



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

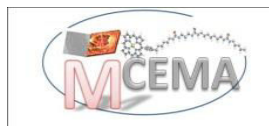
LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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



Université de Lorraine

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

THESE

En géosciences

Nada NEHME

**Evaluation de la qualité de l'eau du bassin
inférieur de la rivière du Litani, Liban :
approche environnementale**

Soutenu publiquement le 23 octobre 2014 devant la
commission d'examen

Mme Evelyne Garnier-Zarli , Université de Paris ENS	Rapporteur
M. Bruno Lartiges , Université de Toulouse	Rapporteur
M. Tayssir HAMIEH , Université Libanaise	Président
M. Gabriel Billon , Université de Lille	Examineur
M. Frédéric VILLIERAS , Université de Lorraine	Directeur de thèse
Mme. Joumana TOUFAILY , Université Libanaise	Directeur de thèse
Mme. Emmanuelle Montarges-Pelletier , Université de Lorraine	Membre invité

A la mémoire de mon père , ma mère
et ma soeur

REMERCIEMENT

Il est important de rappeler que ce travail n'aurait pas abouti sans la participation et le soutien de nombreuses personnes. Qu'elles trouvent ici le témoignage de ma plus profonde reconnaissance.

Je souhaite tout d'abord adresser mes remerciements les plus sincères au Laboratoire Environnement et Minéralurgie à l'Université de Lorraine à Nancy, et à son Directeur Fabien THOMAS, directeur de recherche à l'Université de Lorraine pour m'avoir accueilli durant ma thèse au sein de son laboratoire.

Je tiens à remercier sincèrement le prof. Frédéric VILLIERAS et la prof. Joumana TOUFAILY, qui en tant que Directeurs de cette thèse, étaient toujours montrés à l'écoute et très disponibles pour m'apporter leur aide tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi pour le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer. Un grand merci pour la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long de ma thèse.

Je vous remercie le Doyen prof. Tayssir HAMIEH directeur de Laboratoire de recherche des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA) qui m'a donné la chance et le facilité de travailler dans son laboratoire.

Saurai-je trouver les mots pour manifester toute ma gratitude au Dr. Bachar KOUBAISSY et DR. Mohamad FAKIH qui ont participé partiellement au coencadrement de ce travail,

J'adresse un grand merci au Dr. Amine CHABAAN pour ses remarques et suggestions pertinentes m'ayant permis d'améliorer la qualité de ce manuscrit, et au Dr Sadek AWAD et à tous les consultants rencontrés lors des recherches effectuées, et qui ont accepté de répondre à mes questions avec gentillesse.

Un grand merci est adressé également à toutes les personnes des laboratoires LEM avec lesquelles j'ai fortement interagi au cours de ma thèse. Je remercie également Mounir, Renaud, Gley et Lise pour leur gentillesse et sympathie.

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

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, surtout à Chaden qui m'a été d'un grand réconfort lors de l'accomplissement de travail.

REMERCIEMENT

Je voudrais encore remercier Monsieur Mohamad SOJOD pour m'avoir initié et surtout pour m'avoir suivi et aidé avec les outils statistiques qui étaient très utiles et même indispensables dans les études environnementales.

Je remercie aussi tous les stagiaires du laboratoire MCEMA qui ont apporté de la bonne humeur, et qui ont fait un travail fastidieux et m'ont beaucoup aidée. Merci donc à Ibrahim, Ihab, Sara.

Je n'oublie pas mes amis Imad, Ammoun, Dunia Aboud pour leur contribution, leur soutien et leur patience ainsi que leur encouragement.

Je voudrais bien sûr remercier tout particulièrement mes parents et mon frère Hussein, ma sœur Maha, Rana, ma tante Leila et Nelly, qui pendant toutes ces années m'ont toujours accordée leur confiance, leurs encouragements et leur soutien de tous les instants.

Merci à tous mes amis pour m'avoir supporté les jours de stress et plus particulièrement, Joyce, George, Maysa, Loubna.

Mes remerciements vont également à toute personne physique ou morale qui a contribué de près ou de loin à ce travail

Enfin, je tiens à remercier mon mari Walid pour sa patience, son soutien et son amour qui m'ont permis de surmonter toutes les épreuves de la vie et qui font de moi la femme la plus heureuse du monde.

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Les travaux scientifiques présentés dans cette thèse des codirections ont été réalisés au sein de laboratoire MCEMA et LEM a l'université libanaise et l'université du lorraine. Ils ont fait l'objet des publications et communications Scientifiques suivantes:

Publications:

- **Nehme. N , Haydar .C Koubaissy. B, Fakih .M, Awad .S , 'Toufaily .J , Villieras. F, Hamieh .T .** Evaluation of the physicochemical characteristics of the Litani lower basin, Elixir aquaculture 62(2013)17478-17484
- **Nehme. N , Haydar .C Koubaissy. B, Fakih .M, Awad .S , 'Toufaily .J , Villieras. F, Hamieh .T .**2013, Study of the Correlation of the Physicochemical Characteristics of the Litani Lower River Basin, Physics Procedia.
- **Nehme. N , Haydar .C Koubaissy. B, Fakih .M, Awad .S , ,Toufaily .J, Villieras. F, Hamieh .T .**2013, The distribution of heavy metals in the Lower River Basin, Lebanon, Physics Procedia.

Congrès : communications orales :

- **Communication orale à la conférence CSM8&ISM5 le 28-29 May 2012 a Beyrouth intitulée :**
- **Evaluation of the physicochemical characteristics of lower litani basin (LBL) using principal component analysis**

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Congrès : posters :

- Affiches au congrès CSM8&ISM5 le 28-29 May 2012 a Beyrouth intitulée:
- **Using physicochemical and microbial parameters to define the quality of the lower litani basin**
- Affiches au congrès des journées information eaux 2012, colloque organise par l'association de professionnels du traitement des eaux et des nuisances le 25-27 septembre a l'école supérieure d'ingénieurs de Poitiers (ENSIP), France intitulée :
- **Evaluating of physicochemical and microbial characteristics of the lower Litani basin (LBL)**

Autre : vulgarisation scientifique

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

LISTE DES ABREVIATIONS

A : Absorbance

AC : Acétate de cellulose

ACP: Analyse en Composantes Principales

AfD: Analyse Factorielle Discriminante

Al: Aluminium

Al₂Si₂O₅(OH)₄: Kaolinite

BCR: Bureau des Communautés de Références

BCS: Bureau Central des Statistiques

°C: Degré Celsius

Ca Mg(CO₃)₂: Dolomite

Ca: Calcium

CaCO₃: Calcite

CaF₂ : Fluorine ou Fluorite

CEC Cat: Capacité d'échange cationique cation

CH₄: Methane

CNRSL : Conseil National de Recherche Scientifique Libanais

CO: Oxyde de carbon

CO₂: dioxyde de carbone

CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse

DBO : Demande Biologique en Oxygène

DