130].

Zhou et al. [131] ont étudié l'adsorption des métaux lourds sur le sepiolite à un pH optimale égale à 6, ils ont constaté que le mécanisme d'adsorption se fait par attraction entre la charge négative de la surface du sepiolite et les cations métalliques Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ou bien par échange cationique entre ces cations et le H^+ des groupes fonctionnels Si-OH et Al-OH qui se trouvent à la surface de sépiolite, à un pH acide.

Erdrem et al. [132] ont étudié l'adsorption des métaux lourds sur le clinoptilolite qui est une zéolite naturelle, ils ont constaté que les cations métalliques (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}) passent dans le zéolite sous forme d'un complexe hexaionique entouré par six molécules d'eau, et aux pH élevés le phénomène d'adsorption se fait par échange entre les ions métalliques et le Na^+ .

Kacaoba et al. [133] postulent que le traitement de ce clinoptilolite augmente la capacité d'adsorption de Pb^{2+} et de Co^{2+} ainsi qu'il n'affecte pas le Cr^{6+} . Baccara et al. [134] ont préparé du charbon actif à partir de noyaux d'olives, et l'ont activé par H_3PO_4 et $KMnO_4$ ils ont conclu

que la modification de la structure chimique du charbon par KMnO_4 augmente la capacité d'adsorption de Cu^{2+} .

Sheng-Fong et al. [135] constatent que le mécanisme d'adsorption des métaux comme Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , sur le charbon actif se fait par une interaction entre les groupes fonctionnels anioniques et leur charge positive à un pH optimum 5-7 pendant 4 à 8 heures.

Khezami et al. [136] ont étudié l'adsorption de chrome hexavalent, ils ont conclu que le charbon activé par le KOH est plus performant que celui activé par H_3PO_4 , ainsi le phénomène d'adsorption est optimale à des pH acides et la vitesse d'adsorption suit une loi cinétique d'ordre 2 et contrôlée par la diffusion intraparticulaire.

Akhtar et Qadeer [137] ont testé l'adsorption du plomb en solution sur un charbon actif commercial type en mode statique. Sa surface spécifique est de $950\text{m}^2/\text{g}$. Ils ont montré que 90 % des ions Pb^{2+} ont été éliminés de la solution contenant initialement 100mg/L de plomb au contact de 0.1g de charbon actif pendant un temps d'équilibre de 120 minutes. Dans les mêmes conditions, ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution en Pb^{2+} jusqu'à 30% pour une concentration de 700mg/L en Pb^{2+} .

V. Méthodes et techniques utilisées

V.1. Réacteur parfaitement agité discontinu.

L'exemple de ce type de réacteurs est une cuve agitée dans laquelle on charge au départ une quantité donnée de matière et qu'on laisse ensuite évoluer en fonction du temps. Il n'y a donc ni flux d'entrée, ni flux de sortie. Par définition, la concentration est égale en tout point du réacteur. Ce réacteur est bien souvent connu sous le nom de réacteur « Batch » ou réacteur fermé uniforme [138] ; son schéma de principe est illustré à la **Figure 46**.

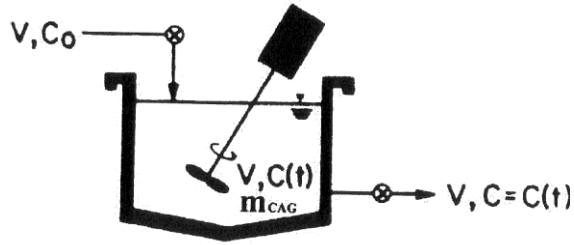


Figure 46. Réacteur parfaitement agité discontinu (adapté de Weber[138]).

Le bilan du réacteur se réduit à production = accumulation, ce qui se traduit dans le cas de l'adsorption par l'équation :

$$m_A (q - q_0) = V (C_0 - C)$$

Avec

- m_A : la masse de l'adsorbant
- V : le volume du réacteur
- C : la concentration en phase liquide
- C_0 : la concentration initiale en phase liquide
- Q : la concentration en phase solide
- q_0 : la concentration initiale en phase solide

Finalement, en supposant $q_0 = 0$ et en utilisant la dose de l'adsorbant $w = m_A/V$, on obtient le bilan classique d'un réacteur parfaitement agité discontinu d'adsorption :

$$C_0 - C(t) = w q(t)$$

Du fait de la simplicité de son bilan et de sa mise en œuvre, le réacteur parfaitement agité discontinu est généralement utilisé en recherche afin de déterminer de façon aisée les paramètres d'équilibre ou cinétique.

V.2. Techniques analytiques

V.2.1. Spectrophotomètre UV-visible

L'absorbance des échantillons est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre HELIOS à double faisceau dont le faisceau de lumière passe à travers l'échantillon et l'intensité de la quantité de lumière absorbée sera détectée. Enfin la concentration de polluant après adsorption est mesurée à partir de l'absorbance.

V.2.2. Infrarouge à transformée de Fourier :

Les spectres FTIR ayant été enregistrés sur JASCO IFTIR-6300, consistent à décrire la quantité d'énergie absorbée en fonction de longueur d'onde. Une quantité d'échantillon à analyser est mélangée dans une pastille de KBr. Ces bandes d'infrarouge permettent d'obtenir des informations sur la nature des phases superficielles étudiées à partir des valeurs de longueur d'onde pour lesquelles une substance absorbe de l'énergie.

V.2.3. Zétamétrie

Le potentiel zêta est mesuré à l'aide d'un ZETA-METER DEC, sous l'action d'un champ électrostatique et d'un mouvement brownien de particules. Il révèle la charge de surface et mesure le point de neutralisation PZC.

V.2.4. Diffractométrie de rayon X

La diffraction des rayons X constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement pour en analyser le degré de cristallinité.

Les diffractogrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés sur un appareil D8-FOCUS BRUKER opérant par réflexion du rayonnement K_{α} du cuivre (1.08\AA) avec une rotation 2-THETA de 5° à 80° .

La détermination des phases cristallines s'effectue par comparaison des raies du diffractogramme avec celles obtenues sur des références cristallines répertoriées (fiches JCPDS).

V.2.5. Mesure du volume poreux.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à -196°C ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2010 avec injection automatique d'azote. Les échantillons du charbon sont prétraités sous vide primaire à 100°C pendant 1 heure puis sous vide secondaire à 350°C

pendant 4 heures à la même température et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide.

L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au Micromeritics. Différentes mesures sont effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1. Les surfaces BET et les volumes poreux sont calculés à l'aide d'un logiciel approprié.

Le diamètre moyen des mésopores est estimé par la méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda).

V.3. Adsorbant

L'adsorbant utilisé est le charbon actif préparé de la sciure du bois selon un procédé composé de trois étapes :

- a) Carbonisation : une masse de la sciure du bois est calcinée à 500°C dans le four pendant 2 heures ;
- b) Activation : le charbon carbonisé est ensuite activé pour créer sur sa surface des groupes fonctionnels, avec une solution chimique qui est l'acide phosphorique (H_3PO_4), dont 10ml de cette solution est ajouté sur 1g du charbon actif et une agitation a lieu pendant une heure, puis une filtration sur Buchner est réalisée ;
- c) Calcination : dans cette étape trois différents échantillons du charbon actif sont calcinées aux différentes températures 500°C , 600°C *et* 700°C pendant 4 heures.

Enfin une étape de neutralisation où on lave le charbon actif avec de l'eau distillé plusieurs fois jusqu'à la neutralisation et on le sèche ensuite dans une étuve à 100°C pendant 24 heures

VI. Résultats expérimentaux

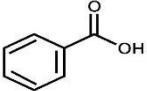
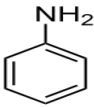
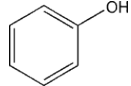
VI.1. Adsorbants

Les adsorbats utilisés sont des composés organiques aromatiques, dérivés du benzène : l'aniline (C_6H_7N), l'acide benzoïque ($C_7H_6O_2$) et le phénol (C_6H_6O).

On prépare 3 solutions mères de chaque solution de concentration 1g/L. A partir de cette concentration on prépare par dilution différentes concentrations.

Le **tableau 13** résume les propriétés physico-chimiques de trois polluants.

Tableau 13. Propriétés physico-chimiques des polluants

Molécules			
Nom	Acide benzoïque	Phénylamine ou aniline	Phénol
Formule brute	C ₆ H ₇ O ₂	C ₆ H ₇ N	C ₆ H ₆ O
Masse molaire g/mol	122,12	93,13	94,11
Densité g/ml	1,32	1,0217	1,07
Solubilité (g/l) dans l'eau à 20°C	2,9	34	82
Pka	4,02	4,6	9,95
λ_{max} (nm)	227	280	254

VI.2. Caractérisation des différents charbons

VI.2.1. Analyse par DRX :

Les charbons actifs préparés aux différentes températures ont été caractérisées par diffractométrie du rayon X (DRX). Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 47**.

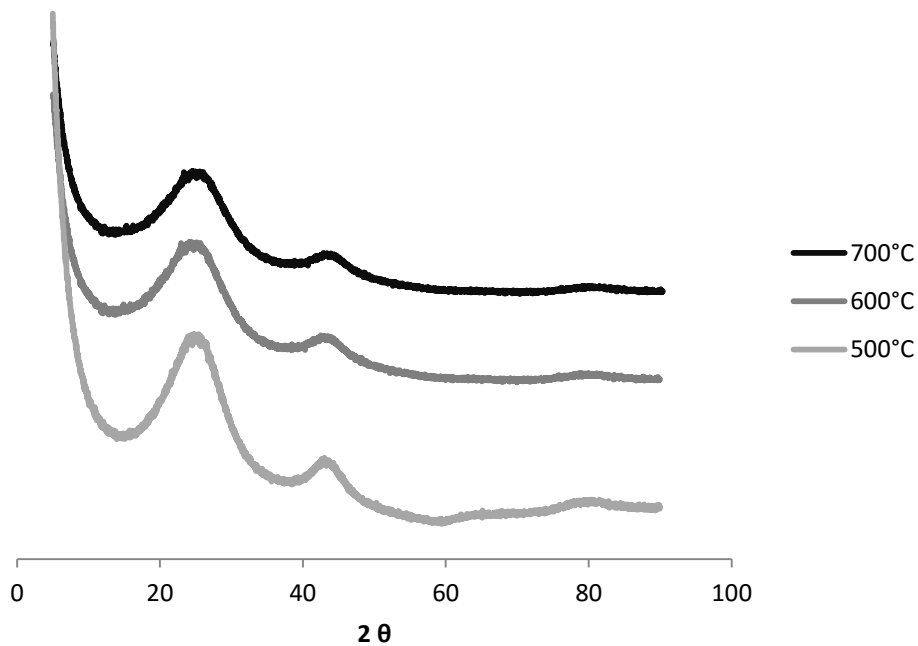


Figure 47. Diffractogrammes DRX des charbons activés à 500, 600 et 700 °C

Les diffractogrammes obtenus montrent la même structure dans les trois charbons préparés. Par comparaison avec les fiches JCPDS, on a pu observer que les phases cristallines correspondent à la structure de graphite. D'autre part on observe des déplacements des 2 pics à 22 et 43° vers les angles les plus élevés ainsi le pic à 43° devient plus large à haute température.

VI.2.2. Analyse FTIR

Les spectres FTIR des charbons ont été analysés par le spectrophotomètre d'infrarouge à transformée de fourrier JASCO FTIR -3600, dans une range de nombre d'onde 400-4000 cm^{-1} , pour identifier les groupes fonctionnels qui peuvent exister sur la surface.

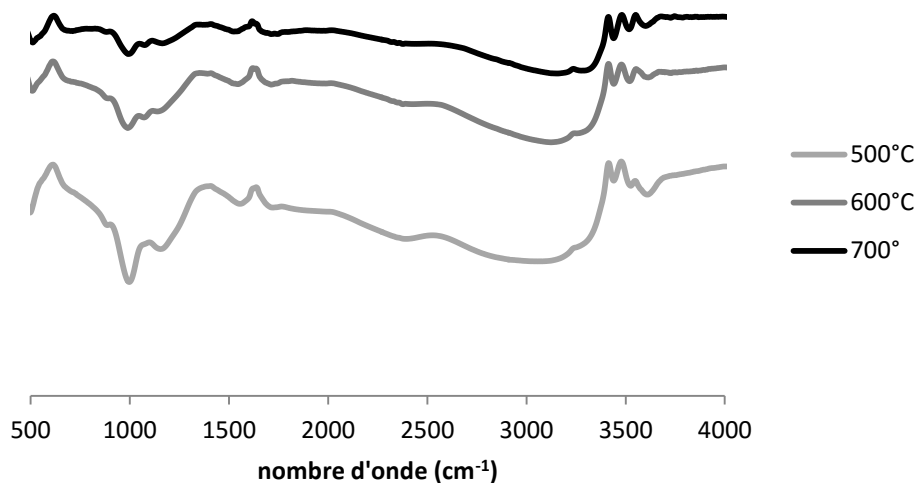


Figure 48. Spectres infrarouge des différents charbons actifs préparés.

La **Figure 48** montre la présence de mêmes bandes d'absorption dans les trois charbons actifs :

- 1) La bande large située à 3500-3300 cm^{-1} qui correspond aux groupes hydroxyles OH ;
- 2) Les bandes entre 1700 et 1650 cm^{-1} qui sont attribués au groupement C = O ;
- 3) La bande située à 750 cm^{-1} qui est attribuée à la vibration de C =C ;
- 4) La bande à 920 qui est attribuée à la liaison aromatique.

VI.2.3. dosage de Boehm

Le dosage de l'acidité et la basicité totales des charbons utilisés a été effectué selon la méthode de Boehm où les groupements basiques sont neutralisés avec une solution HCl (0.1M) alors que les groupements acides sont neutralisés avec des solutions NaHCO_3 , NaOH, Na_2CO_3 (0.1M).

L'analyse de ces fonctions de surface tapissant les charbons étudiés a permis d'identifier selon Boehm l'ensemble des groupements acides et basiques. Les résultats portés sur le tableau nous permettent de constater que les teneurs des fonctions acides sont plus importants que celles des fonctions basiques. Ainsi que les fonctions basiques ne tapissent que le charbon Carbonisé à 700°C.

Tableau 14. Teneurs des fonctions basiques et acides sur charbon activé à 500, 600 et 700°C

	Acide carboxylique	Acide lactonique	Acide phénolique	Totale	Basique
AC-500	0,00267525	0,0012	0,00159	0,0054653	0
AC-600	0,00309	0,00081	0,00189	0,00579	0
AC-700	0,00153	0,00105	0,00264	0,00522	0,00081

VI.2.4. Mesure de potentiel zêta

Les mesures du potentiel zêta ont été réalisées sur l'appareil ZETA-METER DEC, à température ambiante, dans une solution aqueuse de KNO₃ sans changement du pH. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 15**.

Tableau 15. Potentiel zêta de différents charbons préparés

Charbon	Potentiel zêta
AC500	-40
AC600	-33
AC700	-47

Le potentiel Zêta négatif obtenu est dû probablement à l'ionisation des groupements superficiels acides notamment carboxyliques et/ou phénolique en milieu aqueux et peut donc être totalement modifié en présence d'ions déterminants du potentiel.

VI.2.5. Mesure des surfaces BET et des volumes poreux :

La surface spécifique (SBET) qui est déterminée sur un appareil Micrometrics (ASAP 2010) par adsorption d'azote à 77 K selon la méthode classique de Brunauer Emmet et Teller ou BET. Le volume poreux (Vp) est déduit de l'isotherme d'adsorption de l'azote dans la zone de condensation capillaire.

Les surfaces BET et les volumes poreux sont présentés dans le **tableau 16** suivant :

Tableau 16. Surface BET et volumes poreux des trois charbons actifs

	SBET (m ² /g)	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)
AC500	840	0,35	0,08
AC600	935	0,42	0,045
AC700	1405	0,61	0,05

Le **tableau 16** montre que le traitement thermique du charbon permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux comparativement avec le charbon carbonisé (CA-500). Lorsque la température d'activation passe de 500 à 700°C, la surface spécifique augmente de 67%, ainsi que la microporosité qui atteint une valeur de 0,61cm³/g par comparaison avec 0,35cm³/g pour le charbon activé à 500°C.

VI.3. Adsorption des molécules organiques sur les charbons actifs :

Les composés phénoliques sont des polluants organiques toxiques souvent rencontrés dans les effluents résultant de diverses industries (raffinages, pétrochimiques, pharmaceutiques, *etc.*).

L'étude de l'élimination du phénol dans un milieu aqueux a été réalisée dans un premier temps sur les expériences qui ont été effectuées en conditions statiques à température ambiante et sous pression atmosphérique.

VI.3.1. Etude cinétique de l'adsorption du phénol sur charbon actif : Influence de la concentration en phénol

L'adsorption du phénol dans un milieu aqueux a été suivie sur le charbon actif calciné à 700°C. L'influence de la concentration a été étudiée, Pour cela des expériences ont été réalisées en mettant en contact une solution de concentration en phénol variant de 0,1g/L à 1,6g/L, avec 200 mg du charbon actif. La concentration en phénol résiduel a été suivie au cours du temps par spectrophotomètre UV. La quantité de phénol retenue sur le charbon est estimée par différence entre la concentration initiale et la concentration en phénol de la solution à un temps donné. L'évolution de cette quantité adsorbée dans le charbon actif en fonction du temps a été reportée dans la **Figure 49**.

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du phénol sur le charbon calciné à 700 (**Figure 49**) permet de mettre en évidence deux zones :

- la première partie de la courbe révèle une adsorption rapide avec une capacité maximale d'adsorption atteinte au bout d'environ 1 minute ;
- la deuxième et dernière partie se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a l'équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes. On observe que pour les conditions expérimentales choisies, la quantité de phénol adsorbée augmente avec la concentration initiale (**Tableau 17**), par contre le pourcentage d'adsorption diminue due à la diminution du nombre des sites actifs accessibles due à la quantité plus importante des polluants présents dans l'eau.

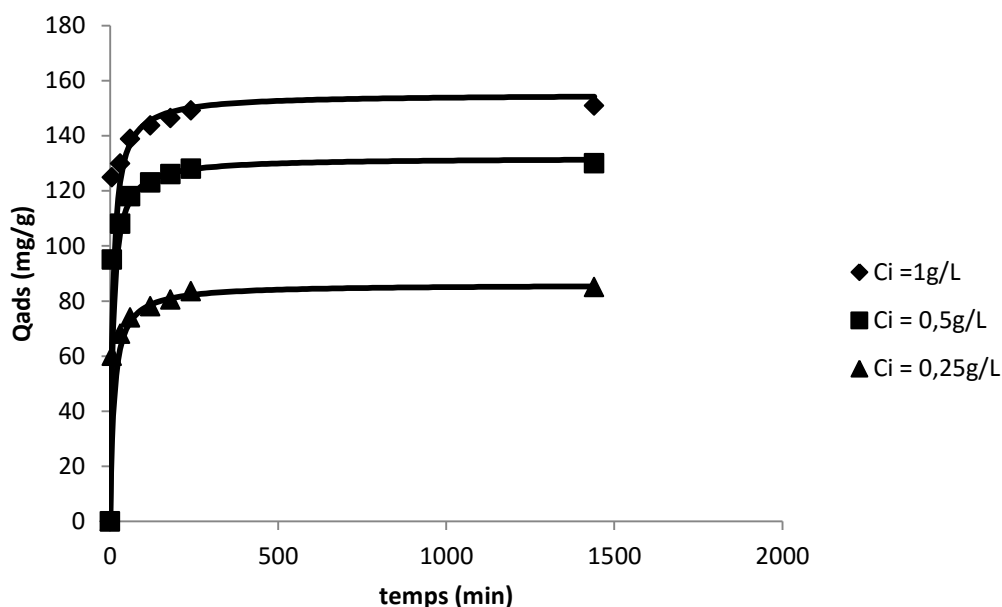


Figure 49. Cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif calciné à 700°C.

Tableau 17. Pourcentage d'adsorption, concentration initiale du phénol sur le charbon actif calciné à 700°C

C_i (g/L)	0,25	0,5	1
Q_{ads} (mg/g)	86	132	155
K (g.mg⁻¹.min⁻¹)	0,001	0,00095	0,00083
% d'adsorption	67	53	31

Différents modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire les résultats expérimentaux.

Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

Il a été supposé dans ce modèle que la vitesse d'adsorption à instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre **Q_e**, et la quantité adsorbée l'instant **Q_t**, Ce modèle est représenté par l'équation (11) :

$$\ln \frac{Q_e}{Q_e - Q_t} = K_1 t$$

Où **K₁** (1/min,) est la constante de vitesse de pseudo premier ordre, Si ce modèle décrit correctement la cinétique d'adsorption, les paramètres cinétiques de ce modèle peuvent être obtenus en traçant la droite :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - K_1 t$$

Où **(-K₁)** est la pente de cette droite et l'ordonnée à l'origine,

Modèle cinétique du pseudo-second ordre

C'est un modèle fréquemment utilisé en adsorption, Il a été appliqué pour l'adsorption de plusieurs composés sur charbon actif, Contrairement au modèle du pseudo premier ordre, il est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption et suppose un mécanisme de chimisorption [138], Les hypothèses de ce modèle sont :

- L'adsorption se déroule sur les sites localisés ; il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- La vitesse de désorption est négligeable devant celle d'adsorption ;
- Le maximum d'adsorption correspond à la formation d'une monocouche d'adsorbats sur la surface du charbon actif.

Le modèle pseudo-second ordre est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}$$

Où K_2 est la constante du pseudo-second ordre (g/ mol.min) et t le temps (minute), Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique K_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e (mg/g), peuvent être obtenus grâce à la représentation de : où $1/Q_e$ est la pente et $1/(K_2 \cdot Q_e^2)$ est l'ordonnée à l'origine.

Modèle de la diffusion intraparticulaire :

La diffusion intraparticulaire est décrite par l'équation :

$$Q = \frac{V}{m} K t^{1/2}$$

Où

- K est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ;
- Q : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à un instant t ;
- m : masse de l'adsorbant en g ;
- V : volume de la solution en L.

La représentation graphique de qt en fonction de la racine carrée du temps donne une droite dont la pente égale à la constante de vitesse de diffusion K_i . Cette équation nous permet de calculer la constante de vitesse de diffusion (K). Il a été observé que les constantes de vitesse de diffusion augmentent dans le même sens que la concentration initiale en phénol.

Le modèle cinétique pseudo-second ordre utilisé pour la modélisation de courbes expérimentales de l'adsorption du phénol aux différentes concentrations a montré une meilleure description des résultats par rapport à ceux du pseudo-premier ordre et la diffusion intraparticulaire (Figures 50, 51 et 52).

Ce modèle montre un ordre global 2 pour l'adsorption avec un ordre partiel 2 par rapport aux sites libres et un ordre partiel 0 par rapport au soluté.

Les constantes de vitesse théorique déterminées à partir des modèles théoriques sont présentées dans le **tableau 18** obtenues à partir des **Figures 50, 51 et 52**.

Les coefficients de corrélation pour le modèle du pseudo second ordre obtenus aux différentes concentrations sont très élevées et est de l'ordre de 1. Ce qui suggère que ce modèle est la meilleure pour décrire les points expérimentaux. D'autre part, les valeurs de K à 0,250 ; 0,500 et 1g/L varie de 0.0015 à 0.00048 $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ et elles sont inversement proportionnelle à la concentration initiale du phénol.

Tableau 18. Constantes de vitesse théoriques déterminées à partir du modèle théorique utilisé

C_i (g/L)	0,250	0,500	1
Pseudo-premier ordre			
K	0,0019	0,002	0,0022
Q _e	2,45	2,59	2,96
R ²	0,70	0,67	0,52
Pseudo second ordre			
K ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	0,0015	0,00065	0,00048
Q _e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	85	130	152
R ²	0,999	0,999	0,999
Diffusion Intraparticulaire			
K _w	1,2	1,55	4,4
R ²	0,55	0,5	0,3

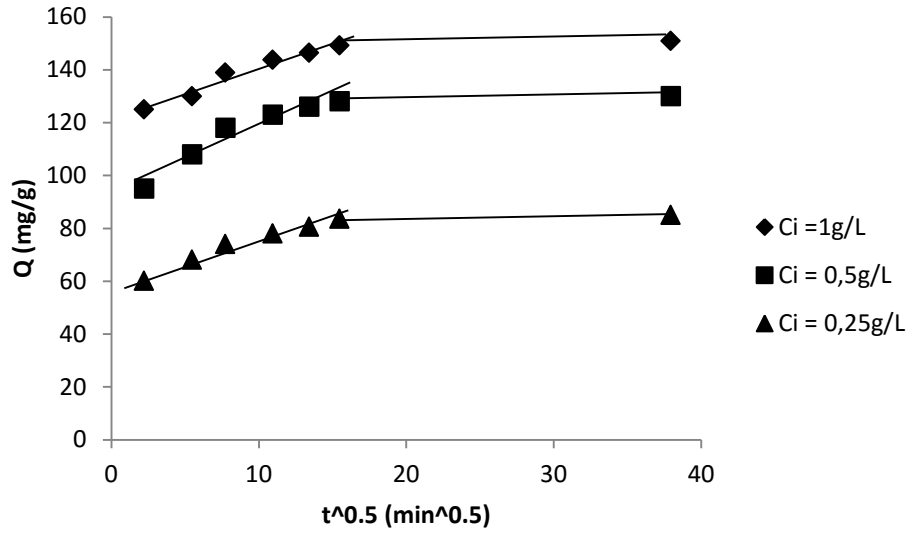


Figure 50. Evolution de Q en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations

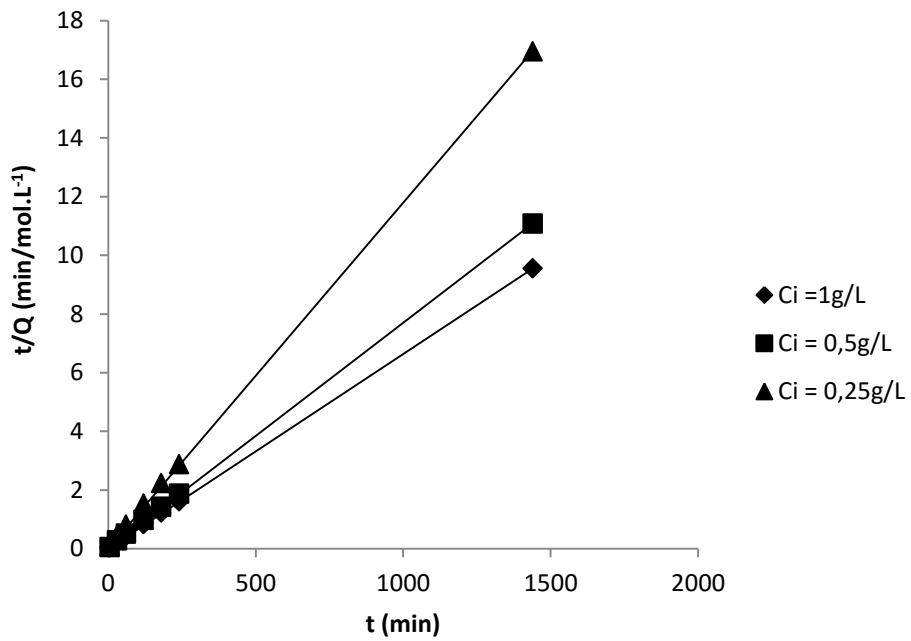


Figure 51. Evolution de t/Q en fonction du temps à différentes concentrations

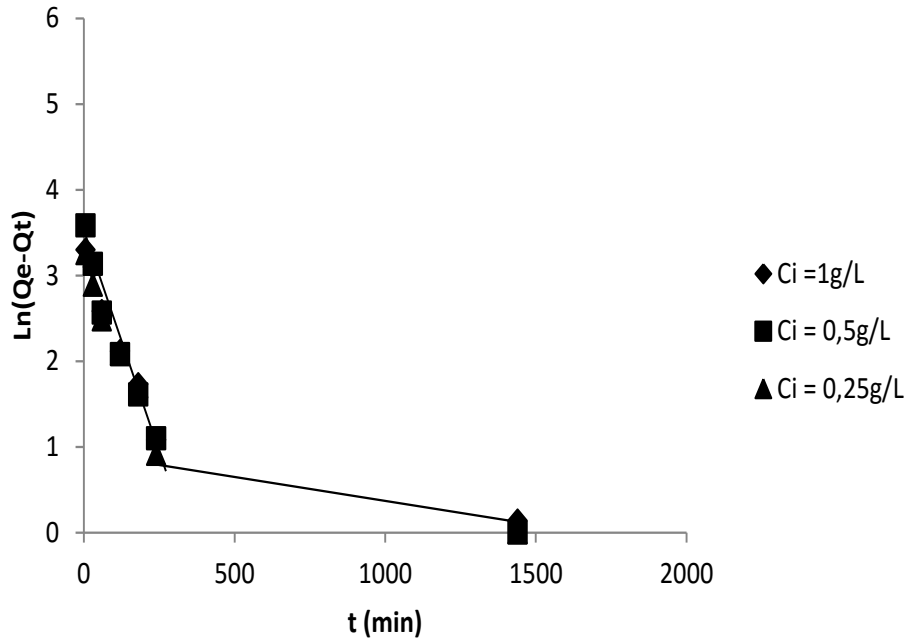


Figure 52. Evolution de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction de t à différentes concentrations

VI.3.2. Effet de la température :

L'influence de la température sur la capacité d'adsorption du phénol sur le charbon actif calciné à 700°C a été étudiée, pour cela des expériences ont été réalisées avec une solution de concentration en phénol de $0,8\text{g/L}$ aux différentes températures ($T = 20 ; 30$ et 40°C), L'ensemble des résultats obtenus a été reporté sur la **Figure 53**.

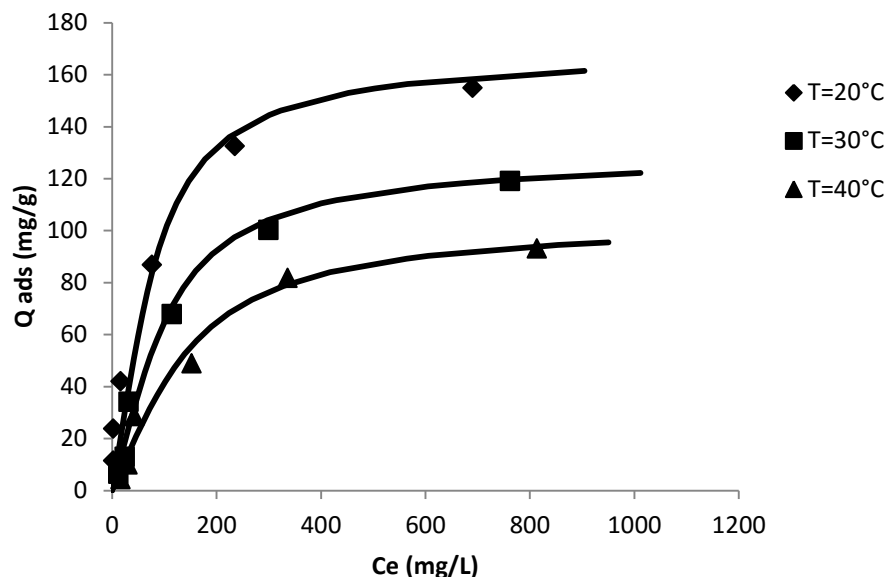


Figure 53. Isothermes d'adsorption du phénol sur charbon en fonction de la température.

L'augmentation de la température des échantillons à 30 et 40°C, se traduit par une diminution de l'adsorption du phénol sur ce charbon actif. À 40°C, la capacité a été réduite d'environ 40% par rapport à celle de 20°C. Avec l'augmentation de la température, la stabilité des liaisons entre les sites actifs du charbon et le phénol diminuerait. Cet effet négatif de l'adsorption à température élevée, est rapporté par plusieurs auteurs sur des matériaux et polluants différents : comme par exemple, Bereket et al, [139], dans l'étude de l'adsorption des métaux lourds sur de la bentonite et Demirbas [140], dans l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur des déchets agricoles, Les constantes d'adsorption à 20°C sont supérieures à celles des températures de 30 et 40°C, Cela reflète la plus grande force ou l'affinité existante entre le charbon et phénol à 20°C. L'effet exothermique de l'adsorption est confirmé par ces constantes. Ensuite les différentes courbes théoriques ont été tracées à l'aide du modèle de Fowler Guggenheim dont l'équation est représentée ci-dessous :

$$KC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$$

Ce modèle est basé sur la thermodynamique statistique et tient en compte les interactions entre les molécules adsorbées. Par ailleurs la linéarisation de cette fonction s'exprime par :

$$\ln\left[\frac{C(1-\theta)}{\theta}\right] = -\ln K + \left[\frac{2\theta}{RT}\right] \text{ qui permet de calculer K et W.}$$

Ce type de courbe correspond à une faible interaction adsorbant-adsorbat aux faibles concentrations, puis celle-ci augmente avec la concentration, ce qui implique des interactions plus fortes entre adsorbant et adsorbat et aussi entre les molécules du phénol elles-mêmes,

Les différents paramètres du modèle de Fowler-Guggenheim pour les isothermes précédentes sont représentés dans le **tableau 19**.

Tableau 19. Valeurs des paramètres du modèle de Fowler Guggenheim des isothermes du phénol obtenues aux différentes températures

	20°C	30°C	40°C
K (L/g)	7,4	6,0	4,5
W (J/mol)	-1280	-1240	-1200
Qads (mg/g)	155	120	95

Avec

- K : constante relative aux interactions adsorbat-adsorbant ;
- W : énergie d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- Qads : quantité adsorbée maximale.

Ces paramètres sont en parfaites corrélations avec les résultats obtenus, où on observe que la constante d'interactions adsorbant-adsorbat est plus importante à basse température. Par contre l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées est constante et est de l'ordre de -1250 J/mol.

Le phénomène exothermique de l'adsorption, peut se justifier aussi par les grandeurs thermodynamiques classiques, d'enthalpie (ΔH°), d'entropie (ΔS°) et d'énergie libre (ΔG°).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\Delta G^\circ/T$ en fonction de $1/T$. Les valeurs négatives de ΔH° et ΔS° (**Tableau 20**), montrent que la réaction d'adsorption est exothermique et que durant l'adsorption, le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface solide/solution,

- ΔS° : variation d'entropie standard ;
- ΔH° : variation d'enthalpie standard ;
- ΔG° : variation d'énergie libre standard.

Tableau 20. Détermination des Paramètres Thermodynamiques

T (°C)	K (L/g)	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS(J/mol,K)
20	7,4	-4870	-19010	-48
30	6	-4510	-19010	-48
40	4,5	-3910	-19010	-48

VI.3.3. Influence de la masse de l'adsorbant sur la concentration résiduelle du phénol :

Au cours de cette étape, on a fait varier la masse du charbon actif introduite (1 à 8g /L), pour une teneur initiale constante en phénol et pendant 4 heures d'agitation.

Les résultats obtenus montrent que l'élimination du phénol augmente avec la masse du charbon actif en poudre introduite.

Nous pouvons remarquer que des bons rendements sont obtenus à partir d'une dose de charbon actif en poudre de 25mg. Pour une masse de 200mg du charbon actif en poudre, le maximum d'élimination du phénol atteint une valeur de 99%. En outre, l'augmentation de la masse d'adsorbant entrainera une diminution de la capacité d'adsorption (q_e). Aux faibles doses du charbon, tous les types de sites sont entièrement exposés et l'adsorption sur la surface est rapide, ce qui entrainera une valeur de la capacité d'adsorption importante ($Q_e = 48\text{mg/g}$ à 25mg du charbon). Mais, lorsque la masse d'adsorbant augmente, la disponibilité des sites de hautes

énergies diminue et donc une plus grande fraction des sites de faible énergie sera occupée, ce qui entraîne de valeurs de capacité d'adsorption faibles. On remarque à partir de cette étude que la masse du charbon optimale est de 50mg pour 25mL de solution.

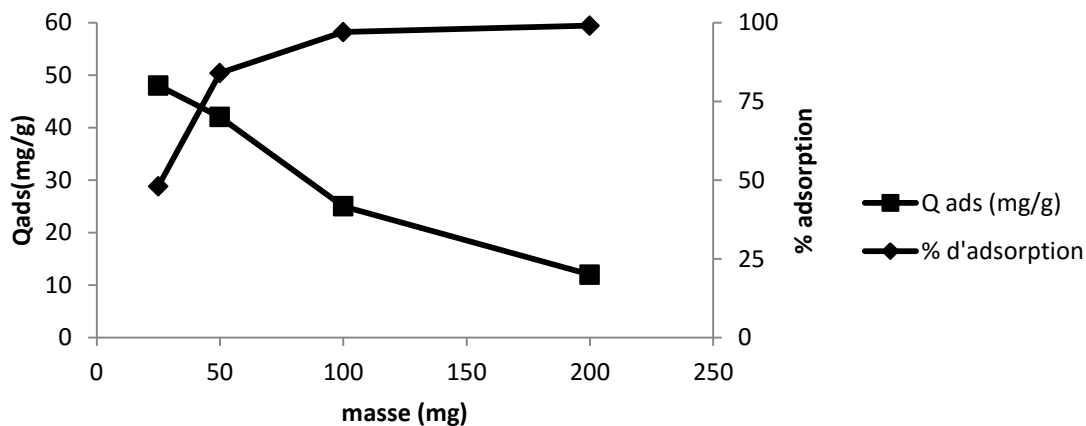


Figure 54. Effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du phénol.

VI.3.4. Effet de la température d'activation du charbon sur l'adsorption du phénol :

L'étude de l'adsorption du phénol a été réalisée à température ambiante, à pression atmosphérique et dans une gamme de concentration [50-1000] mg.L⁻¹ sur les 3 charbons actifs calcinés aux différentes températures. Les isothermes d'adsorption du phénol sur les différents charbons actifs sont présentées sur la **Figure 55** suivante.

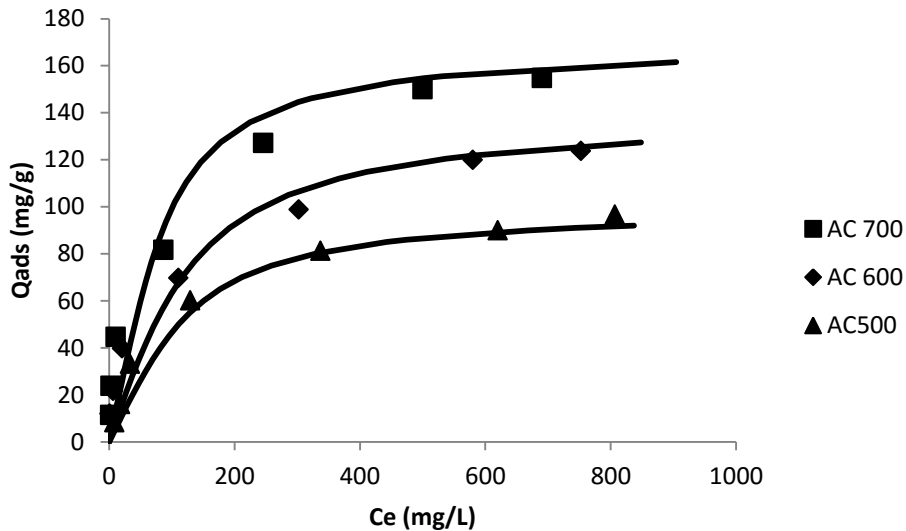


Figure 55. Isothermes d'adsorption du phénol sur les 3 charbons actifs

La **Figure 55** montre que la meilleure adsorption est obtenue sur le charbon actif calciné à 700°C, la plus faible adsorption est obtenue sur le charbon actif calciné à 500°C. Ces résultats peuvent être dus à la grande surface spécifique du charbon calciné à 700°C, mais encore à l'affinité des groupements basiques du charbon 700°C avec l'hydrogène du groupement hydroxyle du phénol.

Les paramètres du modèle de Fowler Guggenheim sont indiqués dans le **tableau 21**.

Tableau 21. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim des différents charbons

	AC 500	AC 600	AC 700
K (L/g)	5,0	6,1	7,4
W (J/mol)	-1220	-1200	-1280
Qads (mg/g)	100	125	155

Les résultats tirés du **tableau 21** montrent que l'augmentation de la température de calcination et ensuite la surface spécifique entraîne une augmentation des constantes

d'interaction adsorbant-adsorbat K, par contre les énergies d'interactions entre les molécules adsorbées restent peu sensibles à cette variation.

VI.3.5. Effet du pH lors de l'adsorption du phénol sur le charbon actif carbonisé à 700°C :

Les résultats précédents ont été obtenus pour des solutions du phénol sans modification du pH, soit un pH autour de 7.

L'influence du pH sur la capacité d'adsorption a été ensuite étudiée dans le but de choisir le meilleur pH pour l'étude de cette adsorption, elle a été effectuée pour trois pH, acide, basique et neutre. Différentes expériences ont été réalisées à pH 4, celui-ci est obtenu par l'ajout de HCl aux différentes solutions, elles sont comparées à celles réalisées à pH 7 qui correspond sensiblement au pH des solutions initiales (eau + composés organiques), et celles réalisées à pH 9 obtenu par l'ajout de NaOH aux solutions.

L'effet du pH au cours de l'adsorption du phénol sur le charbon actif carbonisé à 700 a été examiné et les résultats obtenus sont représentés sous formes d'isothermes et toujours modélisés selon le modèle de Fowler Guggenheim sur la **Figure 56**.

A partir de cette figure, on peut observer que la meilleure adsorption a été obtenue à pH égal 7 avec une quantité d'adsorption maximale de l'ordre de 155mg/g. Donc la meilleure adsorption se fait à pH inférieur au pKa du phénol ($pK_a = 9.95$) où l'espèce prédominante est C_6H_5OH et l'adsorption la plus faible est obtenue à pH basique due aux espèces dissociés qui se forment à ce pH et qui provoquent une répulsion avec la surface chargée négativement. Finalement à pH très acide une adsorption intermédiaire est obtenue due à la protonation partielle sur la surface.

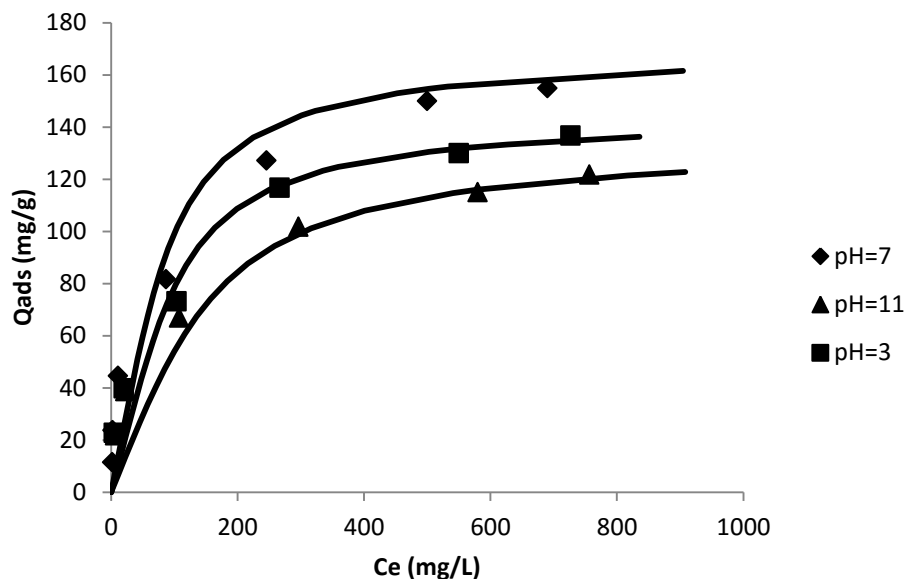


Figure 56. Isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif carbonisé à 700°C en fonction du pH.

Comme précédemment les courbes théoriques déterminées par le modèle de Fowler-Guggenheim nous ont permis de tirer les différents paramètres qui sont représentés dans le **tableau 22**.

Tableau 22. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim de l'adsorption du phénol sur charbon actif carbonisé à 700°C en fonction du pH.

	pH=3	pH=7	pH=11
K (L/g)	6.35	7.4	4.5
W (J/mol)	-1350	-1280	-1220
Q_{ads} (mg/g)	122	155	136

Les paramètres de Fowler Guggenheim présentés dans le **tableau 22** sont en parfaite corrélation avec les résultats obtenus.

VI.3.6. Adsorption de l'aniline sur charbon actif : Effet de la température de carbonisation du charbon actif sur l'adsorption de l'aniline :

Dans la partie précédente nous avons étudié l'adsorption du phénol, et nous avons montré l'effet de la porosité du charbon, ainsi du pH de la solution pour son adsorption sur les charbons actifs. Dans cette seconde partie nous nous intéressons à l'étude de l'adsorption de l'aniline, en se basant sur les principaux paramètres étudiés précédemment ensuite nous comparerons les résultats obtenus avec ceux du phénol.

Les amines aromatiques sont introduites dans l'environnement par différentes voies. C'est le cas de l'aniline dont la présence dans l'environnement provient essentiellement de rejets d'eaux industrielles (fabrication de pesticides, produits pharmaceutiques, teintures, *etc.*) [61]. L'aniline peut être hautement toxique et provoquer une méthémoglobinémie et une neurotoxicologie. Des effets cancérigènes ont été observés lors d'essais sur des animaux et sont suspectés chez l'être humain [141]. Diverses études ont montré que l'adsorption est le procédé le plus efficace pour l'élimination de micropolluants organiques, c'est un traitement de choix pour l'élimination des molécules dissoutes à faibles masses moléculaires.

Dans la première partie nous avons étudié l'adsorption du phénol sur des charbons actifs carbonisés à différentes températures, et nous avons montré l'importance de la surface BET dans l'adsorption, pour cela nous avons étudié ses propriétés sur l'adsorption de l'aniline (une molécule faiblement basique).

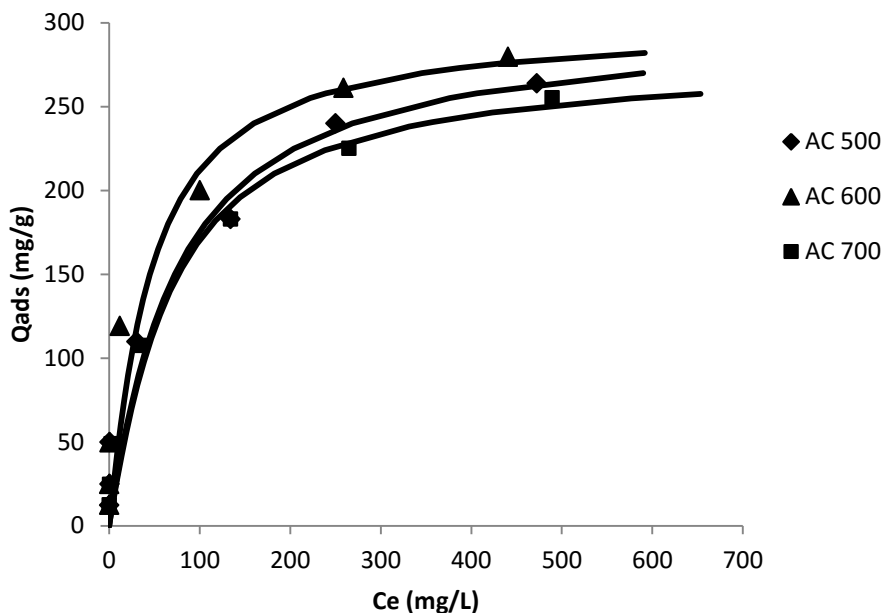


Figure 57. Isothermes d'adsorption de l'aniline sur charbon en fonction de la température de carbonisation.

Les isothermes présentées sur la **Figure 57** montrent que la meilleure adsorption est obtenue sur le charbon calciné à 600°C, ce charbon qui a le caractère le plus acide d'après les résultats obtenus lors du dosage de Boehm (**tableau 14**).

L'aniline est une base faible, et sa plus forte interaction est obtenue sur le charbon qui a le caractère acide. Donc ces résultats montrent que la surface spécifique du charbon n'est pas le seul facteur qui affecte l'adsorption mais, il existe d'autres paramètres comme les caractères acido-basiques des molécules peuvent encore jouer un rôle primordial.

D'autre part le tracé théorique des isothermes par le modèle de Fowler Guggenheim montre une bonne efficacité à décrire les courbes. Le **tableau 23** représente les différents paramètres de Fowler Guggenheim.

Tableau 23. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de l'aniline sur différents charbons actifs.

	AC 500	AC 600	AC 700
K (L/g)	12.2	18.1	12.1
W (J/mol)	-530	-550	-500
Qads (mg/g)	260	280	255

D'après les résultats obtenus dans le **tableau 23**, On observe que les énergies d'interaction entre molécules adsorbées sont pratiquement insensibles à la nature du charbon actif. Le tableau confirme, encore une fois, que l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbat est plus importante pour l'aniline sur le charbon carbonisé à 600 que sur les 2 autres charbons.

Dans le but de confirmer notre hypothèse sur l'effet du caractère acido-basique des molécules, nous avons étudié l'effet du pH de la solution sur l'adsorption de l'aniline. La **Figure 58** présente la variation de l'adsorption de l'aniline sur le charbon actif calciné à 600°C aux pH compris entre 3 et 11.

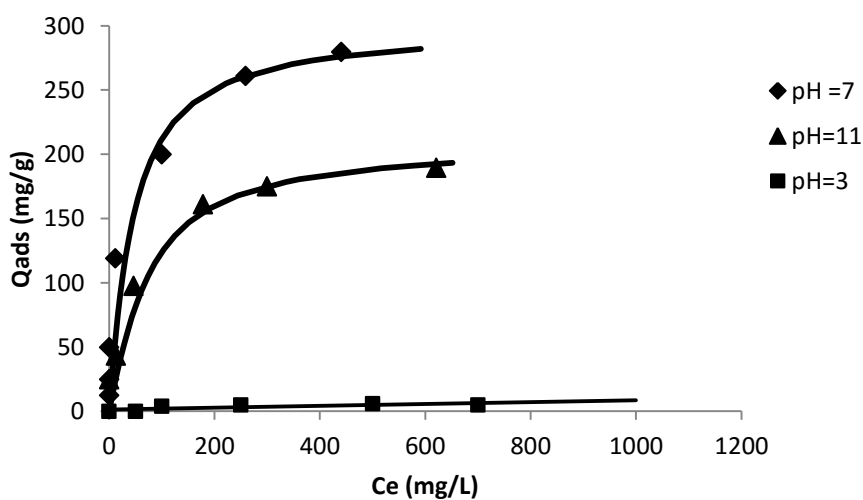


Figure 58. Isothermes d'adsorption de l'aniline sur charbon actif carbonisé à 600°C en fonction du pH.

Ces isothermes montrent que la meilleure adsorption est obtenue à $\text{pH} = 7$. Ce qui explique la basicité de la molécule d'aniline qui vient s'adsorber sur le charbon actif le plus acide C-600 et dans une solution neutre où l'aniline est sous forme $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Alors à pH basique la surface du charbon actif devient fortement chargée négativement et une répulsion a lieu entre l'aniline basique et la surface qui devient chargée négativement.

Alors à pH très acide ($\text{pH} = 3$) une adsorption est presque nulle est obtenue due à la répulsion entre la surface acide du charbon et la molécule protonnée de l'aniline. Comme précédemment les isothermes sont modélisées par le modèle de Fowler-Guggenheim et les paramètres sont présentés dans le **tableau 24** :

Tableau 24. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim de l'adsorption de l'aniline sur charbon actif AC600 en fonction du pH .

	pH=3	pH=7	pH=11
K (L/g)	-	18.1	9
W (J/mol)	-	-550	-600
Qads (mg/g)	-	280	195

VI.3.7. Etude de l'adsorption de l'acide benzoïque (AB) en fonction de la température de carbonisation du charbon et en fonction du pH :

Dans un but purement comparatif, nous avons étudié les propriétés d'adsorption de l'Acide benzoïque (AB) en solution aqueuse vis-à-vis de différents charbons préparés afin d'établir un classement selon leurs affinités envers le polluant étudié.

D'après la figure, concernant l'acide benzoïque la meilleure adsorption est obtenue sur le Charbon actif carbonisé à 700°C (charbon le plus basique et le plus poreux), ce qui est en parfaite corrélation avec les résultats obtenus précédemment où la meilleure adsorption est obtenue grâce à l'interaction acido-basique, entre la molécule acide et l'adsorbant basique.

La forte affinité de ce composé à s'adsorber est due essentiellement à la présence des groupements OH de l'acide carboxylique. Les adsorbants pourraient, en effet, avoir la capacité de donner des électrons et par conséquence d'induire la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons π , entre les oxygènes basiques de l'adsorbant et l'hydrogène acide de la molécule de l'acide benzoïque.

De plus, dans le cas d'un noyau aromatique, la disponibilité électronique est fortement influencée par les groupements hydroxyles (fortement attracteurs d'électrons). Ils vont donc induire la formation de complexes stables entre le noyau aromatique et la surface du charbon actif. Cette tendance a été vérifiée dans diverses études, dans le cas des charbons actifs [16][18].

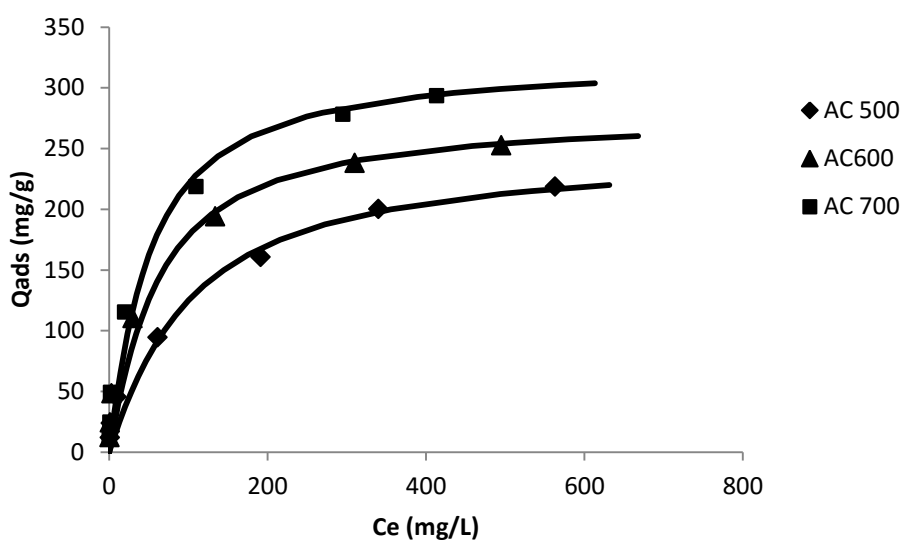


Figure 59. Isothermes d'adsorption de l'acide benzoïque sur les 3 charbons actifs

Les isothermes obtenues ont été modélisées par le modèle de Fowler-Guggenheim, et les différents paramètres sont présents dans le **tableau 25** :

Tableau 25. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de l'acide benzoïque sur différents charbons actifs.

	AC 500	AC 600	AC 700
K (L/g)	8.2	13.3	16.4
W (J/mol)	-490	-500	-490
Qads (mg/g)	220	255	295

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'énergie d'interaction adsorbant-adsorbant augmente avec l'augmentation de la basicité du charbon.

De la même façon et dans le but de confirmer les interactions adsorbants-adsorbats, nous avons étudié l'effet du pH qui joue un rôle important lors de l'adsorption. L'étude de l'adsorption de l'acide benzoïque sur le charbon carbonisé à 700°C, a été effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11.

Le choix de cette gamme de pH est définie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques du de l'acide benzoïque présentes en fonction du pH. Ce dernier est ajusté si besoin en début d'expérience avec de l'hydroxyde de sodium ou de l'acide chlorhydrique. L'effet de ce paramètre est examiné sur une solution de concentration en phénol de 1g/L et les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 60**.

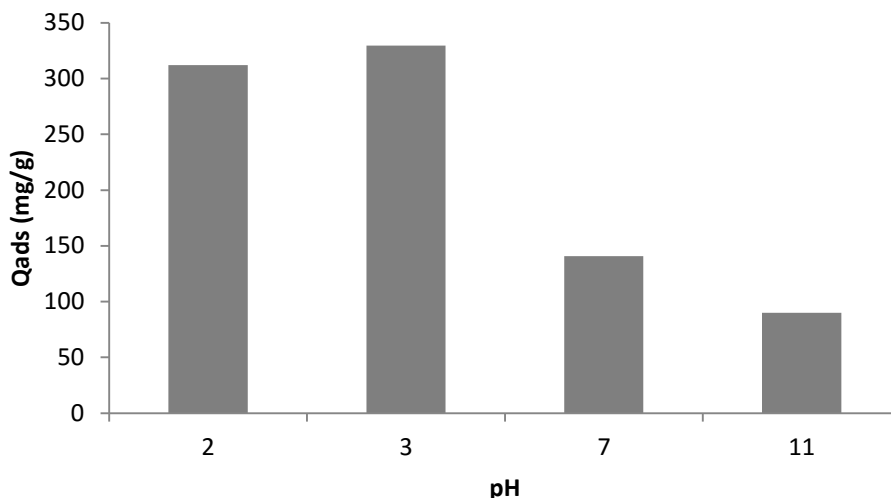


Figure 60. Effet du pH sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur le charbon carbonisé à 700°C.

On constate, que la quantité d'acide benzoïque adsorbée à l'équilibre est plus importante quand le pH est inférieur à la valeur du pKa (4.2). Par contre, pour des valeurs de pH supérieur ($\text{pH} \geq 10$) où l'acide existe sous forme benzoate, on observe une forte chute de la capacité d'adsorption.

Ces résultats sont en parfait accord avec de nombreuses études[59][142]. En effet, l'adsorption des composés organiques est défavorisée en milieu basique où l'adsorbat existe sous forme anionique.

La forte affinité de ce composé à s'adsorber est due essentiellement à la présence des groupements hydroxyles mais dans un milieu fortement acide ($\text{pH}=2$), la surface du charbon devient partiellement protonnée et donc une répulsion partielle entre la molécule acide et les charges positives du charbon.

VI.4. Synthèse des résultats obtenus en adsorption des molécules organiques sur le charbon actif :

Les séries d'expériences d'adsorption en condition statique du phénol, de l'aniline et de l'acide benzoïque sur différents types de charbon ont permis d'obtenir une échelle d'adsorption de ces

molécules. Le **tableau 26** reporte les différents résultats obtenus pour ces molécules sur le charbon actif carbonisé à 700° C.

Tableau 26. Capacités d'adsorption de différentes molécules étudiées sur le Charbon actif carbonisé à 700°C.

	pH= 3	pH =7	pH=11
Aniline	-	285	195
Phénol	122	155	136
Acide benzoïque	330	140	90

Nous pouvons ainsi donner l'échelle d'adsorbabilité sur le charbon carbonisé à 700°C en fonction du pH de la solution. A pH acide la meilleure adsorption est obtenue pour la molécule la plus acide et la moins soluble qui est l'acide benzoïque.

Par contre un changement dans l'ordre d'adsorption à pH neutre et basique est obtenu, et malgré l'effet de la solubilité des molécules étudiées, l'aniline est la plus adsorbée, cette molécule qui se présente sous sa forme moléculaire non ionisée à ces 2 pH, est facilement adsorbé en comparaison avec le phénol molécule très soluble dans l'eau et l'acide benzoïque qui se présente sous forme dissociée $C_6H_5COO^-$, faible à retenir sur le charbon.

Donc, d'une part c'est le caractère acido-basique de la molécule qui intervient dans l'adsorption. D'autre part, c'est la solubilité qui influe fortement sur l'adsorption sur le charbon actif.

VI.5. Etude de l'absorption des métaux lourds sur différents charbon actifs

VI.5.1. Adsorption du chrome sur différents charbons actifs :

L'étude de l'adsorption du Cr(VI) a été réalisé sur les 3 charbons actifs, à température ambiante, à pression atmosphérique et dans une rangé de concentration [50-500] mg.L⁻¹. Les isothermes d'adsorption sont présentées sur la **Figure 61**.

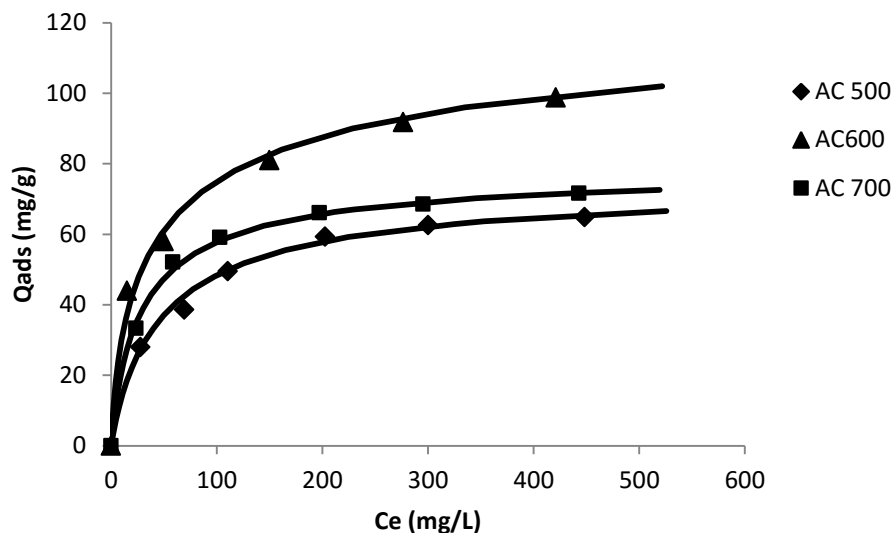


Figure 61. Isothermes d'adsorption du Chrome sur les 3 charbons actifs

La meilleure adsorption est obtenue sur le charbon carbonisé à 600°C, qui est le charbon le moins basique.

Effet du pH :

Il est connu que le pH d'une solution joue un rôle important dans la spéciation des métaux car c'est la forme du métal à pH donné qui détermine sa mobilité, sa solubilité, sa biodisponibilité et sa toxicité. Pour cela, nous avons étudié l'effet du pH de la solution sur l'adsorption du chrome.

La **Figure 62** présente la variation de l'adsorption du Cr sur le charbon carbonisé à 600°C dans une range de pH entre [2-10]. Les résultats obtenus sur la figure montrent que la meilleure adsorption est obtenue à pH égal à 4 avec une quantité d'adsorption maximale égale à 110mg.g⁻¹. Ensuite la capacité d'adsorption a diminué de 15% à pH 7, et jusqu'à 60% à pH 3, et elle devient Presque nul à pH 10.

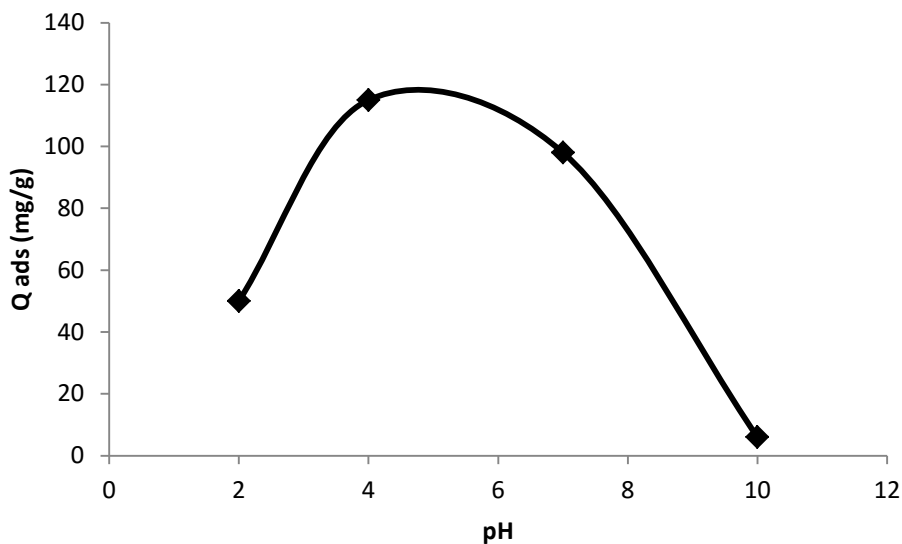


Figure 62. Variation de l'adsorption du chrome en fonction du PH

L'adsorption se fait à un pH acide proche de $pK_a (HCrO_4^-/CrO_4^{2-}) = 6.5$ où l'espèce prédominante à des $pH < 6.5$ est le $HCrO_4^-$ alors qu'à des $pH > 6.5$ l'espèce prédominante est CrO_4^{2-} .

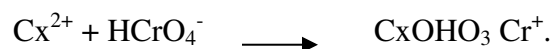
A des pH basiques, la surface du charbon est chargée négativement ce qui conduit à une répulsion avec le CrO_4^{2-} , alors à pH très acide, une partie de $HCrO_4^-$ se convertit en H_2CrO_4 ce qui conduit à une répulsion entre la surface chargée positivement et la molécule acide.

En se basant sur FTIR et DRX on a pu montrer la présence à la surface du charbon d'un oxyde C_xO qui est à l'origine d'une interaction entre le carbone et l'eau selon le mécanisme suivant, à $pH < 7$ il peut exister une réaction d'hydrolyse de l'eau qui amène à la formation d'une charge positive à la surface selon un mécanisme :



Alors à pH très basique la charge négative est prédominante sur la surface.

Ce qui explique l'acquisition de la charge à la surface et qui peut faciliter l'attraction des charges opposés à $pH < 7$ selon le mécanisme :



Donc on peut expliquer la diminution de l'adsorption à $\text{pH} > 7$ par la répulsion électrostatique entre l'excès de la charge négative et l'espèce basique CrO_4^{2-} .

VI.5.2. Comparaison de l'adsorption de différents métaux lourds sur le charbon carbonisé à 600°C :

Dans le but d'étudier l'influence de la nature des ions métalliques sur la capacité d'adsorption du charbon, une étude d'adsorption des métaux suivants : le cuivre et le fer a été effectuée sur le charbon activé à 600°C à pH 7, les résultats obtenus sont présents sur la **Figure 63**.

Le Fer est sous forme de Fe^{2+} , le Cu est sous forme de Cu^{2+} alors que l'espèce prédominante du Cr (VI) est HCrO_4^- . On a déjà montré que la surface du charbon ayant un pH proche de 7 est influencée par la réaction hydrolytique de l'eau. Ce qui provoque une interaction entre le carbone et l'eau après l'acquisition d'une charge positive de l'oxyde présente sur la surface d'où la meilleure adsorption de Chrome due aux interactions électrostatiques entre la charge négative du HCrO_4^- et la charge positive de la surface.

Alors que le fer et le cuivre sont chargés positivement, d'où une répulsion entre la charge positive de ces métaux et la charge positive du carbone, qui est à l'origine de la diminution de son adsorption sur le charbon actif.

Alors le fer a un coefficient d'hydrolyse ($\text{pK}_h = 9.5$) plus important que le cuivre ($\text{pK}_h = 7.53$), ce qui rend son affinité envers l'eau plus important que le Cuivre.

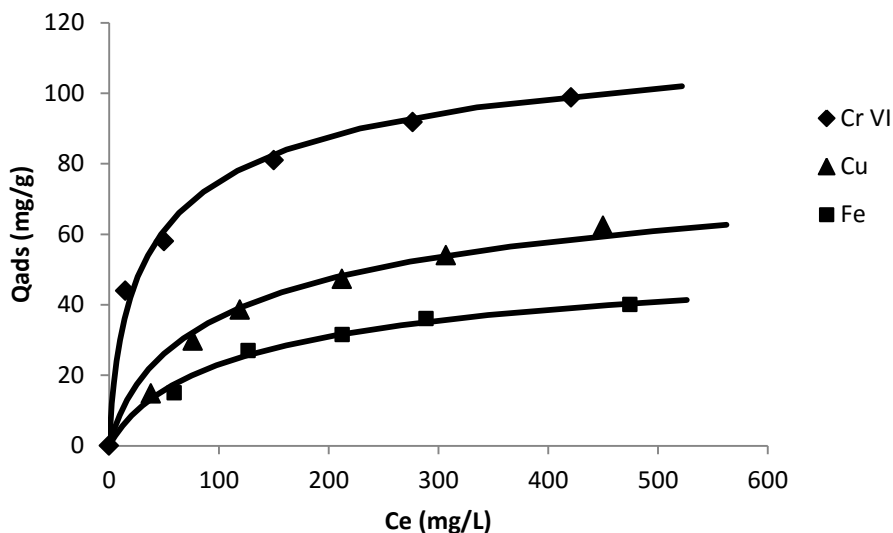


Figure 63. Isothermes d'adsorption des trois métaux sur le charbon actif carbonisé à 600°C.

Les isothermes ont été modélisées par le modèle de Fowler-Guggenheim, et les différents paramètres sont présentés dans le **tableau 27**.

Tableau 27. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de différents métaux sur le charbon actif carbonisé à 600°C.

	Cr (VI)	Fe (II)	Cu (II)
K (L/g)	54	10	13
W (J/mol)	2300	1156	1700
Qads (mg/g)	98	40	62

VI.5.3. Adsorption compétitive entre le Cr^{6+} et le Fe^{2+} :

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'adsorption compétitive du Cr VI en présence du Fe^{2+} et en condition statique afin de voir l'évolution de son comportement lors de l'adsorption quand il est présent avec un autre ion métallique dans l'eau. L'étude a été effectuée à pH=7.

L'adsorption de Cr (VI) sur le charbon carbonisé à 600°C, en absence et en présence du Fe^{2+} a été réalisée à pH=7, et avec une concentration initiale en Fer égale à 0.1g/L. La **Figure 64** résume les isothermes obtenues pour le Cr VI seul et en présence du Fer.

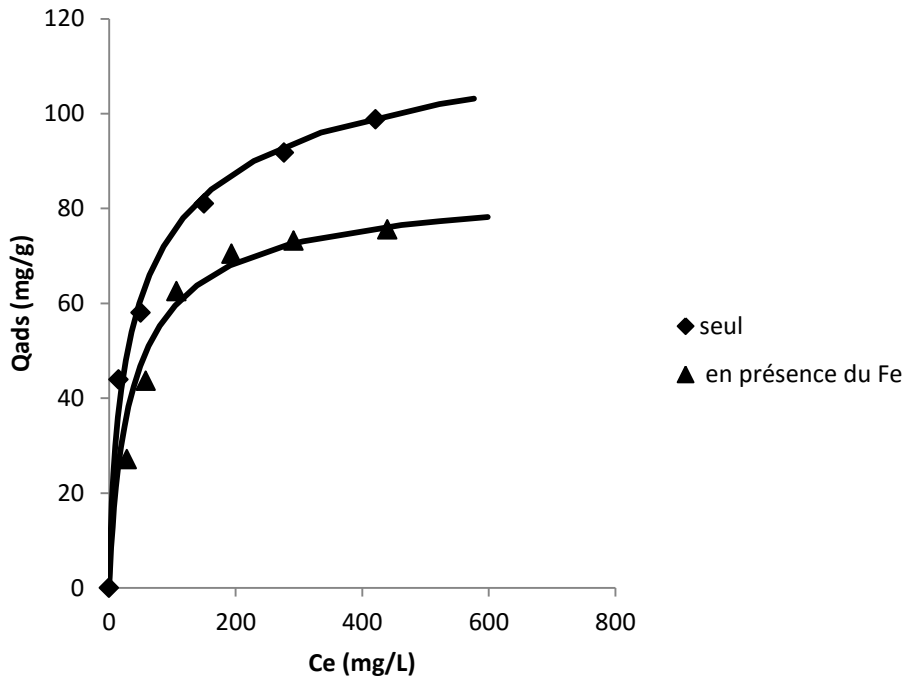


Figure 64. Isothermes d'adsorption du Chrome en présence et en absence du fer.

La présence du Fer ici a un effet négatif sur l'adsorption du chrome, où on observe une chute de la capacité d'adsorption maximale du chrome de plus de 25%.

Cet effet négatif de l'adsorption peut effectivement provenir de l'adsorption de Fe présent dans la solution sur les mêmes sites d'adsorption du chrome.

La constante d'interaction adsorbant-adsorbant tiré du modèle de Fowler Guggenheim (**tableau 28**) du chrome en présence du fer devient plus faible par comparaison avec celui obtenu dans le cas du chrome seul.

Tableau 28. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption du Chrome en présence et en absence du fer.

	Chrome seul	Chrome en présence du Fer
K (L/g)	54	37
W (J/mol)	2300	1630
Qads (mg/g)	98	74

VII. Conclusion :

Dans le but de la valorisation des déchets, nous nous sommes intéressés à la préparation du charbon actif à partir de sciure de bois, et son activation par une solution acide et sa carbonisation aux différentes températures afin d'augmenter la surface spécifique et la porosité et favoriser la formation des groupes fonctionnels à la surface ce qui facilite l'adsorption.

La caractérisation des charbons préparés a été réalisée par différentes techniques comme le BET-DRX et FTIR.

Les diffractogrammes DRX montrent la présence de la phase graphite dans la structure des charbons activés. Les spectres FTIR montrent la présence des groupes fonctionnels comme le –CO, OH, C-C, C-X, C=C dans les trois charbons actifs.

Nous avons montré par BET, l'augmentation de la surface spécifique du charbon avec l'augmentation de la température.

La méthode de Boehm nous a permis d'identifier le caractère acidobasique des charbons.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de ces charbons actifs vis-à-vis du phénol, de l'aniline et de l'acide benzoïque. Cette étude a montré que le charbon carbonisé à 700°C présente des avantages dans l'adsorption du phénol et de l'acide benzoïque alors que le charbon carbonisé à 600°C est le meilleur charbon pour l'adsorption de l'aniline.

L'effet du pH et des groupes fonctionnels a été identifié lors de l'étude de l'adsorption de l'aniline, du phénol et de l'acide benzoïque est déterminée, et nous avons montré que le caractère

acido-basique ainsi que la solubilité interviennent lors de l'adsorption de ces molécules sur les charbons actifs.

Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées par le modèle pseudo second ordre, et les isothermes ont été parfaitement décrites par le modèle Fowler Guggenheim.

Après nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de ces charbons vis à vis des métaux lourds Cr (VI), Fe (II), Cu (II). Cette étude a montré que le charbon activé à 600°C présente des avantages dans la rétention de Cr par rapport au Cu et Fe. Ensuite nous avons pu mettre en évidence un ordre d'adsorption de différents métaux étudiés sur le charbon actif calciné à 600°C, où l'interaction électrostatique des charges opposées et la constante d'hydrolyse sont des paramètres clefs de l'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif.

CHAPITRE VI : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CHAPITRE VI : CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans ce travail, nous avons comme objectif l'étude et l'analyse des propriétés physico-chimiques de l'eau et des sédiments de la rivière Litani. Le choix de la rivière Litani n'était pas au hasard. En effet, l'étude de la qualité de l'eau de cette rivière nous a intéressés du fait que la Litani est la plus importante de toutes les rivières Libanaises, et est l'une des principales sources d'eau au Liban.

Dans cette étude, nous avons choisi sept sites le long de Litani. Ces sites présentent une importance particulière due aux diverses activités humaines se développant à proximité. Trois de ces sites font partie du bassin supérieur et sont : Bednayel, Deir Zanoun et Zahlé, tandis que les quatre autres font partie du bassin inférieur et sont : Khardali, Kakaeyat Al Jiser, Tair Felsay et Jiser Al Qasmieh.

En premier temps, nous avons étudié la qualité de l'eau. Cette étude s'est basée sur l'évaluation des paramètres physico-chimiques de l'eau (T, pH, EC et TDS), sa teneur en anions (NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et PO_4^{3-}), en cations (Na, K, Ca et Mg) et en métaux (Cr, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn). En second temps, et puisque la nature des sédiments de la rivière influence beaucoup la qualité de l'eau, l'étude s'est également concentrée sur l'évaluation des caractéristiques des sédiments telles que : leurs granulométries, leurs caractéristiques minéralogiques, leurs potentiels zêta et leurs contaminations métalliques.

Nous avons constaté que les principales préoccupations viennent des nitrites, des phosphates, du TDS et des métaux toxiques qui se trouvent à des teneurs élevées dans plusieurs sites. En ce qui concerne l'étude de l'EC, du pH ainsi que du chlorure et du sulfate, nous avons trouvé que leurs concentrations sont généralement inférieures aux normes fixées pour le WHO.

Cependant, les valeurs obtenues en cuivre, fer, zinc et plomb dans les sédiments de certains sites représentent un risque de pollution élevé et grave au niveau des 3 sites particuliers (Bednayel,

Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh). Ces 3 sites sont donc les plus contaminés, et contiennent une quantité de ces métaux dépassant les limites. Alors, la qualité de l'eau et surtout des sédiments sont atténués dans ces sites.

En conclusion, toutes les eaux contiennent naturellement des ions (Ca^{2+} , Mg^{2+}) en quantité définie. Néanmoins, le changement de la quantité de ces ions, ainsi que l'introduction d'autres ions et métaux, due aux activités humaines, contribue à la pollution de l'eau.

Afin d'assurer une bonne qualité de l'eau, il est nécessaire donc d'effectuer une analyse chimique de principaux ions et métaux et surtout pour les sites Bednayel, Deir Zanoun et Jiser Al Qasmieh les plus contaminés.

De plus, et afin de solidifier cette étude et notre compréhension générale sur la pollution du Litani, et d'autres rivières libanaises, il est important de faire une étude plus détaillée liant chaque paramètre et contaminant à sa source. Ceci aidera à limiter ou réduire des polluants spécifiques dans la rivière en ménageant d'où ils viennent.

Enfin dans un souci de contribution à la dépollution de la rivière de Litani, nous avons consacré la dernière partie de cette thèse à l'étude de l'adsorption des polluants présents dans l'eau sur charbon actif. En effet, la caractérisation physico-chimique de la rivière de Litani ainsi que celle des eaux usées de la plaine de Bekaa qui sont souvent versées dans la rivière, a permis de constater que les eaux étudiées sont relativement chargées en divers polluants.

Elles se caractérisent par la présence des matières organiques et des teneurs en ammonium, orthophosphates et en sulfates également élevées. Les mesures des métaux lourds et de quelques éléments toxiques ont montré également l'existence de nombreux métaux lourds parmi lesquels le chrome, le fer, le cuivre, le Manganèse, le plomb, le zinc etc. La teneur en certains d'entre eux reste très élevée et dépasse les normes admises pour l'eau potable et pour l'irrigation, particulièrement pour le chrome.

Ce qui nous a amenés à nous intéresser au cours de cette étude à la présence du chrome, fer et cuivre. Deux types de polluants ont été étudiés :

- a) Le phénol et l'aniline qui constituent pour la plupart des colorants, les matières premières dans le procédé de synthèse, et qui par conséquent sont susceptibles d'être retrouvés dans les rejets aqueux de l'industrie textile, et l'acide benzoïque qui est utilisé comme conservateur au standard international du Codex alimentarius ;
- b) Les métaux lourds sont des micropolluants de nature à entraîner les nuisances même quand ils sont rejetés en quantités très faibles dans la rivière. D'ailleurs, de petites quantités en proportion (mesurées en microgrammes par litre) sont souvent compensées par un effet volume compte tenu de l'importance des débits d'eau.

Dans le but d'étudier l'influence de la nature des ions métalliques sur la capacité d'adsorption du charbon, une étude d'adsorption de divers types des métaux a été effectuée. Les métaux choisis sont le cuivre (II) et le fer (II) et l'adsorption a été effectuée sur le charbon activé à 600°C à pH 7.

Le Fe (II) est sous forme de Fe^{2+} , le Cu (II) est sous forme de Cu^{2+} alors que l'espèce prédominante du Cr (VI) est HCrO_4^- . On a montré que la surface du charbon à un pH proche de 7 est influencée par la réaction hydrolytique de l'eau. Ce qui provoque une interaction entre le carbone et l'eau après l'acquisition d'une charge positive de l'oxyde présente sur la surface et donc une meilleure adsorption de Chrome due aux interactions électrostatiques entre la charge négative du HCrO_4^- et la charge positive de la surface.

Alors que le fer et le cuivre sont chargés positivement d'où une répulsion entre la charge positive de ces métaux et la charge positive du carbone, qui est à l'origine de la diminution de son adsorption sur le charbon actif. De plus, le fer a un coefficient d'hydrolyse ($\text{pK}_h = 9.5$) plus important que le cuivre ($\text{pK}_h = 7.53$), ce qui rend son affinité envers l'eau plus important que le Cuivre.

Nous nous sommes également intéressés à la préparation du charbon actif à partir de sciure de bois, et son activation par une solution acide et sa carbonisation aux différentes températures afin d'augmenter la surface spécifique et la porosité et favoriser la formation des groupes fonctionnels à la surface ce qui facilite l'adsorption.

La caractérisation des charbons préparés a été réalisée par différentes techniques comme le BET DRX et FTIR. Les diffractogrammes DRX ont montré la présence de la phase graphite dans la structure des charbons activés. Les spectres FTIR ont montré la présence des groupes fonctionnels comme le $-CO$, OH , $C-C$, $C-X$, $C=C$ dans les trois charbons actifs étudiés. Nous avons également montré par BET, l'augmentation de la surface spécifique du charbon avec l'augmentation de la température. La méthode de Boehm nous a permis d'identifier le caractère acidobasique des charbons.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de ces charbons actifs vis-à-vis du phénol, de l'aniline et de l'acide benzoïque. Cette étude a montré que l'AC-700 présente des avantages dans l'adsorption du phénol et de l'acide benzoïque alors que l'AC-600 est le meilleur charbon pour l'adsorption de l'aniline. L'effet du pH et des groupes fonctionnels a été identifié lors de l'étude de l'adsorption de l'aniline, du phénol et de l'acide benzoïque est déterminée, et nous avons montré que le caractère acido-basique ainsi que la solubilité interviennent lors de l'adsorption de ces molécules sur les charbons actifs. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées par le modèle de pseudo second ordre, et les isothermes ont été parfaitement décrites par le modèle de Fowler Guggenheim.

Nous avons ensuite étudié l'efficacité d'adsorption de ces charbons vis à vis des métaux lourds Cr (VI), Fe (II), Cu (II). Cette étude a montré que le charbon activé à $600^{\circ}C$ présente des avantages dans la rétention de Cr par rapport au Cu et Fe.

Ensuite nous avons pu mettre en évidence un ordre d'adsorption du chrome sur le charbon actif calciné à $600^{\circ}C$, où l'interaction électrostatique des charges opposées et la constante d'hydrolyse sont des paramètres clés de l'adsorption des métaux lourds sur le charbon actif.

Enfin, ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet plus large qui consiste à explorer des nouvelles méthodes de dépollution de l'eau. Alors, comme perspectives, nous espérons appliquer des méthodes de traitement des eaux usées et les adopter au niveau de la rivière Litani, dans le but d'améliorer la qualité de son eau.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Postel. SD G, Ehrlich. P. *Human Appropriation of Renewable Fresh Water. American Association for the Advancement of Science* 271: 5, 1996.
- [2] Vineis. PC, Q; Khan., A. *Climate change impacts on water salinity and health. Journal of Epidemiology and Global Health* 1: 5-10, 1996.
- [3] Schoenfuss HL., Levitt JT., Rai R., Julius ML., Martinovic D. *Treated wastewater effluent reduces sperm motility along an osmolality gradient. Arch Environ Contam Toxicol* 56: 397-407, 2009.
- [4] NEHME. N (2014) *Evaluation de la qualité de l'eau du bassin inférieur de la rivière du Litani, Liban: Approche environnementale. France: Université de Lorraine. 359 p.*
- [5] IRG. *Litani river bassin management plan. 2012.*
- [6] UNDP (1970). *Liban : Etude des Eaux Souterraines. Programme des Nations unies pour le développement, N.Y. DP/SF/UN/44. Liban.*
- [7] Mudallal, S.: 1989, 'Water resources in Lebanon', *Sci. Technol.*, July, 178–187 (in Arabic).
- [8] Beschorner, N.: 1992, *Water and Industry in the Middle East, Adelphi Paper-273, Brassey's Ltd., London, U.K.*
- [9] Jurdi, M., Korfali, S. I., Karahagopian, Y., & Davies, B. E. (2002). *Evaluation of water quality of the Qaraaoun Reservoir, Lebanon: Suitability for multipurpose usage. Environmental Monitoring and Assessment*, 71, 11–30.
- [10] Hajjar, Z. (1997). *Lebanese waters and peace in the Middle East. Dar Al-Elim IL-Mallein, Beirut, Lebanon (Arabic).*
- [11] Khawli, M. (1991). *The balance of natural resources within the environment in Lebanon, In Man and the Environment in Lebanon, UNESCO, Beirut, Lebanon, 51–84 (Arabic).*
- [12] Sene, K..J., Marsh, T.J. and Hachache, A. *An assessment of the difficulties in quantifying the surface water resources of Lebanon. Hydrological Sci.* 1999, J. 44 (1):79–96.
- [13] Khair, K. *The Litani River; geologic and hydrologic study. In Proceedings of the workshop on water af fairs in Lebanon and peace-process in project series of Lebanon life studies-5, Beirut, Lebanon, 1993, 81–162 (Arabic).*
- [14] Owaydah, K. *Actual irrigation plans of Litani River. In Proceedings of the workshop on water af fairs in Lebanon and peace-process project series of Lebanon life studies-5, Beirut, Lebanon, 1993, 127–149 (Arabic).*
- [15] Korfali, S. and Jurdi, M. *Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraoun Reservoir, Lebanon. Environmental Monitoring Assessment*, 2011, 178: 563-579.
- [16] Haidar. C. *Évaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litani, Liban : approche hydrogéochimique. France: Université de Lorraine, 2014.*
- [17] Kumar. MP, A (2012) *A review of permissible limits of drinking water. Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine* 16: 40-44.
- [18] Patil. NS, V; Deshmukh., N (2012) *Physico-chemical parameters for testing of water – A review. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCES* 3: 14.

- [19] Naidoo. SO, O (2014) Treated wastewater effluent as a source of microbial pollution of surface water resources. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 11: 249-270.
- [20] Gaetke. MC, K (2003) Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology* 189: 147-163.
- [21] Payené. G. Les besoins en eau potable dans le monde sont sous-estimés: des milliards de personnes sont concernées. France, 6ème Forum Mondial de l'Eau, 2011, 18 p.
- [22] Cherniaeva. T (2013) Actual problems of the impact of production and management of industrial waste on the environment and public health *Gigiena i sanitaria*: 32-35.
- [23] Subin. PH, H (2013) An Assessment on the Impact of Waste Discharge on Water Quality of Priyar River Lets in Certain Selected Sites in the Northern Part of Ernakulum District in Kerala, India. *International Research Journal of Environment Sciences* 2: 8.
- [24] Verma ASD. Assessment of Water quality and Pollution Status of Kalpi (Morar) River, Gwalior, Madhya Pradesh: with special reference to Conservation and Management plan. *Asian Journal of Experimental Biological Sciences* 1: 10, 2010.
- [25] Fall. C (2007) Etude de la qualité de l'eau de robinet et de celle de la nappe phréatique dans les différentes Communes d'Arrondissement du département de Guédiawaye: Cheikh Anta Diop Dakar.
- [26] Amin. AA, T; Ehsanullah., M; Khatak., I; Ayaz Khan., M (2010) Evaluation of industrial and city effluent quality using physicochemical and biological parameters. *Electronic journal of Environmental, Agriculture And Food Chemistry* 9: 8.
- [27] project H Major Ions in Water. New Delhi, India: World Bank & Government of The Netherlands funded. 1999, 41 p.
- [28] Rylander. R Magnesium in drinking water - a case for prevention? *Journal of Water and Health*, 2014, 12: 34-40.
- [29] Tuthill. RC, E (1961) Elevated Sodium Levels in the Public Drinking Water as a Contributor to Elevated Blood Pressure Levels in the Community. *Archives of Environmental Health: An International Journal* 34: 1979.
- [30] WHO (2009) Potassium in drinking-water
- [31] WHO (2003) Ammonia in Drinking-water.
- [32] Hebert. DE, R; Travlos., S; Fitz., J; Bucher., R (1993) Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice. *Fundam Appl Toxicol* 21: 461-475.
- [33] Peckham. SN, Awofeso (2014) A critical review of the physiological effects of ingested fluoride as a public health intervention. . *Water fluoridation*.
- [34] Miramontes. MM, R; Chihuahua., A (2003) Removal of arsenic and fluoride from drinking water with cake alum and a polymeric anionic flocculent. *Research Report* 36: 7.
- [35] Miguel. MA, S (2008) Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. France: Université Paul Sabatier - Toulouse III. 491 p.
- [36] Srivastava. SG, P (2010) Heavy Metals: Environmental Threat. *Novel Biomaterials, Environmental Science and Engineering*.
- [37] Négrel. P (2012) Dynamique de l'eau, de l'érosion à la sédimentation. In: C R, editor. *Geosciences*.

- [38] Geffard O. (2001) *Toxicite potentielle des sediments marins et estuariens contamines : evaluation chimique et biologique, biodisponibilite des contaminants sedimentaires [PDF]. France: universite Bordeaux I. 376 p.*
- [39] Wacila. B (2012) *Contribution à l'étude de la bioaccumulation métallique dans les sédiments et différents maillons de la chaine trophique du littoral extrême ouest algérien. France: universite De Tlemcen. 149 p.*
- [40] Abdallaoui A. *Contribution à l'étude du phosphore et des métaux lourds contenus dans les sédiments et de leur influence sur les phénomènes d'eutrophisation et de la pollution. Cas du bassin versant de l'oued Beht et de la retenue de barrage El Kansera. Maroc: universite Moulay Ismail. 1998, 109 p.*
- [41] Xua. GL, J; Gao., M; Hua., G; Kong., X (2015) *Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the near-shore area, north Shandong Peninsula. Marine pollution bulletin 95: 6.*
- [42] Paramasivama. KR, V; Suresh., G (2015) *Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 137: 10.*
- [43] Aranguren MMS (2008) *Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique: université de Toulouse. 489 p.*
- [44] Brewer. J (2010) *Risks of copper and iron toxicity during aging in humans. Chem Res Toxicol 23: 319-326.*
- [45] Bruce. DS, S; Wayne., W (2014) *Drinking Water: Iron and Manganese.*
- [46] Weldemariam. M (2013) *Physico-chemical Analysis of GudBahri River Water of Wukro, Eastern Tigray, Ethiopia. International Journal of Scientific and Research Publications 3: 3.*
- [47] Divya. JB, L (2012) *Impact of chemical fertilizers on water quality in selected agricultural areas of Mysore district, Karnataka, India international journal of environmental SCIENCES 2: 1450.*
- [48] Chauhan. BS, S (2013) *Impact of Pollutants on Water Quality of River Sutlej in Nangal Area of Punjab, India. Biological Forum 5: 10.*
- [49] Janardhana. RH, B; Swami., A; Sumithra., S (2013) *Physico-Chemical Characteristics of Ground Water of Vuyyuru, Part of East Coast of India. Universal Journal of Environmental Research and Technology 3: 8.*
- [50] Janeshwar. YS, G; Chouhan., K; Bhatore., A (2013) *Studies of Physicochemical Parameters of Water and Locked Soil of Narawala Reservoir of District Badwani M.P. (India). Universal Journal of Environmental Research and Technology 3: 3.*
- [51] Chauhan. R (2014) *Physico-Chemical Analysis of Untreated Sewage Water of Ladwa town of Kurukshetra District of Haryana and Need of Waste Water Treatment Plant. International journal of current microbiology and applied sciences 3: 7.*
- [52] Muwanga. AB, E. *Impact of industrial activities on heavy metal loading and their physico-chemical effects on wetlands of lake victoria bassin (Uganda). African Journal of Science and Technology, 2006, 7: 12.*

- [53] Jurin. II, M; Vdovic., N; Troskot-Corbic., T; Lojen., S; Mikaca., N; Sondie., I (2015) *Deposition of trace metals in sediments of the deltaic plain and adjacent coastal area (the Neretva River, Adriatic Sea)*. *Journal of Geochemical Exploration* 157: 11.
- [54] Cicchella. DG, L; Lima., A; Albanese., S; Cosenza., A; Civitillo., D; De Vivo., B (2013) *Assessment of the topsoil heavy metals pollution in the Sarno River basin , south Italy*. *Environmental Earth Sciences* 71: 14.
- [55] Milovanovic. M (2007) *Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe*. *Desalination* 14.
- [56] El-Fadel. MB, R; Makki. *Water quality assessment of the upper litani river basin and lake qaraoun lebanon*. *Water and Environment Sustainable Solutions*, 2003.
- [57] KORFALI. SJ, M; Davies., B (2006) *Variation of metals in bed sediments of qaraoun reservoir, lebanon*. *Environmental Monitoring and Assessment* 115: 12.
- [58] Shaban. AN, N (2007) *Pollution in qaraoun lake, central lebanon*. *journal of environmental hydrology* 15: 11.
- [59] Nehme. NH, C; Koubaisy., B; Fakih., M; Awad., S; Toufaily., J; Villieras., F; Hamieh., T (2014) *The distribution of heavy metals in the Lower River, Bassin Lebanon*. *Physics Procedia* 55: 7.
- [60] Wang. XJ, P; Zhao., H; Meng., L (2007) *Classification of contaminants and treatability evaluation of domestic wastewater*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China* 1: 5.
- [61] Saadeh. MS, L; Amacha., N (2012) *Physicochemical Evaluation of the Upper Litani River Watershed, Lebanon*. *The Scientific World Journal* 2012: 8.
- [62] Hajjar, Z. (1997). *Lebanese waters and peace in the Middle East*. Dar Al-Elim IL-Mallein, Beirut, Lebanon (Arabic).
- [63] Enzal Y., Amit R., Dyana U., Crouvi O., Kahana R., Ziv B., Sharon. D. *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, Volume 60, Issues 3-4, February 2008, Pages 165–192*.
- [64] Abi Saab A.. *Etude quantitative et qualitative du phytoplancton des eaux côtières libanaises*. *Leb. Sci. Bull.*, 1985. 1(2) : 197-222
- [65] CAL, 1982. *Atlas Climatique du Liban, Tome II*. Service Météorologique, Ministère des Travaux publics et Transports, 31p.
- [66] Davis, S.N., DeWiest, R.M., 1966. *Hydrogeology*. John Wiley and Sons, N.Y., 463p.
- [67] 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.
- [68] Chalhoub. M., Vachier P., Coquet Y., Darwish T., Dever L., Mroueh M. *Caractérisation des propriétés hydrodynamiques d'un sol de la Bekaa (Liban) sur les rives du fleuve Litani*. *Etude et gestion des sols*, 2009, 16(3-4) 67-84.
- [69] CNRS 2007 (CNRS) *National Council for Scientific Research. (2007) Final Technical Report on the project: Towards an ecosystem approach to the sustainable management of the Litani River-Lebanon*. IDRC & CNRS & LRA and DSA.
- [70] Dubertret L., *Geologic des roches vertes du nord-ouest de la Syrie et du Hatay (Turquie)*. *Notes Mkm. Moyen-Orient*, 1953, 6 : 1-179.

- [71] Butler R. W. H., Spencer S. *Landscape evolution and the preservation of tectonic landforms along the northern Yammouneh Fault, Lebanon*, Geological Society, London, *Special Publications* 1999, v. 162, p. 143-156.
- [72] Hakim, B. *Recherches hydrologiques et hydrochimiques sur quelques karsts méditerranéens. Liban, Syrie et Maroc*. Université Libanaise, Section des Etudes Géographiques II, 1985, Beyrouth.
- [73] PNUD, 1970. *Liban des eaux souterraines. Rapport technique préparé pour le gouvernement libanais par l'Organisation des Nations-Unies agissant en tant qu'organisation participante et chargée de l'exécution pour le compte du programme des Nations-Unies pour le développement*. NationsUnies, New York, 185 p.
- [74] Daëron M., Klinger Y., Tapponnier P., Elias A., Jacques E. and Sursock A.. *Sources of the large A.D. 1202 and 1759 Near East earthquakes*. Geological Society of America, July 2005, v. 33; no. 7, p. 529–532.
- [75] Trask P.D. *Applied sedimentation, Soil Science : 1950 - Volume 70 - Issue 2 - pp 161*
- [76] 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.
- [77] Mangin A. *Contribution à l'étude hydrodynamique des aquifères karstique. Thèse de Doctorat en Sciences Naturelles*. 1975, Dijon.
- [78] Bakalowicz M. and Mangin .A. *L'aquifère karstique sa definition, ses caracteristiques et son identification*. Memoir L. Sr. Societe Geol. 1980, France 11: 71-79.
- [79] *Spin c methodes instrumentales d'analyse et de caracterisation*. In: Saint-Etienne EdMd, editor.
- [80] Hou. XJ, B (2000) *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*. Encyclopedia of Analytical Chemistry.
- [81] ELHAJJ. A *Techniques Spectroscopiques: Notions de base de la spectroscopie*.
- [82] Syvitski. J (1991) *Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis*. USA: Cambridge University Press.
- [83] Barbara DC, C *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. Geochemical Instrumentation and Analysis.
- [84] SAMAKE. D *Traitement des eaux usées de tanneries à l'aide de matériaux à base d'argile*. Bamako, universite de Bamako.
- [85] Duc. MG, J; Maloula., A (2006) *La zetametrie : principe, applications et potentialite*. The National Academic of sciences.
- [86] Teissier. A (2009) *Synthèse de matériaux à base de pentoxyde de niobium et de nanotubes de carbone pour la limitation optique dans l'infrarouge*: Université de Strasbourg
- [87] Xua. GL, J; Gao., M; Hua., G; Kong., X (2015) *Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the near-shore area, north Shandong Peninsula*. Marine pollution bulletin 95.
- [88] Diab. W TJ, Villieras. F, Koubayssi. B, Mortadaa. H, Lakisc. H, Hamieh. T (2014) *Study of Physicochemical Properties of Colloidal Sediments of Litani River in Lebanon*. Physics Procedia 55 7.

- [89] Xu, G.P., S.; Liu., J.; Gao., M.; Hu., G.; Kong., X (2015) Surface sediment properties and heavy metal pollution assessment in the near-shore area, north Shandong Peninsula. *Marine Pollution Bulletin* 95: 6.
- [90] Zhang, J.G., X (2015) Heavy metals in surface sediments of the intertidal Laizhou Bay, Bohai Sea, China: Distributions, sources and contamination assessment. *Marine Pollution Bulletin* 98: 7.
- [91] Thèse Nadjat Hadj Salah, université de Grenoble (2012).
- [92] Directives et Règlements de l'Union Européenne relatifs aux additifs alimentaires, Règlement 1130/2011.
- [93] SALGOT M. & HUERTAS E., (2006); *Integrated Concepts for Reuse of Upgraded Wastewater*, Guideline El Samrani, A.G., Lartiges, B.S., Villieras, F., 2008. Chemical coagulation of combined sewer overflow: heavy metal removal and treatment optimization. *Water Res.* 42, 951-960.
- [94] Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E., Keiski, R.L., 2009. The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments. *Desalination* 240, 262-269.
- [95] for quality standards for water reuse in Europe, AQUAREC, EVK1- CT-2002-00130, Work package 2, Deliverable D15, 128p.
- [96] André Y., Faur-Brasquet C., Gérente C., Le Cloirec P. (2007), *Elimination des ions métalliques et des métalloïdes dans l'eau. Les Techniques de l'Ingénieur*, W 8 000.
- [97] Repo E., Warchos J. K., Bhatnagar A., Mudhoo A., Sillanpää M., *Aminopolycarboxylic acid functionalized adsorbents for heavy metals removal from water*, *water research*, 2013, 47, 4812-4832.
- [98] V. Lenoble, "Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable ", Limoges, 2003.
- [99] Fenglian Fu, "Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review", *journal of environmental management*, pp. 407–418, 2011.
- [100] National Research Council, Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. Chromium. National Academy of Sciences, Washington, DC (1973).
- [101] Thèse Anais Pujol, université de Grenoble (2011).
- [102] Ku, Y., Jung, I.L., 2001. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water Res.* 35, 135-142.
- [103] Kang, S.Y., Lee, J.U., Moon, S.H., Kim, K.W., 2004. Competitive adsorption characteristics of Co²⁺, Ni²⁺, and Cr³⁺ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere* 56, 141-147.
- [104] Shahalam, A.M., Al-Harthy, A., Al-Zawhry, A., 2002. Feed water pretreatment in RO systems in the Middle East. *Desalination* 150, 235-245.
- [105] N. N. Avgul, A. Kiselev, D. E. Kline, J.Maire, J. Méring, B. R. Puri, and R.E. Taylor, *Chemistry and physics of carbon* (Marcel Dekker, New York) 1970.
- [106] Thèse M. Rezzaki, Université de Mulhouse, 1998.
- [107] W.J. Weber and E.H. Smith *Chemical Engineering Communication*, 6 (1987) 49.
- [108] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.*, 30 (2005) 38.
- [109] E. Erdem, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites", *journal of colloid and interface sciences*, pp. 309-314, 2004.
- [110] N. Boutemine, " Elimination des impuretés métalliques des eux", Vol. B, no. 27, 2008.

- [111] Jonathan wilson, "Adsorption of heavy metals by natural charcoal (bone charcoal): its potential as a water treatment clean up".
- [112] BRASQUET C., LE CLOIREC P. (2000), *Experimental data modelling using classical models and neural networks*, *Chemical Engineering Science*, 55, 2767-277.
- [113] F. Mardini, "Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon," poitiers, 2008.
- [114] J. wilson, "adsorption of heavy metals by natural charcoal(bone charcoal): its potential as a water treatment clean up".
- [115] Capart R.* Khezami L.*, "Adsorption de chrome (VI) sur charbon actif. Etude paramétrique," vol. 92, no. SBN 2, 2005.
- [116] Kelly B. Payne and Tarek M. Abdel-Fattah, "Adsorption of Arsenate and," *Journal of Environmental Science and Health*, pp. 723–749, 2005.
- [117] Isam H. Aljundi, "A study of characteristics of activated carbon produced," *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 81, pp. 33–36, 2008.
- [118] J. DE LAAT. Thèse de l'université de Poitiers, (1988).
- [119] V. Perrin – delhumeau. Thèse de l'université de Poitiers, (2000).
- [120] Zhou M.L, Martin G. Taha S., Sant' Anna F., *Water Research.*, 1998, 32,n° 4, 1109-1118.
- [121] K. László, *colloids and surface A: physicochem. Eng. Aspects*, 265(2005) 32.
- [122] Thèse B. Fabre, université de Poitiers, 1990.
- [123] A. Boivin, R. Cherrier and M. Schiavon *Chemospher*, 61 (2005) 668.
- [124] K.A. Robberson, A.B. Waghe, D.A. Sabatini and E.C. Butler, *Chemosphere*, 63 (2006) 934.
- [125] K. Nakagawa, A. Namba, P. Ariyadejwanich and W.Tanthapanichakoon, *Water Research*, 38, 2004, 1791.
- [126] C.L. Warta, S.P. Papadimas, G.A Sorial, M.T. Suidan and T.F. Speth, *Water Research*, 29 (1995) 551.
- [127] N. Najm, V.L. Snoeyinkl and Y. Richard, *J. American Water Works Association*, 83 (1991) 57.
- [128] Brasquet C. Thèse. Université de Pau, 1998.
- [129] A.H. Mollah and C.W. Robinson, *Water Research*, 12 (1996) 2907.
- [130] Villacañas F., Pereira M. F, Figueiredo J.L. *J. of colloid and interface science*, 293(2006) 128.
- [131] Xiuyan Zhou, "Study on adsorption of heavy metal ion in metallurgical wastewater by sepiolite," in 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Development, Singapore, 2011.
- [132] E. Erdem, "The removal of heavy metal cations by natural zeolites," *journal of colloid and interface sciences*, pp. 309-314, 2004.
- [133] Kocaobaa S., *Heavy metal adsorption by clinoptilolite from aqueous solutions*, 2010.
- [134] R. Baccara, "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its," *journal of Hazardous Materials*, pp. 1522–1529, 2009.
- [135] Sheng-Fong, "Adsorption capacity and removal efficiency of heavymetal ions by Moso and Ma bamboo activatedcarbons," *chemical engineering and research design*, 2011.
- [136] L. Khezami, "Production and characterisation of activatedcarbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan," *pwdwer of technology*, pp. 48–56, 2005.
- [137] Akhtar S, Qadeer R. *Active carbon as an adsorbent for lead ions,Science et thechnology*, volume 15 N°10, (1997) 815 -825.

- [138] Weber W.J. and Smith E.H. *Chemical Engineering Communication*, 6 (1987) 49.
- [139] Ferreira de Oliveira T. , Chedeville O. , Cagnon B., Desalination H.F., *Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: Influence of pH*, Volume 269, Issues 1–3, 2011, Pages 271–275.
- [140] Bereket G., Aroguz A.Z. and Ozel .M.Z. *Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite*. *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, 187: 338–343.
- [141] EPA : ACT 490 *Environmental Protection Agency Act*, 1994.
- [142] Koubaissy B., Toufaily J., Diab W., Hamieh T., Joly G., Magnoux P.. *Phenols Drifts Removal Mechanisms By Adsorption : Influence Of Natural Organic Matter Concentration*. *Eight International Conference on Material Sciences (CSM8-IMS5)*, May 28-30, 2012, Editor T. Hamieh, p.155, UNESCO Palace, Beirut – Lebanon; 05/2012.
- [143] Sabbagh G. *Stratigraphie et tectonique du Liban*. Thèse DEA, Grenoble University and Industry Institute, 1961, Beirut, p. 88.

LISTE DES ABREVIATIONS

BOD : Biological Oxygen Demand (demande biologique en oxygène)

BET : Brunauer Emmet Teller

COD : Chemical Oxygen Demand (demande chimique en oxygène)

DO : Dissolved oxygen (quantité d'oxygène dissoute)

DRX : Diffraction des rayons X

EC : Conductivité électrique

ICP-OES : Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer

TDS : Total dissolved solids (Matières totales dissoutes)

T : Température

TSS : Total suspended solids (Matières totales en suspension)

WHO : World Health Organization / **OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

LISTE DES SYMBOLES

Al : Aluminium

Ba : Barium

Ca : Calcium

Cd : Cadmium

Cl : Chlore

Cr : Chrome

Cu : Cuivre

F : Fluor

Fe : Fer

K : Potassium

Mg : Magnésium

Mn : Manganèse

Na : Sodium

NH₄⁺ : Ion ammonium

Ni : Nickel

NO₂⁻ : Ion nitrite

NO₃⁻ : Ion nitrate

Pb : Plomb

PO₄³⁻ : Ion phosphate

SO₄²⁻ : Ion sulfate

Zn : Zinc

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Carte des rivières du Liban. (Changer la place de DARZANOON)	12
Figure 2. Rivière Litani du Liban avec les sites étudiés. (changer la place de DARZANOON) .	14
Figure 3. Les bassins supérieurs et inférieurs du Litani.....	32
Figure 4. Localisation du bassin versant du Litani (d'après rapport BAMAS, 2005).....	38
Figure 5. Localisation de la partie supérieure. (il faut mettre des figures et détailler encore plus la partie inférieure du bassin de Litani)	39
Figure 6. Embouchure du lac Quarroun.....	40
Figure 7. Carte simplifiée de système de drainage du bassin du Litani (a) et ses unités	41
Figure 8. Moyenne des températures de l'eau de surface en relation avec celle de l'air et de l'intensité de l'insolation [64].....	45
Figure 9. Évolution de la température par rapport à la profondeur suivant la saison	46
Figure 10. Variation de la précipitation annuelle de 2001-2011.	47
Figure 11. Moyenne mensuelle de précipitation dans la partie supérieure de Litani	48
Figure 12. Section Hydro stratigraphique du bassin de la rivière de Litani [58].....	50
Figure 13. Variation annuelles des débits dans différentes stations	52
Figure 14. Variation du débit de la station Berdawni	53
Figure 15. Relation entre le débit et la précipitation dans la station de Berdawni	54
Figure 16. Carte du sol du bassin de la rivière de Litani [69].....	57
Figure 17. Modèle numérique de terrain Liban présentant tous les lieux cités [72].....	59
Figure 18. Log stratigraphique [73].....	61
Figure 19. Le Cénomaniens au voisinage de la source d'Anjar	63
Figure 20. Log stratigraphique du Cénomaniens- turonien sur le flanc ouest de l'Anti-liban [133]	64
Figure 21. Contact du l'Eocène sur le Sénonien dans le Jabal Terbol à nord d'Anjar	65
Figure 22. Site 1 «Bednayel».....	72
Figure 23. Site 2 «Deir Zanoun».....	73
Figure 24. Site 3 «Zahlé».....	73
Figure 25. Site 4 «Khardali».....	74

Figure 26. Site 5«Kakaeyat Al Jiser».	75
Figure 27. Site 6 «Tair Felsay».	75
Figure 28. Site 7 «Jiser Al Qasmieh».	76
Figure 29. Concentrations de Nitrite dans les différents sites.	89
Figure 30. Concentrations du Nitrates dans les différents sites.	90
Figure 31. Concentrations du Chlore dans les différents sites.	91
Figure 32. Concentrations du Sulfate dans les différents sites.	91
Figure 33. Concentrations du Phosphate dans les différents sites.	92
Figure 34. Diagramme ternaire de classification de sédiments des divers sites selon leurs rapports en argile, limon et sable.	93
Figure 35. Concentrations de Sodium dans les sédiments de différents sites.	96
Figure 36. Concentrations de Potassium dans l'eau et les sédiments de différents sites.	97
Figure 37. Concentrations de Calcium dans l'eau et les sédiments de différents sites.	98
Figure 38. Concentrations de Magnésium dans l'eau et les sédiments de différents sites.	99
Figure 39. Concentrations de Chrome dans l'eau et les sédiments de différents sites.	100
Figure 40. Concentrations de Cuivre dans l'eau et les sédiments de différents sites.	101
Figure 41. Concentrations de Fer dans l'eau et les sédiments de différents sites.	102
Figure 42. Concentrations de Manganèse dans l'eau et les sédiments de différents sites.	103
Figure 43. Concentrations de Plomb dans l'eau et les sédiments de différents sites.	104
Figure 44. Concentrations de Zinc dans l'eau et les sédiments de différents sites.	105
Figure 45. Photos MEB du Charbon actif.	121
Figure 46. Réacteur parfaitement agité discontinu (adapté de Weber [138]).	125
Figure 47. Diffractogrammes DRX des charbons activés à 500, 600 et 700°C	129
Figure 48. Spectres infrarouge des différents charbons actifs préparés.	130
Figure 49. Cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif calciné à 700°C.	133
Figure 50. Evolution de Q en fonction de $t^{1/2}$ à différentes concentrations	137
Figure 51. Evolution de t/Q en fonction du temps à différentes concentrations.	137
Figure 52. Evolution de Ln (Qe – Qt) en fonction de t à différentes concentrations.	138
Figure 53. Isothermes d'adsorption du phénol sur charbon en fonction de la température.	139
Figure 54. Effet de la masse du charbon actif sur l'adsorption du phénol.	142
Figure 55. Isothermes d'adsorption du phénol sur les 3 charbons actifs.	143

Figure 56. Isothermes d'adsorption du phénol sur charbon actif carbonisé à 700°C en fonction du pH.....	145
Figure 57. Isothermes d'adsorption de l'aniline sur charbon en fonction de la température de carbonisation.	147
Figure 58. Isothermes d'adsorption de l'aniline sur charbon actif carbonisé à 600°C en fonction du pH.....	148
Figure 59. Isothermes d'adsorption du phénol sur les 3 charbons actifs.....	150
Figure 60. Effet du pH sur l'adsorption de l'acide benzoïque sur le charbon carbonisé à 700°C.	152
Figure 61. Isothermes d'adsorption du Chrome VI sur les 3 charbons actifs	154
Figure 62. Variation de l'adsorption du chrome en fonction du PH	155
Figure 63. Isothermes d'adsorption des trois métaux sur le charbon actif carbonisé à 600°C....	157
Figure 64. Isothermes d'adsorption du Chrome en présence et en absence du fer.....	158
Figure 65. La pollution le long de la rivière Litani [5].	182
Figure 66. Les 7 sites d'échantillonnage.	183

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Les principaux paramètres physico-chimiques déterminants la qualité de l'eau potable : généralité, limites WHO et effets nocifs.....	19
Tableau 2. Les principaux cations présents dans l'eau : généralité, limites WHO et effets nocifs.	21
Tableau 3. Les principaux anions présents dans l'eau : généralité, limites WHO et effets nocifs.	22
Tableau 4. Caractéristiques générales du Bassin supérieur	42
Tableau 5. Variation Moyenne des débits dans différentes stations en 2011	51
Tableau 6. Bilan hydraulique au niveau du bassin versant du Litani et celui de l'Oronte (d'après les données du Ministère de Ressources Hydrauliques et de l'Energie Libanais)	55
Tableau 7. Exploitation du sol au niveau du bassin supérieur du Litani.	56
Tableau 8. Les coordonnées et les descriptions des sites.....	71
Tableau 9. Description des paramètres mesurés, de leurs abréviations, de leurs unités de mesure et de leurs méthodes d'analyses.....	78
Tableau 10. Les valeurs de T, pH, EC et TDS dans l'eau de différents sites.	86
Tableau 11. Le potentiel Zêta des sédiments de différents sites.....	94
Tableau 12. Résultats du BET montrant la surface spécifique des particules sédimentaires. ...	106
Tableau 13. Propriétés physico-chimiques des polluants	128
Tableau 14. Teneurs des fonctions basiques et acides sur charbon activé à 500, 600 et 700°C. 131	
Tableau 15. Potentiel zêta de différents charbons préparés	131
Tableau 16. Surface BET et volumes poreux des trois charbons actifs.....	132
Tableau 17. Pourcentage d'adsorption, concentration initiale du phénol sur le charbon actif calciné à 700°C	134
Tableau 18. Constantes de vitesse théoriques déterminées à partir du modèle théorique utilisé	136
Tableau 19. Valeurs des paramètres du modèle de Fowler Guggenheim des isothermes du phénol obtenues aux différentes températures.....	140
Tableau 20. Détermination des Paramètres Thermodynamiques	141

Tableau 21. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim des différents charbons	143
Tableau 22. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim de l'adsorption du phénol sur charbon actif carbonisé à 700°C en fonction du pH.	145
Tableau 23. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de l'aniline sur différents charbons actifs.	148
Tableau 24. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim de l'adsorption du phénol sur charbon actif AC600 en fonction du pH.	149
Tableau 25. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de l'acide benzoïque sur différents charbons actifs.	151
Tableau 26. Capacités d'adsorption de différentes molécules étudiées sur le Charbon actif carbonisé à 700°C.	153
Tableau 27. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption de différents métaux sur le charbon actif carbonisé à 600°C.	157
Tableau 28. Valeurs des paramètres de Fowler Guggenheim pour l'adsorption du Chrome en présence et en absence du fer.	159

ANNEXE I



Figure 65. La pollution le long de la rivière Litani [5].

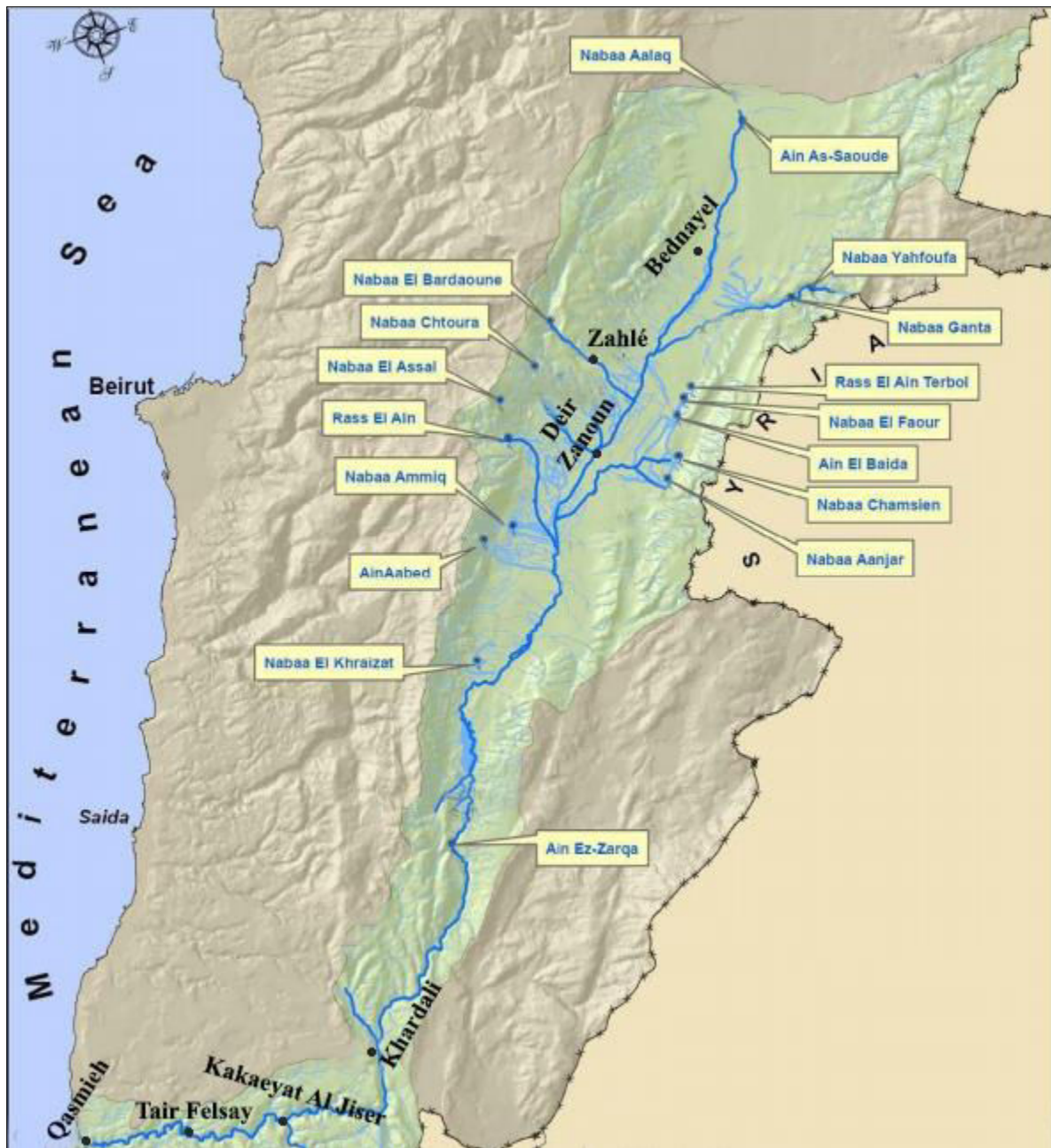


Figure 66. Les 7 sites d'échantillonnage.

ANNEXE II : Publications et communications de Walaa DIAB

Articles dans des journaux à comité de lecture

Walaa Diab, Joumana Toufaily, Frédéric Villieras, Bachar Koubayssi, Houssein Mortada, Hassan Lakis, Tayssir Hamieh: *Study of Physicochemical Properties of Colloidal Sediments of Litani River in Lebanon*. Physics Procedia 12/2014; 55:251–258. DOI:10.1016/j.phpro.2014.07.037

Article soumis :

Walaa Diab, Joumana Toufaily, Frédéric Villieras, Hassan Lakiss, Houssein Mortada, Thibault Roques-Carmes, Tayssir Hamieh Total and Extractable Trace Elements in Upper Litani River Sediments, Lebanon, the Journal of Hydrology, 2016

Communications dans des conférences internationales

Walaa Diab, Joumana Toufaily, Frédéric Villieras, Hassan Lakiss, Thibault Roques-Carmes, Tayssir Hamieh: *Qualitative Analysis of Clay Minerals in Sediments of the Litani River by X-ray Diffraction Method*, 9th International Conference on Material Sciences (CSM9), Editor Tayssir Hamieh, August 26-28, 2015, ENSIC, Nancy, France, P.183, ENSIC, Nancy, France; 08/2015

Walaa Diab, J. Toufaily, F. Villieras, H. Lakiss, T. Roques-Carmes, T. Hamieh: *Total and Extractable Trace Elements in Upper Litani River Sediments, Lebanon*. 9th International Conference on Material Sciences (CSM9), Editor Tayssir Hamieh, August 26-28, 2015, ENSIC, Nancy, France, P.97, ENSIC, Nancy, France; 08/2015

Bachar KOUBAISSY, Joumana Toufaily, **Walaa Diab**, Tayssir Hamieh, Guy Joly, Patrick Magnoux: *Phenols Drifts Removal Mechanisms By Adsorption: Influence Of Natural Organic Matter Concentration*. Eight International Conference on Material Sciences (CSM8-IMS5), May 28-30, 2012, Editor T. Hamieh, p.155, UNESCO Palace, Beirut – Lebanon; 05/2012

ANNEXE III : Article publié 1

Walaa Diab, Joumana Toufaily, Frédéric Villieras, Bachar Koubayssi, Houssein Mortada, Hassan Lakis, Tayssir Hamieh: *Study of Physicochemical Properties of Colloidal Sediments of Litani River in Lebanon*. Physics Procedia 12/2014; 55:251–258. DOI:10.1016/j.phpro.2014.07.037

Study of physicochemical properties of colloidal sediments of Litani river in Lebanon

Walaa Diab^{a,b}, Joumana Toufaily^a, Frédéric Villieras^b, Bachar Koubayssi^a, Hassan Lakiss^c, Tayssir Hamieh^{a,d} 1

^aLaboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, PRASE- EDST, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beirut, Lebanon

^bLaboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR756

^cFaculty of Engineering, Section III, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beirut, Lebanon

^dFaculty of Agricultural Engineering and Veterinary Medicine, Lebanese University Dekwaneh, Beirut, Lebanon

Abstract

In this paper, we were interested in studying some of interesting physicochemical properties of colloidal sediments of Litani River in Lebanon. More than 15 geographical sites were selected in different zones composing the Litani River from Baalbek region located in the north-east of Lebanon to Kasmeyeh in the south of Lebanon where the River meets the Mediterranean sea. The effect of the seasonal variations in the sediment quality and the relationship of this variability with human activities were also studied including the physical and chemical properties of sediments of Litani river in Lebanon, and especially the zeta potential of the sediments selected from the different sites on the Litani River.

Keywords: Sediments; Litani River; colloidal dispersions; zeta potential

1. Introduction

The physicochemical properties of sediments of rivers commonly have been explained as reflecting the composition of the source rocks, mechanical and chemical weathering, winnowing and sorting, climate, plus several other, possibly less important, factors (Piper et al. (2006), Gilbert (1917), Russell (1937), Gibbs (1967) and Knox (2001)). The identification of the effect of some natural parameters can contribute to the identification the influence of the human activities (agricultural, industrial and touristic activities), on the physicochemical properties of the sediments, and especially composed by oxides and trace elements. Some metals and organic compounds can be introduced to the rivers through human activity (Piper et al. (2006), Meade (1995)).

The composition of the bed sediment is compared

- (1) to the composition of associated soils (the regolith), to ascertain its relationship with its source,
- (2) and to suspended sediment collected from the River itself, to examine the influence of transport on variations in its composition.

More immediate sources of bed sediment include surface deposits that are derived from the local bedrock and stored for a time before being transported out of the basin (Knox (2001), Meade et al. (1990) and Beach (1994)).

* Corresponding author. Tel.: 00-961-3-968-850; fax: 00-961-1-510-870.

E-mail address: tayssir.hamieh@ul.edu.lb

Taylor et al. (1990), Garbarino et al. (1995), Antweiler et al. (1995), Rice (1999) and Turner et al. (2003) showed that agricultural, industrial, and municipal waste has further elevated nutrient, trace element, and organic matter concentrations in the rivers. The distributions of the major-element oxides and several trace elements are shown to reflect provenance and currently established weathering and transport processes, despite changes from human activity, disparate sampling schemes (for bed sediment, suspended sediment, and the regolith), and the complex assemblage of sediment sources. Elements whose distributions cannot be attributed totally to these factors have been shown by others to have an anthropogenic source (Piper et al. (2006)).

River inputs and outlets are very important to determine the physicochemical properties of sediments and their composition (Fang et al. (2009)). Sediments are affected by anthropogenic disturbances in a direct (e.g. pollution), or an indirect way (e.g. alterations of landscape resulting in enhanced natural weathering). Thus, the outlets of rivers and all types of estuaries are characterized by strong hydrodynamic and physico-chemical gradients, wherein the fluxes of the transported material can be substantially modified (Radakovitch et al. (2008)).

Many authors (Radakovitch et al. (2008), Miller et al. (2003), Horowitz et al. (1987) demonstrated that estuarine sediments can act both as sinks and secondary sources of trace metals for the adjacent marine environment and the type of specific function is defined both by physical and chemical (including biochemical) factors. Birch et al. (2001), evocated that the major physical factor that controls fate and transport of contaminants is the energy of the overlying flow.

The size of sediments is very affected by high energy systems that lead to coarse-grained loads, with weak concentration of metals as shown by Birch et al. (2001) and Horowitz et al. (1987)), whereas the low energy systems conduct to fine-grained, bearing considerable natural metal loads and acquire additional contaminant content because of the high sorptive capacity of the fine particles (Kersten and Smedes, (2002)).

The chemical factors that define the fate and transport of metals in estuarine sediments primary refer to the types by which associate with particulates. Lattice-held metals are considered as environmentally immobile, under normal environmental conditions (Botsou et al. (2011)).

On the other hand, metals bound to secondary geochemical substrates, or attached to biogenic particulate matter, may remobilize under changing physicochemical conditions.

Nevertheless, there is a close linkage of physical and chemical factors described by Horowitz et al. (1987) ; secondary geochemical substrates (organic matter, Fe/Mn oxy-hydroxides) are found to be linked to fine particles, either as the result of coagulation and precipitation of colloids, or as surface coatings on clays (Kersten and Smedes, (2002), and Jackson (1998)). Thus, the more “constant” the river flow (given the certain variation within the interannual cycle), the smoothest the gradient of granulometric composition is along the river discharge zone and the surrounding sea.

In the Mediterranean Sea, apart from few large, perennial rivers (catchment area $>20,000 \text{ km}^2$), there are hundreds of small (catchment area $<500 \text{ km}^2$) and medium size ($<5000 \text{ km}^2$), intermittent or ephemeral, riverine systems, representing 11.9% of the total to 42.4% when one excludes the Niles River bassin ($2870 \times 103 \text{ km}^2$) (CIESM (2006)). Typical characteristics of these systems include (a) high variation in river flow and discharge, (b) high sediment discharge, mostly occasional, (c) many scattered polluting activities in small catchment areas, and (d) lack of systematic environmental management (including monitoring) of river bassin (Botsou et al. (2008)). The above characteristics when considered collectively “magnify”, rather than differentiate, the processes that define the fate of metals compared to large rivers. Nonetheless, little is known about the extent in which such small systems contribute to coastal pollution (Nicolau et al. (2006)).

With the determination of the impact of pollution on the physicochemical properties of river water, many approaches have been developed in order to reduce natural variability in heterogeneous sediments. These approaches include: physical and mathematical approaches (geochemical co-factor normalizations), establishment of local background levels and use of enrichment factors, and chemical procedures such as quantification of labile forms of metals (Botsou et al. (2011)).

Other studies were developed in the Middle East region and more particularly in Lebanon and some of them were devoted to the Litani River. The Litani Bassin is the largest bassin and the most important river in Lebanon because of its length (170 km) and its many tributaries including 30 major sources and about 140 wells operated by the government and a large number of small sources and more than 1,200 wells are also used by farmers (NOL, 2010). Litani River is divided into two parts, an upper part that goes from source to Lake Qarraoun, and a second part from the lake to the Mediterranean sea and watersheds occupy an important place in the ecology of Lebanon. In addition to their essential role in irrigated agriculture, the Litani bassin determines the richness and diversity of flora and fauna in Lebanon, especially in the deep valleys where the local climate is mild. The Litani River is subjected to strong pressure from urban, industrial and agricultural development concentrated in coastal areas and intense agricultural activity and its related industries. More broadly, the water quality is affected by the excessive use of agrochemicals by uncontrolled releases of food industries, leather industries, paper and some chemical industries, the lack of effective protection of natural resources, by exposure distribution systems to sewage infiltration and absence of suitable water treatment.

In 1990, the Ministry of Water Resources and Electricity (Moher, 1990) conducted a national study of water quality. It showed that about 70% of all natural water sources and water pipes are exposed to bacterial pollution. The lack of sewage treatment plants, discharges from factories and hospitals, fertilizers and pesticides threaten the quality of groundwater and surface water pollution by a sizable attack. Faced with rapid social and economic developments, the pressing needs changing to a limited dynamic and threatened resource, integrated management of water resources is required every day.

Very few studies have been conducted along the Litani specifically considering the physicochemical and colloidal properties of sediments. Particular attention will be paid to the physical chemistry of particles suspended in water and special attention will be focused on the important role of sediment due to the presence of colloidal matter and their cation exchange capacity.

In this paper, we are interested in the assessment of seasonal variations in the sediment quality (surface and groundwater), and the relationship of this variability with human and in the evaluation and strengthening of databases Litani bassin, including the physical and chemical properties of sediments of Litani river in Lebanon.

2. Methods

2.1. Sampling and sites

Samples of water and sediments were collected from 17 representative points throughout the Litani River and two samplings were performed (Figure 1). GPS and other devices have been used for sampling.

2.1. Methods and experimental results

Several techniques were used for the analysis of water and sediments: Atomic absorption spectrometry, Ion chromatography (IC), Flame photometer, Zetametry, FTIR and DRX techniques. The change in the degree of pollution (domestic, agricultural and industrial) were determined by measuring the physicochemical parameters: The temperature, pH, electrical conductivity (EC), total dissolved solid (TDS) and dissolved oxygen (DO) of each sample were measured *in-situ* using a mercury thermometer, digital pH, EC and DO; respectively and ammonium, nitrate, nitrite, phosphate, potassium, sulfate, chloride and heavy metals.

2.1.1. The pH of the medium

The pH of the medium is a physical parameter that determines the acidity or alkalinity. pH measurements show that all wells are in the range of standard drinking water. During the winter period the pH of samples is between 7.0 and 8.4, while in spring period, the values range between 7.7 and 8.0, this indicates that the pH values vary little and are close to the natural values for the upper part while the pH of the strongly basic bottom part is between 9 and 10 (Table 1).



Fig. 1. Litani River in Lebanon

2.1.2. The electrical conductivity

The electrical conductivity (EC) depends on the presence of ionic species contained in the water. The values of electrical conductivity show that these parameters do not exceed international standards of water (Table 1).

Table 1. Values of pH, EC and T of different sites.

Site name	pH	EC(mS/cm)	TDS (mS/cm)	T (°C)
At the beginning (Qaraaoun)	8.4	70	50	10
Middle (Qaraoun)	9.7	117	287	3
Elect. Station (Berdawni)	8.5	140	250	3
Source (Berdawni)	9.02	110	244	3
Skaf stationf station	9.2	131	-	6
Deir-zanoun	9.1	100	528	10
Hawch AlRafika	9.2	110	440	7
LF (Zahlé)	8.5	52	-	10
Hotel Massabki	8.4	70	285	10
Bidnayel	9.5	120	378	9
Khardali site	7	50	240	15
Kaakei jesr	6.8	52	248	13
Tayrfilcay village	6.9	54	233	13
Bourjrahal village	7	50	241	12
Kasmeyeh	6.6	53	300	17

2.1.3. Total dissolved solid

The total dissolved solid (TDS) parameter measures the Total Dissolved Amount of Substance, a high concentration of salt in water or in soil negatively affect crop yields, cause soil degradation and pollution of groundwater. The results (Table 1) show that this parameter is in agreement with the standards.

2.1.4. Chemical parameters

The analysis of sulfate, chloride, bromide, nitrate and nitrite ions were performed using ion chromatography apparatus (IC) (Table 2). The obtained results concerning the different ions are given below.

2.1.4.1. Sulphate ions

The presence of sulphate ions in water is related to the dissolution of the gypsum content in the manure and the synthesis product in the industry. The highest values were recorded during the preparation of the soil before the crop with an average of 25 mg / L (Table 2), following the evaporation phenomenon. It seems that the sulfate concentration is higher during the period of time of fertilizer uses.

2.1.4.2. Chloride ions

The chloride ions are different from those of other features, they are not adsorbed by the geological formations, do not combine easily with chemical elements and are very mobile. The concentration of chloride ions is a good indicator of pollution. Chloride ions can result from sandy clays or the discharge of wastewater. Table 2 shows a difference in the concentration of various ions depending on the chosen site. One notices high values of chloride, nitrate and sulphate ions.

Table 2. Concentrations of sulfate, chloride, bromide, nitrate and nitrite ions in selected sites.

Sample name	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	Br ⁻ *	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
After bridge (Qaraoun)	22	3	-	15.9	28.9
Front axle (Qaraoun)	23	4.3	-	19.6	31.3
At the beginning (Qaraoun)	18	3.8	-	12.2	24.2
Middle (Qaraoun)	22	4.1	-	19.8	30.5
Elect (Berdawni)	5	1.3	-	4.5	6.5
Source (Berdawn)	6	1.5	-	5.7	13.4
Skaf station	6	1.2	-	5.3	8
Deir Zanoun	29	2.5	-	9.4	25.2
Hawch AlRafika	19	1.9	-	3.6	16.7
LF (Zahlé)	6	-	0.97	4.5	8.2
Hotel Massabki	6	-	0.99	8.3	8.8
Bidnayel	50	3.3	6.7	42	31
Khardali	11	-	1.7	8.5	10.1
Kaakei jesr	11	-	1.8	9.5	10.6
Tayrfilcay village	12	-	1.8	9.8	10.8
Bourjrahal village	13	-	2.	10.8	11.3
Kasmeyeh	16	-	2.4	10.8	11.5

The concentrations of anions are expressed in ppm (mg/L)

* Missing values mean ions not detected in the corresponding sites.

Table 3. Concentrations of lithium, potassium and sodium ions in various selected sites

Sample Name	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺
After bridge (Qaraoun)	0.1	3.9	25.9
Front axle (Qaraoun)	0.1	4.0	26.0
At the beginning (Qaraoun)	0.1	3.6	21.5
Middle (Qaraoun)	0.1	3.8	25.6
Elect (Berdawni)	0.1	0.7	5.5
Source (Berdawni)	0.1	1.3	7.8
Skaf station	0.1	1.1	8.0
Deir Zanoun	0.1	6.1	30.5
Hawch AlRafika	0.1	4.5	19.7
LF (Zahlé)	0.1	1.8	7.3
Hôtel Massabki	0.1	0.7	7.0
Bidnayel	0.1		
Khardali	0.1	1.0	10.5
Kaakei jesr	0.1		
Tayrfilcay village	0.1	1.3	13.0
Bourjrahal village	0.1	1.5	14.8
Kasmeyeh	0.1	1.7	18.0

On the other hand, the results obtained with potassium, sodium and lithium are presented on table 3, and they were performed using a flame photometer. Potassium ions are resulted from the alteration of potassium clays and dissolution of chemical fertilizers (NPK), which are used extensively by farmers. The presence of this element can also be related to the discharge of domestic sewage.

2.1.4.3. Heavy metals

The analysis of heavy metals (cadmium, copper, manganese, iron, chromium) was performed on atomic absorption spectrophotometer (Table 4). Most of samples are above the standard of the drinking possibility of water levels (see Table 4). Ions (Mg^{2+}) come as calcium ions, the dissolution of carbonate formations rich in magnesium (dolomite).

Table 4. Concentration of heavy metals present in the different samples.

Elements	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Mg (mg/L)*50	Pb (mg/L)	Ca (mg/L)
Samples									
S1	0.04	0.008	-	0.113	-	0.017	0.255	-	30
S2	0.03	0.005	-	0.310	0.049	0.020	0.272	-	35
S3	0.02	0.012	-	-	-	0.013	0.237	-	24
S4	0.04	0.014	-	0.222	0.01	0.038	0.220	-	32
S5	0.02	0.010	-	-	-	0.010	0.232	-	31
S6	0.03	0.012	-	0.105	0.071	0.038	0.247	-	39
S7	0.01	0.010	-	0.062	0.021	0.014	0.250	-	26
S8	0.01	0.014	-	-	0.019	0.011	0.343	-	22
S9	0.01	0.009	-	-	0.032	0.013	0.239	-	25
S10	0.01	0.015	-	0.019	0.044	0.017	0.212	-	30
S11	0.01	0.021	-	-	0.039	0.008	0.556	-	17
S12	0.01	0.020	-	0.016	0.014	0.014	0.255	-	24

Table 5. Concentration of heavy metals in sediments from different sites

elements	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mn (mg/L)	Zn (mg/L)	Mg (mg/L)	Pb (mg/L)	Ca (mg/L)
samples									
howch-refka 0-10	0.29		0.83	173.40	2.56	1.54	59.37	0.34	1210
Howch-refka 10-20	0.31		0.76	170.44	2.37	1.33	58.29	0.28	57
Deir-zanoun 0-10	1.06		1.25	251.11	3.15	8.57	69.68	0.61	941
Deir-zanoun 10-20	1.05		1.24	243.2	3.06	9.22	70.79	0.51	1050
Massabki 0-10	0.19		0.93	720.21	7.64	1.66	40.76	0.14	561
Massabki 10-20	0.29		1.22	865.66	18.58	2.11	53.14	0.34	1063
Berdawni 0-10	0.07		0.27	223.54	1.96	0.75	78.54	-	637
Berdawni 10-20	0.16		0.29	299.1	2.10	0.60	78.55	-	685
Scaff Station 0-10	0.16	<To detection limit	0.39	193.72	2.16	1.16	96.685	0.14	1075
Scaff Station 10-20	0.12		0.34	207.08	1.79	0.86	87.035	-	1002
LF 0-10	0.29		0.33	184	1.62	0.76	82.53	0.27	826
LF 10-20	0.16		0.23	140	1.35	0.67	76.55	0.19	880
Bednayeil 0-10	0.51		0.87	240	4.43	2.71	59.15	0.65	1205
Bednayeil 10-20	0.59		0.81	171	4.11	1.78	68.11	0.38	1371
Beginning of Qaraoun 0-10	0.19		0.63	218	3.32	0.90	49.98	0.31	1608
Beginning of Qaraoun 10-20	0.72		1.98	266	3.64	3.36	56.04	0.34	1526
Mid Qaraoun 0-10	0.33		0.65	298	4.22	1.87	59.28	0.30	1344
Mid Qaraoun 10-20	0.29		0.63	241	3.81	1.71	53.93	0.28	1061
After bridge (Qaraoun) 0-10	0.32		0.98	198	2.75	1.97	54.68	0.25	1185
After bridge (Qaraoun) 10-20	0.50		1.88	456	5.36	3.13	67.5	0.44	1272
Khardalli	0.14		0.39	405	3.63	1.14	23.69	-	1038
Kakaye	0.08		0.21	211	2.50	0.63	12.92	-	77
Tayr-felsay	0.07		0.19	158	1.99	0.59	15.22	0.10	152
Jisr abou abdalla	0.05		0.14	164	1.59	0.50	14.05	0.02	277
Kasmeye	0.19		0.63	247	4.23	1.21	57.29	0.32	933

(0-10/10-20 cm of sediment samples collected in different depths already determined).

Iron

Iron is the fourth abundant element in the earth's crust and the first among the heavy metals. It is found mainly in the form Fe^{++} or Fe^{+++} . The dissolved iron ion in ground water is in the reduced form (Fe^{++}), which is soluble. The latter is oxidized to Fe^{+++} ion by contact with oxygen from the air, so the concentration of iron in well-aerated water is rarely high. Fe^{+++} ions precipitated as insoluble hydroxides in water are precipitated or adsorbed to sediment. Its presence in high concentrations is probably due to plant discharges, as well as domestic discharges.

2.1.4.4. Analysis of sediment

Core samples of 20 cm were made in sediments from different geographical locations of the Litani, the results of sediment analysis are presented in Table 5.

Preliminary results (Table 5) show that changes in concentrations of heavy metals in sediments vary slowly in depth. These insignificant changes in depth, however, are very important from a site to another, which will provide water to the various sites of the physico-chemical properties that are very different from one place to another basin .

2.1.5. Zeta potential study

The values of Zeta potential sediment samples collected at depths determined by varying the pH were obtained using a Zetasizer allowing both to determine the size of the different sediments.

Table 6. Values of the zeta potential of the sediments at pH 5 from different sites (in pure water).

parameter samples	Zeta potential (mV)	parameter samples	Zeta potential (mV)
howch-refka 0-10	-44	Bednaye1 0-10	-53
Howch-refka 10-20	-	Bednaye1 10-20	-47
Deir-zanoun 0-10	-	At the beginning of Qaraoun	-41
Deir-zanoun 10-20	-40	Mid Qaraoun 0-10	-51
Massabki 0-10	-50	Mid Qaraoun 10-20	-49
Massabki 10-20	-47	After the bridge (Qaraoun) 0-10	-47
Berdawni(elec) 0-10	-53	After the bridge (Qaraoun) 10-20	-
Berdawni(elec) 10-20	-58	Khardalli	-54
Skaff 0-10	-	Kakaye	-48
Skaff 10-20	-	Tayr-felsay	-56
Libano-francais 0-10	-	Jisr abou abdalla	-52
Libano-francais 10-20	-58	Kasmeye	-51

Table 6 shows that at pH 5, the values of the zeta potential are comprised between -40 and -60 mV with a small effect of depth on the value of the zeta potential, which rarely exceeds 10%. The negative zeta potential confirms the state of the surfaces of metal oxide-rich sediments. This result must be confirmed in the near future by X-ray diffraction measurements. The same study was carried out by varying the pH of the colloidal dispersions of sediments from different regions of the Litani River. The obtained results are given in Table 7.

Table 7. Values of the zeta potential of the sediment to pH 3 different sites in pure water.

parameter samples	Zeta potential (mV)	parameter samples	Zeta potential (mV)
howch-refka 0-10	-21.02	Bednaye1 0-10	-26.88
Howch-refka 10-20	-49.45	Bednaye1 10-20	-21.28
Deir-zanoun 0-10	-32.77	At the beginning of Qaraoun	-19.93
Deir-zanoun 10-20	-22.99	Mid Qaraoun 0-10	-21.32
Massabki 0-10	-17.7	Mid Qaraoun 10-20	-27.24
Massabki 10-20	-21.96	After the bridge (Qaraoun) 0-10	-29.11
Berdawni(elec) 0-10	-20.58	After the bridge (Qaraoun) 10-20	-23.42
Berdawni(elec) 10-20	-21	Khardalli	-24.33
Scaff 0-10	-36.23	Kakaye	-
Scaff 10-20	-37.97	Tayr-felsay	-24.38
Libano-français 0-10	-22.33	Jisr abou abdalla	-28.25
Libano-français 10-20	-24.59	Kasmeye	-20.47

Table 7. clearly shows a significant diminution of the zeta potential in absolute value up to 50% (between -20 and -50 mV). The effect of depth on the value of the zeta potential becomes higher at pH 3 and reaches in some places (Howch-refka) above 100% variations (from -20 to -50 mV) ranging from 10 cm to 20 cm.

3. Conclusions

This study allowed us to understand some physicochemical properties of water and sediments of the selected sites in the Litani River in Lebanon. Results showed some variations from a site to another and also showed an effect of the season variations. The human activities exert an important influence on the chemical properties of the sediments. The experiments already made must be completed by varying the pH of colloidal dispersions and to observe the physico-chemical behaviour of sediments at different sites of the Litani in basic medium (pH8 to, pH11) and understand the effect of depth the physicochemical properties, then draw the evolution of the zeta potential versus pH for all sites already selected using distilled water and river water for each sample. It will be very interesting to study the effect of the electrolyte concentration on the colloidal dispersions of selected sediments. This study should also be complemented by X-ray diffraction measurements, the surface energy measurements and acid-base properties in the sense of Lewis by inverse gas chromatography (IGC) at infinite dilution.

References

- Antweiler RC, Goolsby DA, Taylor HE, 1995, Nutrients in the Mississippi River. In: Meade RH, editor. Contaminants in the Mississippi River, 1987–1992, vol. 1133. US Geol Surv Circ; 1995. p. 53– 71.
- Beach T., 1994, The fate of eroded soils: sediment sinks and sediment budgets of agrarian landscapes in southern Minnesota, 1851–1988. *Assoc Amer Geog Annals* ;84(1):5– 28.
- Birch, G.F., Taylor, S.E., Matthai, C., 2001. Small-scale spatial and temporal variance in the concentration of heavy metals in aquatic sediments: a review and some new concepts. *Environ. Pollut.* 113, 357–372
- Botsou F., A.P. Karageorgis, E. Dassenakis, M. Scoullou, Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece), *Marine Pollution Bulletin* 62 (2011) 547–563
- Botsou, F., Poulos, S.E., Dassenakis, M., Scoullou, M., 2008. Estimation of surface runoff of Asopos River to the S. Evoikos Gulf. In: *Proceedings of the Eighth International Hydrogeological Congress of Greece* (in Greek with abstract in English).
- CIESM, 2006. Fluxes of small and medium-size Mediterranean rivers: impact on coastal areas. *Ciesm Workshop Monographs No. 30*, Monaco
- Fang, T.H., Li, J.Y., Feng, H.M., Chen, H.Y., 2009. Distribution and contamination of trace metals in surface sediments of the East China Sea. *Mar. Environ. Res.* 68, 178–187.
- Garbarino JR, Hayes HC, Roth DA, Antweiler RC, Brinton TI, Taylor HE, 1995, Heavy metals in the Mississippi River. In: Meade RH, editor. Contaminants in the Mississippi River, 1987–1992, vol. 1133. US Geol Surv Circ, p. 53– 71
- Gibbs RJ, 1967. The geochemistry of the Amazon River system: Part I The factors that control the salinity and the composition and concentration of the suspended solids. *Geol Soc Amer Bull*;78:1203–32.
- Gilbert GK, 1917. Hydraulic-mining debris in the Sierra Nevada. *Prof Pap-Geol Surv (U S)*;105 [154 pp.].
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* 2, 437–451.
- Jackson, T.A., 1998. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace metals. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 93–205

- Kersten, M., Smedes, F., 2002. Normalization procedures for sediment contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Environ. Monit.* 4, 109–115
- Knox JC, 2001. Agricultural disturbance in the Driftless Area. *Catena*; 42:193– 224.
- Meade RH, editor. Contaminants in the Mississippi River, 1987-1992, vol. 1133. US Geol Surv Circ; 1995. 140 pp.
- Meade RH, Yuzyk TR, Day TJ, 1990. Movement and storage of sediment in rivers of the United States and Canada. In: Wolman MG, Riggs HC, editors. *The geology of North America Vol O-1, vol. O1. Surface Water Hydrology*. Boulder, CO: Geol Soc Amer; p. 255–80
- Miller, C.V., Foster, G.D., Majedi, B.F., 2003. Baseflow and stormflow metal fluxes from two small agricultural catchments in the Coastal Plain of the Chesapeake Bay Basin, United States. *Appl. Geochem.* 18, 483–501
- MOHER, UNICEF, 1990, «étude nationale de la qualité de l'eau», le Ministère des Ressources en Eau et de l'Électricité .
- NOL, National Office of Litani, 2010, www.litani.gov.lb .
- Nicolau, R., Galera-Cunha, A., Lucas, Y., 2006. Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. *Chemosphere* 63, 469–476.
- Piper D.Z. , Steve Ludington, J.S. Duval , H.E. Taylor, 2006, *Geochemistry of bed and suspended sediment in the Mississippi river system: Provenance versus weathering and winnowing*, *Science of the Total Environment*, 362, 179– 204.
- Radakovitch, O., Roussiez, V., Ollivier, P., Ludwig, W., Grenz, C., Probst, J.L., 2008. Input of particulate heavy metals from rivers and associated sedimentary deposits on the Gulf of Lion continental shelf. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 77, 285–295.
- Rice KC, 1999. Trace-element concentrations in streambed sediment across the conterminous United States. *Environ Sci Technol*; 33:2499– 504.
- Russell RD, 1937. Mineral composition of Mississippi River sands. *Geol Soc Amer Bull* ; 48:1307– 48.
- Taylor HE, Garbarino JR, Brinton TI, 1990. The occurrence and distribution of trace metals in the Mississippi River and its tributaries. *Sci Total Environ* ; 97/98:369– 84
- Turner RE, Rabalais NN, 2003. Linking landscape and water quality in the Mississippi River Basin for 200 years. *BioScience*; 53:563– 72.

ANNEXE IV : Article 2 soumis

Walaa Diab, Joumana Toufaily, Frédéric Villieras, Hassan Lakiss, Houssein Mortada, Thibault Roques-Carmes, Tayssir Hamieh. Total and Extractable Trace Elements in Upper Litani River Sediments, Lebanon, the Journal of Hydrology, 2016

Study of physicochemical properties of sediments and metal elements present in Upper Litani River of Lebanon

Walaa Diab^{a,b}, Joumana Toufaily^{a,c}, Frédéric Villieras^b, Hassan Lakiss^d, Houssein Mortada^a, Thibault Roques-Carmes^e, Tayssir Hamieh^{a*}

^a Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences I, Doctoral School of Sciences and Technology -EDST, LU, Campus Rafic Hariri, Beirut, Lebanon

^b Laboratoires Environnement et Minéralurgie, LEM, Nancy, France, UMR756

^c LEADDER, Doctoral School of Sciences and Technology-EDST, Campus Rafic Hariri, Beirut, Lebanon

^d Faculty of Engineering, Section III, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Beirut, Lebanon

^e Université de Lorraine, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UPR 3349 CNRS, 1 rue Grandville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France

Correspondence author: tayssir.hamieh@ul.edu.lb

Abstract

Sediments are important components of ecosystems in which toxic compounds accumulate through complex physical and chemical adsorption mechanisms. They are the principle sinks for heavy metals in aquatic environments. Determination of total element contents in sediments does not give an accurate estimate of their environmental impacts. Their speciation study provides important information on the potential availability of metals to biota under various environmental conditions.

The objectives of this work were first to identify possible sources of metals (geological and/or anthropogenic) and then to characterize their chemical partitioning in the sediments. Bed load sediments were collected from five sites representatives of the Upper Litani River basin during the dry season and the sediments were subjected to a total and a sequential chemical fractionation scheme on the <75 µm sieve sediment fraction and the results were interpreted in terms of geology and point and non-point discharges.

Keywords: Sediments, metals, speciation, Pollution, Upper Litani River basin, Lebanon.

1. Introduction

Like most Mediterranean rivers, the Lebanese rivers are deteriorating in quality through pollution and losing of water in the sea (Jurdi, 1992, 1998; Sene et al., 1999). Progressive urbanization, socioeconomic growth, agricultural activities and industrial development are the major contamination sources. To alleviate this situation, wider exploitation of surface water

resources is being urged although major utilization is currently limited to irrigation and power production (MoE, 2001; Jurdi et al., 2001). Unfortunately, a lack of water quality data is hindering the optimal utilization of surface waters (Jurdi et al., 2001) and the assessment of sediment quality is of utmost importance. This paper is a follow up on the quality profile of the Upper Litani River basin. Earlier studies have focused on water quality of this part of the basin (Haider et al., 2014) and the study of total metal contents in the basin sediments (Haider et al., 2014) but there is no published research on the chemical fractionation of metals within the sediment fractions which are the principle sinks for heavy metals in aquatic environments (Akçay et al., 2003, Marisa et al., 2008).

Determination of total metals in sediments does not give an accurate estimate of their likely environmental impacts, since toxicity depends especially on chemical form (Akçay et al., 2003; Fytianos and Lourantou, 2004; Gao et al., 2008). Speciation studies of sediments provide better information on the potential availability of metals to biota under various environmental conditions (Álvarez-Iglesias and Rubi, 2009; Fytianos and Lourantou, 2004; Gao et al., 2008; Rauret et al., 1988). Chemical speciation is defined as the identification and quantification of the different species, forms, or phases present in a material. It indicates the propensity for metals to be remobilized (Förstner et al., 1990) and can help distinguish those metals having a lithogenic origin from those with an anthropogenic origin. Metals of anthropogenic origin occur mainly in the early fractions whereas metals having a lithogenic source are found in the residual fraction (Rubio et al., 1991). The objectives of this study were to identify the possible sources of metals (geological and /or anthropogenic) in the Upper Litani River and then to quantify the chemical partitioning of metals in sediment particles.

2. Study area

The river Litani is the longest (170 km) and largest river in Lebanon. The average annual discharge is 770 million m³ (UNDP, 1970; Mudallal, 1989; Beschorner, 1992). The Litani basin (area of about 2186 km²) extends between latitude 33°50'-34°50'N and longitude 35°15'-36°25'E. The river's source is the Al Oleik spring in the Bekaa Plain (west of Baalbeck), and it flows southward parallel to Mount Lebanon. Southwest of Marjaayoun, it deviates to the west in a deep V-shaped valley, which discharges into the Mediterranean Sea 7km north of Tyre.

Geomorphologically, the Litani basin is divided into three sub-basins, the largest is the upper one stretching from the Bekaa Plain to Qaraoun Dam (built between 1958-1965).

The climate of the region is semi-arid, characterized by moderately cold winters (having some frost and snow), and the summers that are distinctly dry and (Jurdi et al., 2002; Hajjar, 1997; Khawli, 1991; Sene et al., 1999).

The Dam is 110 m long and 61 m high forming the Qaraoun Reservoir that can store up to 220 million m³ of water, 160 million m³ of which are used annually for irrigation, industry and hydropower, and 60 million m³ remain in storage throughout the dry seasons (Khair, 1993; Owaydah, 1993; Jurdi et al., 2002).

Geologically, the rocks outcropping the Litani basin and the Qaraoun Reservoir basin belong to the Jurassic, Cretaceous, Tertiary and Quaternary system. Most of the rocks of the Jurassic system, Cenomanian and Eocene are limestone and dolomitic limestone. In a few localities, Cenomanian rocks outcrop consisting mainly of chalky marl. The Quaternary deposits are of limited extent and comprise mainly alluvial deposits consisting of clay, silt, sand and gravel (Korfali, S. and Jurdi, M., 2011; Haydar et al., 2014).

3. Materials and Methods

3.1. Sampling sites

The Upper Litani River basin was inventoried prior to water and sediment sampling to identify possible sources of discharges and hence the possible types of contaminants entering the river (Haydar et al., 2014). Figure 1 and Table 1 represent the relevant characteristics of the sampling sites.

Sampling was carried out in the dry season of the year 2014 (October) when minimal dilution of water-borne pollutants can be assumed. Water and sediment samples were collected from 5 sites (Figure 1).

Table 1. Characteristics of sampling sites

Sampling site	Altitude (m)	Water pH	Characteristics	Possible Wastewater discharges
Hawch ElRefka (S1)	957	8.2	Urban, Industrial and agricultural site	Wastes from dairy industry and from farms (poultry, cows and sheep) and agricultural runoffs
Bednayel (S2)	925	8.4	Urban, Agricultural and Industrial site	Wastes from food production industries, from farms (poultry, cows and sheep) and agricultural runoffs
Berdawni (S3)	923	7.8	Urban, Touristic and Industrial site	Wastes from a plastic industry, hydroelectric station, sewage from restaurants and vehicle pollution
Darzanoun (S4)	890	8.3	Agricultural and Industrial site with continuous vehicle movement and next to a fuel station	Vehicle pollution, oils, wastes from paper mills and tanneries and agricultural runoffs
Masabki (S5)	934	8.0	Urban and touristic site	Sewage from hotels, restaurants and a parking

3.2. Fields Methods

Water samples for analysis were collected at each sampling site using two 1 L polyethylene bottles. The polyethylene bottles were pre-soaked overnight in 10% (v/v) nitric acid and then rinsed with distilled water. Before filling with the sample they were also rinsed twice with water resource. The method of sampling and collection are in accordance with standard methods APHA, AWWA, WPCF (1992). Temperature, electrical conductivity (EC w), total dissolved solids (TDS) and pH were measured in situ using a Hach Model 44600 Conductivity/TDS meter. Sediments were collected, using an aluminum trowel method, into polyethylene container, based on recommended collection method (Chapman, 1992).

3.3. Laboratory analysis

3.3.1. Water analysis

The collected water samples were immediately filtered through 0.45 µm pore cellulose filters by vacuum suction and divided into two portions, each in 1-L polyethylene bottles. One bottle was acidified with nitric acid to pH<2 and stored at 4°C for metal analysis (Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd, Mn) by flame atomic absorption spectrometry (Ray Leigh Model WFX-210 AAS). Working standard solutions were prepared by dilution of stock solutions (1 mg metal/mL in 2% HNO₃) with MilliQ water. The other bottle was used for immediate analysis of chloride, nitrate, nitrite, sulphate and phosphate and were determined using a spectrophotometer from Shimadzu (CTO-20A prominence column ovum). Potassium and sodium were measured using the flame photometer model Sherwood, CL-420.

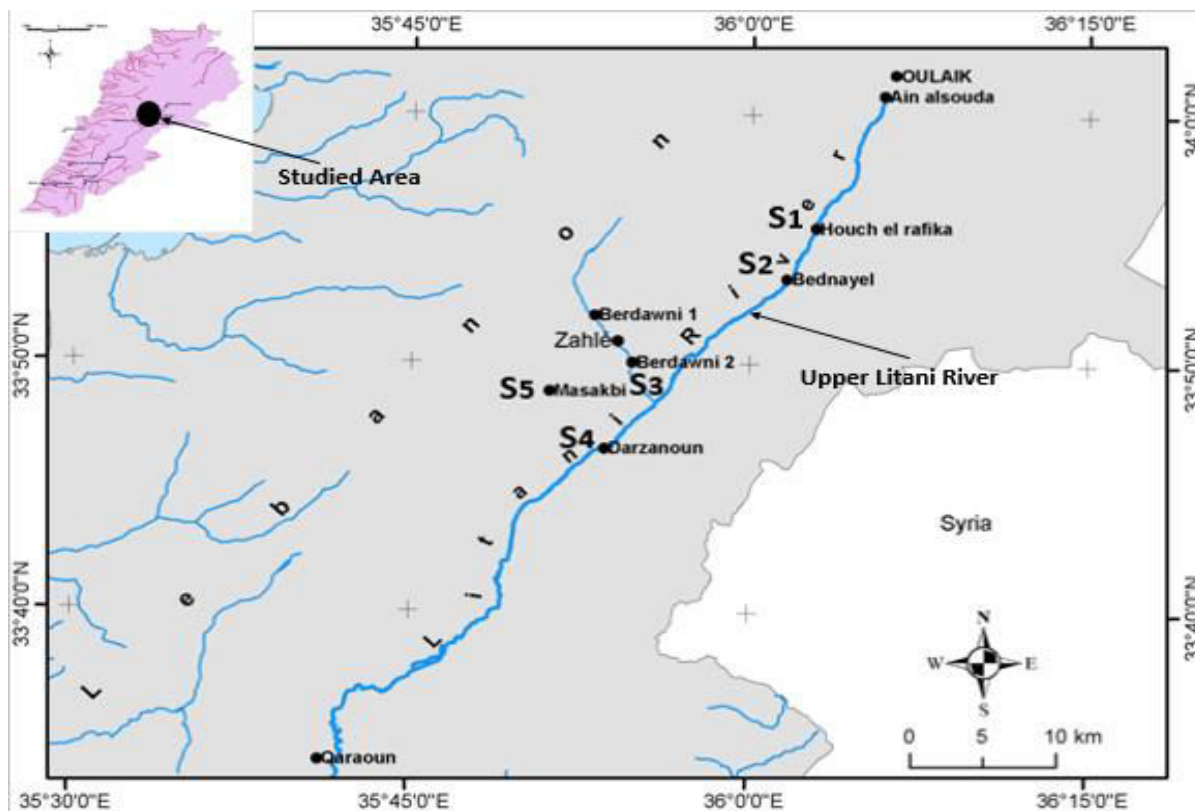


Figure 1. Graphical representation of the sampling sites at the Upper Litani River bassin

3.3.2. Sediment treatment and Analysis

Sediment samples were characterized for both general parameters (pH and granulometric analysis) and metal contents (Pb, Cu, Zn, Cd, Cr, Fe, and Mn). Analysis were performed using standard methods (Chapman, 1991).

Analysis of pH in the sediment samples was performed by adding 10g of the air dried sample into 50 mL distilled water and agitating for 5 min. The solution was left undisturbed for 1h with occasional shaking before measuring the pH. The granulometric analysis was performed from the whole untreated air-dried sample and was realized according to the normes AFNOR NF X31-107. For metal analysis, sediment were dried at room temperature and sieved while the fraction <75 μm sediment size was retained (clay/silt fraction). Analysis of this fraction is normally carried out in sediment studies because clay and silt particles generally contain the highest

concentrations of pollutants and are most readily transported in suspension in natural waters (Fytianos and Laurantou, 2004).

Samples were digested in closed vessel microwave - assisted digested system for total metal analysis. In addition, one gram of each sediment sample was subjected to a sequential extraction procedure (Tessier et al., 1979) to yield the following ‘operationally defined’ chemical pools.

Exchangeable fraction (F_1): 1.0 g of sediment sample was extracted at room temperature for 1h with 10 mL of 1.0 M $MgCl_2$ (pH 7.0) with continuous agitation.

Bound to Carbonates (F_2): The residue obtained from step 1 was leached at room temperature with 10 mL of 1.0 M sodium acetate adjusted to pH 5.0 with acetic acid. The mixture was agitated for 5h.

Bound to Fe-Mn Oxides (F_3): The residue obtained from step 2 was refluxed at 100°C with 20 mL of 0.04 M $NH_2OH.HCl$ in 25% (v/v) acetic acid for 6h.

Bound to Organic matter (F_4): To the residue obtained from step 3, 3 mL of 0.02 M HNO_3 and 5 mL of 30% H_2O_2 were added and pH adjusted to 2.0 with HNO_3 . The mixture was refluxed at $85\pm 2^\circ C$ for 2h with occasional agitation. A second 3 mL aliquot of 30% H_2O_2 (pH 2 with HNO_3) was then added and the sample was again refluxed at $85\pm 2^\circ C$ for 3h with intermittent agitation. After cooling, 5 mL of 3.2 M ammonium acetate in 20% (v/v) HNO_3 was added. The sample was diluted to 100 mL and agitated continuously for 30 min. The addition of ammonium acetate is designed to prevent adsorption of extracted metals onto the oxidized sediment.

Residual (F_5): The residue obtained from step 4 was digested with a mixture of 3:1 of concentrated hydrochloric and nitric acid. The residue was then diluted to 100 mL and metals in the resulting solution (Fe, Cr, Zn, Cu, Pb, Cd and Mn) were subsequently determined by flame atomic absorption spectrometry (Ray Leigh Model NFX-210 AAS). Quantification of metals was based upon calibration curves of standard solutions of respective metals.

4. Results and Discussion

4.1. General characteristics of the River water

The average values of heavy metals and physicochemical parameters that characterize the water quality of the Upper Litani River basin are presented in Table 2. Most of the conductivity values (Table 1) were over the limit for potable water production ($1.000\mu\text{s}/\text{cm}$) (EEC, 1975). This indicated that we are dealing with waters with a high mineralization. The high conductivity at the different sites could be justified by the calcareous characteristics of this area. The pH of this river water is highly alkaline (7.8-8.4) which is typical of water bodies underlain by carbonate rocks (Stumm and Morgan, 1996; Korfali and Davies, 2000). These values are related also to the sewage and waste materials released from the different industries and due to the agricultural runoffs rich in ammoniacal compounds.

The high concentration in TDS at the different sites is due to the release and the mobility of the particulate matter. For sodium, the percentage of this ion is often taken as an important parameter in deciding the suitability of water for irrigation. The results of this ion at the different sites were below the permissible levels (EEC, 1980) indicating that this water can be used in irrigation.

Table 2. Characteristics of the Upper Litani River water at different sampling sites

Parameter	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
Temp ($^{\circ}\text{C}$)	22.4	21.2	24.5	25.3	25.5
pH	8.2	8.4	7.8	8.5	8.0
EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	1024	940	745	1285	674
TDS (mg/L)	574	432	314	780	492
Chloride (mg/L)	26	28	26	31	23
Phosphate (mg/L)	2.42	1.73	0.42	1.95	0.70
Nitrite (mg/L)	0.82	0.71	0.25	0.65	0.43
Nitrate (mg/L)	7.2	6.3	1.3	5.4	1.5
Potassium (mg/L)	4.5	4.8	2.34	5.2	2.54

Sulphate (mg/L)	23	20	15	25	12
Sodium (mg/L)	6.7	5.1	2.4	6.9	2.1
Cd (mg/L)	0.045	0.040	0.030	0.058	0.028
Cr (mg/L)	0.310	0.280	0.12	1.23	0.22
Cu (mg/L)	0.38	0.25	0.21	0.49	0.23
Fe (mg/L)	4.24	3.2	2.25	5.32	2.35
Mn (mg/L)	2.45	2.83	1.94	2.64	1.52
Pb (mg/L)	0.74	0.32	0.24	1.27	0.61
Zn (mg/L)	0.754	0.53	0.63	1.02	0.64

Chloride concentrations from sewage and industrial effluents were below the permissible levels at the different sites. Nitrate in river water promotes high primary productivity and an excess of this ion in surface waters can be taken as a warning for algal blooms especially where the area of this river accumulates in the Qaraoun Lake. The highest values were found at the sites 1, 2 and 4 (7.2; 6.3 and 5.4, respectively, Table 2) and seems to be due to local runoffs from the adjacent crop fields in these areas where the farmers used nitrogen fertilizer. Nitrite ions are indicators of organic pollution on very spot and /or recent sources. The nitrite concentrations were over the level of tolerance of 0.5 mg/l in all the samples.

Phosphate is present in natural waters as soluble phosphate and organic phosphate species. The concentration of the available phosphate was below the permissible levels at sites 3 and 5 (0.42 and 0.70, respectively) while the phosphate level was higher than the permissible levels at sites 1, 2 and 4 (2.42; 1.73 and 1.95, respectively, Table 2). These high levels may be due to the released wastewaters containing detergents and to agricultural activities. These particles can settle in the river sediments and cause a eutrophication of the system.

4.2. Characteristics of River sediments

The river sediments are made up of fine sand, silt and clay. The triangle of texture (Alexander, 1977) whose three sides correspond to percentages of sand, silt and clay in a given soil is used to classify the studied sediments in the 5 sites under the classification of sediments with a characteristic clay texture for most of the sites. Similarly to water pH, the pH of river sediments ranged from 7.8 to 8.2 (Table 3) and this reflects that the Litani river water and sediments are alkaline which is typical to water bodies underlain by carbonate rocks (Korfali and Davies, 2000).

Table 3. Characteristics of the Upper Litani River sediments at different sampling sites

Parameter	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5
pH	8.0	8.1	7.8	8.2	7.8
Sand (%)	26	25	36	25	33
Silt (%)	33	30	33	32	32
Clay (%)	41	45	31	43	35
CEC (meq/kg)	22.45	24.32	14.54	21.84	18.45
Cd ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	0.062	0.060	0.032	0.074	0.026
Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	0.350	0.282	0.10	1.35	0.25
Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	0.48	0.45	0.37	0.62	0.24
Fe ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	7.40	4.6	2.8	6.40	2.68
Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	5.82	4.45	3.21	5.06	2.25
Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	0.80	0.44	0.20	1.32	0.65
Zn ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ dry sediments)	0.82	0.60	0.60	0.95	0.72

The pH of the sediments and the soil being alkaline, heavy metals will tend to insolubilize hence reducing their toxicity toward microorganisms and delaying their toxicity to underground water. The pH measured in the sediments was shown higher than that in the water and this may be partly contributing to the increased concentration of heavy metal ion in the sediments due to precipitation of dissolved metals. The cation exchange capacity (CEC) allows to evaluate the amount of cations retained by the soil and this amount is related to the presence of negatively

charged clay and organic soil colloids (Cherier, 1991). The values found at the different sites are relatively high due to the high organic matter and clay contents. This high CEC greatly increases the probability of adsorption of metallic cations on the clay-humus complex. It also corresponds to the values found in the soil with clay texture.

X-ray diffraction data for sediments collected from 5 sites indicated the dominance of calcite, dolomite and quartz in the mineralogy of the <75 µm fraction (Diab et al., unpublished).

The distribution of heavy metals in the sediment was not uniform in the entire course of the river and showed its maximum concentration at site 4 due to the influx of large volume of domestic sewage and industrial discharges. The variation in the total concentration of heavy metals may be due to differences in the sources of the heavy metals and prevailing physico-chemical conditions and complex reactions such as adsorption, precipitation and redox conditions that may be taking place in the sediments. The results obtained showed that the concentration of heavy metals in sediments were higher than those obtained in river water suggesting that some kind of water sediment interaction is taking place especially in the dry season when the river discharge is very low and where an interaction or reaction occurs between bed load sediments and water, thus an equilibrium between bed load sediments and water may be achieved (Salomons and Förstner, 1984; Piron et al., 1990). Zn was found to have its highest sediment content at site 4 which can be explained by its proximity to an industrial zone. The other sites showed a lower content for Zn. The high values of Fe (Table 3) in this river may be attributed to an anthropogenic inputs from the catchment area. Iron, Cr, Cd and Pb showed the same trendline variation within the river sediments. The high content of these metals in sediments is most probably due to the industrial wastes discharges at the upper Litani River (tanneries, battery factories...). These industries are major sources of chromium, lead and cadmium (Stephenson et al., 1998; Stepniewskis and Bucior, 2001).

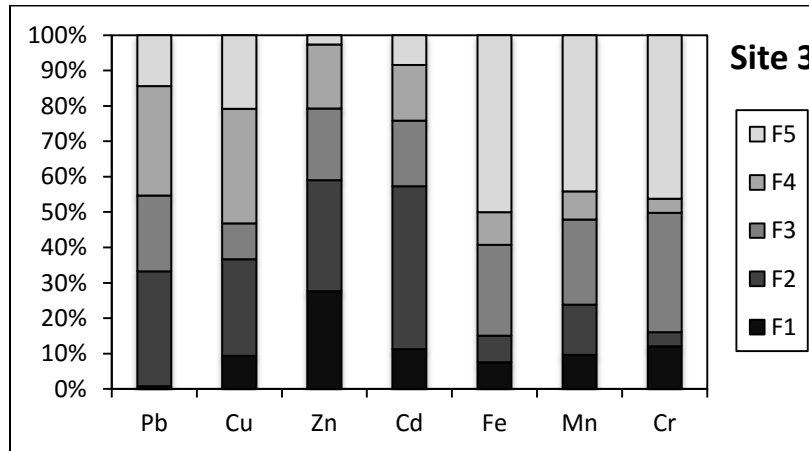
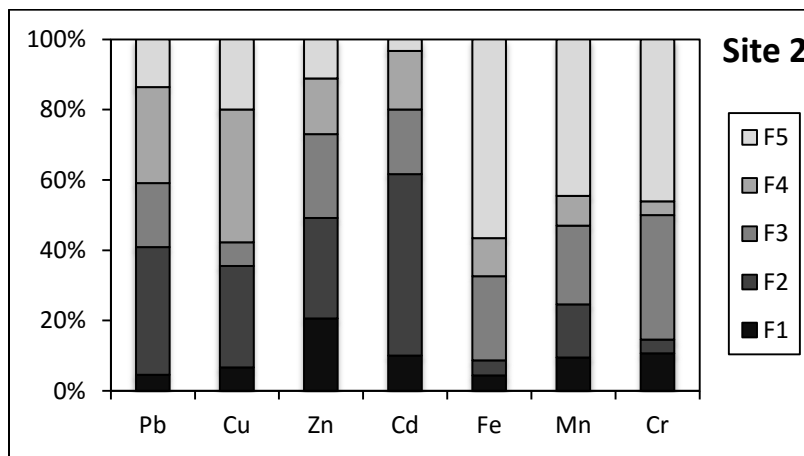
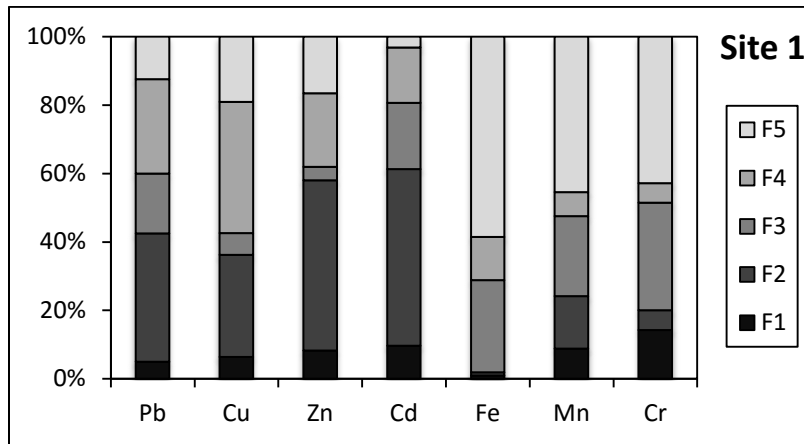
4.3. Speciation of metals in sediment

In this study, the sequential extraction procedure proposed by Tessier et al., (1979) has been used to obtain the five fractions. By studying the distribution of the metals between the different phases, their bioavailability and toxicity can be ascertained. The fractions introduced by man's activity include the adsorptive and exchangeable and bound to carbonates which are considered to be weakly bound to carbonates which are considered to be weakly bound and may equilibrate with aqueous phase thus becoming more rapidly bioavailable (Gibbs, 1977). The Fe-Mn oxide and the organic matter have a scavenging effect and may provide a sink for heavy metals. The fractionation pattern of different metals in the bed sediments of the river (% total metal in each fraction) at the different sites is shown in Figure 2.

Fractionation profile of iron in bed sediments of the river indicated that a high portion (>50%) was associated with the residual fraction which represents primary and secondary materials (Delaune et al., 1997). This implies that the content of metal in the residual fraction correspond to the lithogenic metal content in the sediment (Izquierdo et al., 1997). The metals associated with the residual fraction cannot be remobilized under conditions normally encountered in nature (Fytianos and Laurantou, 2004; Rubio et al., 1991; Samanidou and Fytianos, 1987). Followed by residual iron speciation, the speciation is in Mn and Fe oxide sediment phase (F3). Iron and manganese oxides exist as nodules and concretions, cemented between particles or on particles coatings in sediments (Korfali and Jurdi, 2011). Solubility and speciation of iron in the sediment is dependent on the redox potential and pH of sediment (Gambrell et al., 1991). Under oxidizing conditions Fe(III) oxides predominates (Delaune et al., 1997). This could explain the revealed high percentages of Fe in reducible and organic phase and its small concentration in the carbonate fraction. Iron occurs in the oxide and hydroxide forms under alkaline oxidizing conditions, while the formation of Fe carbonates needs reducing conditions (Guo et al., 1997).

The samples represented the oxidized surface sediments. The assumption of an oxic sediment surface is based on the natural setting of the river basin during the dry season and the depth at which sediments were collected (Gambrell, 1994). Manganese, which is also abundant in nature, behaves in a way similar to that of iron. The fractionation profile of manganese indicates that it is mostly bound to residual followed by reducible fractions. The high percentage of Mn total content in the residual sediment fraction (Figure 2) are ascribed to the natural source of Mn in the sediment.

Fractionation profile of copper indicated that a high portion is bound to the organic matter fraction (F4) and has a prominent speciation in the carbonate sediment fraction (F2). As reported in earlier studies on polluted sediments (Gambrell, 1994; Samanidou & Fytianos, 1987; Pardo et al., 1993; Marin et al., 1997) extractable copper is mainly associated with oxidizable phase, where it is likely to occur as organically complexed metals species. This behavior can be explained by the well-known high affinity of copper to humic substances, which are a fraction of natural organic matter and chemically very active in complexing such metals. Under an oxic water column, a significant fraction of the copper reaching the sediment surface may be returned to the overlying water column by mineralization of the host organic material at the surface and in the oxic upper layers of the sediment. The fractionation profile of cadmium indicated that a high portion of cadmium is associated with carbonate fraction and a lower association with the reducible fraction. This shows an important role for sediment carbonates in the deposition of Cd irrespective of a higher content in other sediment fractions. The strong association of Cd to carbonate sediment fraction is most probably due to the similarity of the ionic radius of Cd (0.97 \AA) to the ionic radius of Ca (0.99 \AA), where Cd will enter the calcite crystal as a camouflaged element and coprecipitate with carbonates (Ianni et al., 2000; Nilsson and Sternbeck, 1999; Reeder, 1996; Korfali & Jurdi, 2011).



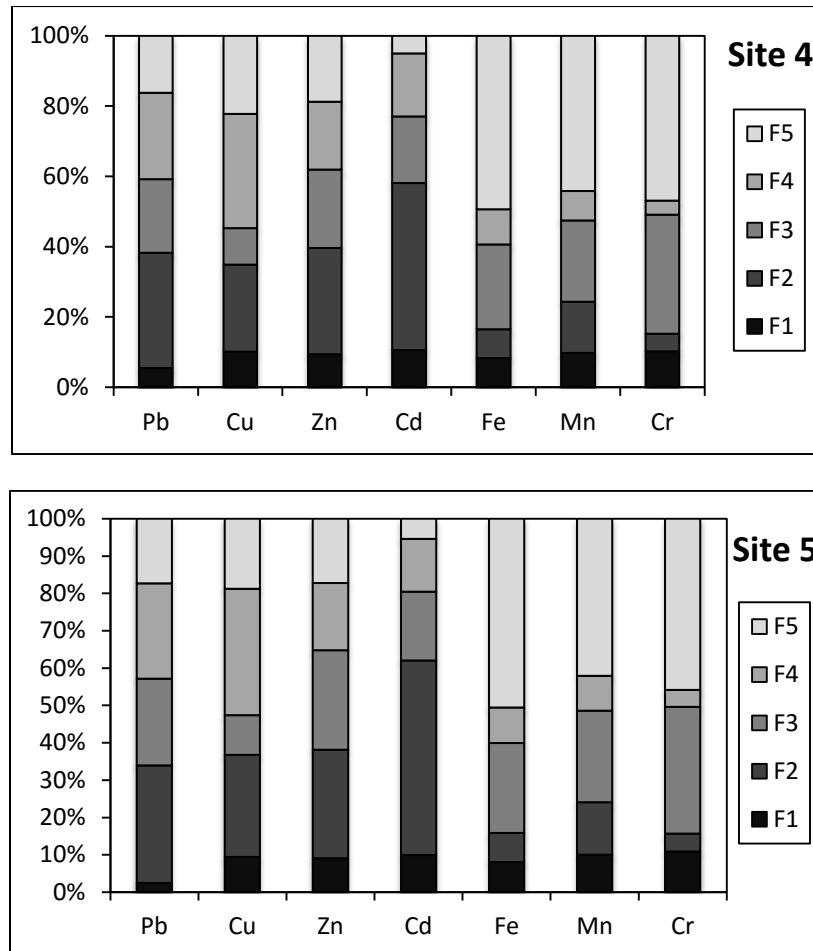


Figure 2. Heavy metal fractionation in bed sediments of Upper Litani Liver for sites 1 to 5 (F₁- Exchangeable; F₂-Bound to Carbonates; F₃-Bound to Fe-Mn Oxides; F₄- Bound to Organic matter; F₅- Residual)

The concentration of lead was found to vary from 0.2 to 1.32 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ in the sediments of the river.

The high association of Pb in the reducible fraction is due to the higher stability constant of Pb-oxides than Cd-oxides (Ramos et al., 1994). Furthermore, the variation in speciation of Cd and Pb in the carbonate and in the reducible fractions parallel that reported by O'Day et al., (1998) and Carrol et al., (1998) in alkaline media. Cadmium associates mainly with the carbonate fraction whereas Pb associates with the carbonate fraction for lower Fe oxides. Stone and Droppo (1996) reported that the percentage of the total Pb in the carbonate fraction ranged between 30 and 40% when the iron oxide was less abundant in sediment. Others (Baruah et al., 1996; Jones and Turki, 1997) have reported that the reducible fraction is dominant for Pb

speciation when the carbonates constituted a minor portion in sediments. This important role for the carbonates would not have been observed if the sediments had been unpolluted. Studies of unpolluted sediments (Klaviņš et al., 2000) in carbonate basins have reported low metal speciation (Pb and Cd) in the carbonate sediment fraction, the speciation of Pb and Cd was mainly residual and this speciation was of catchment geology.

The speciation pattern of Zn in the sediments in some respects paralleled Cd speciation pattern. The highest (30-35% total Zn sediment content) was in the carbonate fraction, followed by the reducible fraction (25-30%). In the sediment samples of the river, the concentration of total chromium was found to vary from 0.10 to 1.35 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. The fractionation profile of chromium indicated that more than 45% of chromium is associated with the residual and reducible fractions at most of the sites. These prevailed levels in the residual are due to Cr lithogenic origin.

5. Conclusion

This study has assessed the speciation of metals in the sediments and the water of the Upper Litani River. Speciation of metal forms in sediment provides information on the potential availability of metals to biota under various environmental conditions. Cr exhibited a high percentage association with Fe and Mn oxide sediment fraction, Cu showed its high percentage association with the organic phase. Cd and Zn exhibited a high percentage occurrences as carbonate species, Pb showed its high percentage association with the carbonate phase and the organic phase, Fe and Mn showed their high percentage association with the residual fraction. The outcome of such undertaken study is a comprehensive vision of most of the chemical process occurring in a water body according to its environmental setting. In addition to the

fractionation scheme of metals in sediments, the overall process of metal sediment deposition in the Litani River would be improved by subjecting the sediments to XRD and microprobe analysis of sediments.

6. References

- Akcaý, H., Oğuz, A., & Karapire, C. (2003). Study of heavy metal pollution and speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*, 37, 813–822.
- Alexander, M. (1977). Introduction to soil microbiology. New-York: J. Wiley & Sons: 467.
- Álvarez-Iglesias, P., & Rubi, B. (2009). Redox status and heavy metal risk in intertidal sediments in NW Spain as inferred from the degrees of pyritization of iron and trace elements. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 542–551.
- APHA, AWWA, WPCF (1992). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (18th ed.). Washington, D.C.
- Baruah, N.K.; Kotoky, P.; Bhattacharyya, K.G. and Borah, G.C. (1996). Metal speciation in Jhanji river sediments. *Sci. Total Environ.* 193: 1–12.
- Beschorner, N.: 1992, *Water and Industry in the Middle East*, Adelphi Paper-273, Brassey's Ltd., London, U.K.
- Carrol, S.A.; O'Day, P.A. and Piechowski, M.P. (1998). Rock– water interactions, controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32: 956–965.
- Chapman, H.D. (1991). *Metodos de analisis de suelos, plantas y aguas*. Mexico DC: Trillas Editor.
- Chapman, D. (1992). *Water quality assessments*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- Cherier, G. (1991). Infiltration-percolation des eaux residuaires. These de doctorat, Sciences de l'eau, Universite Paris VI: 129.
- Delaune, R. D., Guo, T., & Patrick, W. H. Jr. (1997). The effect of sediment redox chemistry on solubility/ chemically active forms of selected metals in bottom sediments receiving produced water discharge. *Spill Science & Technology Bulletin*, 4(3), 165–175.
- EEC. (1975). Directive 75/440/EEC. Require quality of superficial waters for production of drinking water. *Off. J.Europ. Econ. Comm., No., L, 193 (16.06.75)*.
- EEC. (1980). Directive 80/778/EEC. Quality of Waters destined for human consumption. *Off. J. Europ. Econ. Comm., No.L, 229 (30.08.80)*.
- Förstner, U., Ahlf, W., Calmano, W., Kersten, M., & Schoer, J. (1990). Assessment of mobility in sludges and solid wastes. In J. A. C. Broecker, S. Gucer & F. Adams (Eds.), *Metal speciation in the environment. NATO ASI Series* (pp. 1–41). Series G, Ecological Sciences, 23, Springer, Berlin.
- Fytianos, K., & Lourantou, A. (2004). Speciation of elements in sediment samples collected at lakes Volvi and Koronia, N. Greece. *Environmental International*, 30, 11–17.
- Gambrell, R.P. (1994). Trace and toxic metals in wetlands—a review. *J. Environ. Qual.* 23: 883–891.
- Gao, X., Chen, S., & Long, A. (2008). Chemical speciation of 12 metals in surface sediments from the northern South China Sea under natural grain size. *Marine Pollution Bulletin*, 56, 770–797.
- Gibbs, R.J. (1977). Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon rivers. *Geological Society of America Bulletin*, 88: 829–843.
- Gambrell, R. P., Wiesepape, J. B., Patrick, W. H. Jr., & Duff, M. C. (1991). The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. *Water, Air and Soil Pollution*, 57/58, 359–367.

- Guo, T.Z., Delaune, R.D. and Patrick, W.H.: 1997, The effect of sediment redox chemistry on solubility – Chemically active forms of selected metals in bottom sediments receiving produced water discharge, *Spill Science and Technology Bulletin* **4**, 165–175.
- Haidar, C., Nehme, N., Awad, S., Koubaissy, B., Fakih, M., Yaacoub, A., Toufaily, J., Villieras, F. and Hamieh, T. 2014. Water Quality of the Upper Litani River bassin , Lebanon. *Physics procedia*. (55): 279-284.
- Hajjar, Z. (1997). *Lebanese waters and peace in the Middle East*. Dar Al-Elim IL-Mallein, Beirut, Lebanon (Arabic).
- Ianni, C.; Magi, E. ; Rivaro, P. and Ruggieri, N. (2000). Trace metals in Adriatic coastal sediments: distribution and speciation pattern. *Toxicol. Environ. Chem.* **78**: 73–92.
- Izquierdo, C., Usero, J., & Gracia, I. (1997). Speciation of heavy metals in sediments from salt marches on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, **34**(2), 123–128.
- Jones, B. and Turki, A. (1997). Distribution and speciation of heavy metals in surficial sediments from the Tees Estuary, Northeast England. *Mar. Pollut. Bull.* **34**: 768–779.
- 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– 173(in Arabic).
- Jurdi, M. (1998). Follow up National Environmental Surveillance, 1996, Unicef Publications, Beirut (in Arabic).
- Jurdi, M., Korfali, S. I., Karahagopian, Y. and Davies, B. E.: 2001, ‘A prototype study for management of surface water resources, Lebanon’, *Water Policy* **3**(1), 41–46.
- Jurdi, M., Korfali, S. I., Karahagopian, Y., & Davies, B. E. (2002). Evaluation of water quality of the Qaraoun Reservoir, Lebanon: Suitability for multipurpose usage. *Environmental Monitoring and Assessment*, **71**, 11–30.
- Khair, K. (1993). The Litani River; geologic and hydrologic study. In *Proceedings of the workshop on water af fairs in Lebanon and peace-process in project series of Lebanon life studies-5*, Beirut, Lebanon, 81–162 (Arabic).
- Khawli, M. (1991). The balance of natural resources within the environment in Lebanon, In *Man and the Environment in Lebanon*, UNESCO, Beirut, Lebanon, 51–84 (Arabic).
- Kļaviņš, M.; Briede, A.; Rodi, V.; Kokorite, I.; Parele, E. and Kļaviņš, I. (2000). Heavy metals in rivers of Latvia. *Sci.Total Environ.* **262**:175–183.
- Korfali, S. and Jurdi, M. 2011. Speciation of metals in bed sediments and water of Qaraoun Reservoir, Lebanon. *Environmental Monitoring Assessment* (2011) **178**: 563-579.
- Korfali, S. I., & Davies, B. E. (2000). Total and extractable trace elements in Lebanese river sediments; Dry season data. *Environmental Geochemistry and Health*, **22**, 265–273.
- Marin, B. ; Valladon, M. ; Polve, M. *et al.* (1997). A reproducibility testing of a sequential extraction scheme for the determination of trace metal speciation in a marine reference sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytic Chimica Acta*, **342**: 91-112.
- Marisa, C., Almeida, R., Mucha, A. P., Bordalo, A. A., Terssa, M., & Vasconcelos, S. D. (2008). Influence of salt march plant (*Halimione portulacoides*) on the concentration and potential mobility of metals in sediments. *Science of the Total Environment*, **403**(1–3), 188–195.
- Ministry of Environment, Lebanon (MOE): 2001, ‘Environmental Master Plan for Litani River and Lake Qaraoun Catchment Area’, *Final Project Report*, Konsult, Sweden.
- Mudallal, S.: 1989, ‘Water resources in Lebanon’, *Sci. Technol.*, July, 178–187 (in Arabic).
- Nilsson, O., & Sternbeck, J. (1999). A mechanistic model for calcite growth using surface speciation. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **63**, 217–255.
- O’Day, P.A.; Carrol, S.A. and Waychunas, G.A. (1998). Rock– water interactions, controlling zinc, cadmium and lead concentrations in surface waters and sediments, UST ri-state mining district. 1. Molecular identification using X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **32**: 943–955.

- Owaydah, K. (1993). Actual irrigation plans of Litani River. In *Proceedings of the workshop on water affairs in Lebanon and peace-process project series of Lebanon life studies-5*, Beirut, Lebanon, 127–149 (Arabic).
- Pardo, R.; Barrado, E. and Castrillejo, Y. (1993). Study of the contents and speciation of heavy metals in river sediments by factor analysis. *Analytical Letters*, 26: 1719-1739.
- Piron, M.; Pineau, A. and Mabele, R.M. (1990). Sediment parameters and distribution of metals in fine sediments of the Loire estuary. *Water, Air, Soil Poll.* 50: 267-277.
- Ramos, L.; Hernandez, L.M. and Gonzalez, M.J. (1994). Sequential fractionation of copper, lead, cadmium and zinc in soils from near Donana National Park. *J. Environ. Qual.* 23: 50–57.
- Rauret, G., Rubio, R., López-Sánchez, J. F., & Casassas, E. (1988). Determination and speciation of copper and lead in sediments of a Mediterranean river (river Tenes, Catalonia, Spain). *Water Research*, 22, 449–455.
- Reeder, R. J. (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 60, 1543–1552.
- Rubio, R., López-Sánchez, J. F., & Rauret, G. (1991). La especiación sólida de trazas de metales en sedimentos. Aplicación a sedimentos muy contaminados. *Analytica de Química*, 87, 599–605.
- Salomons, W. and Forstner, U. (1984). *Metals in the Hydrocycle*. Springer-Verlag, Berlin.
- Samanidou, V., & Fytianos, K. (1987). Partitioning of heavy metals into selective chemical fractions in sediments from rivers in northern Greece. *The Science of Total Environment*, 67, 279–285.
- Sene, K.J.; Marsh, T.J. and Hachache, A. (1999). An assessment of the difficulties in quantifying the surface water resources of Lebanon. *Hydrological Sci. J.* 44 (1):79–96.
- 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 Exeter, U.K.
- Stepniewski, Z. and Bucior, K.: 2001, 'Chromium contamination of soils, waters and plants in the vicinity of tannery waste lagoon', *Environ. Geochem. Health* 23, 241–245.
- Stone, M. and Droppo, I.G. (1996). Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediments in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada. *Environ. Pollut.* 93: 353–362.
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters* (3rd ed.). Chapter 10, *Trace metals: Cycling, regulation, and biological role*. USA:Wiley.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of partition of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51: 844–851.
- UNDP (1970). *Liban : Etude des Eaux Souterraines*. Programme des Nations unies pour le développement, N.Y. DP/SF/UN/44. Liban.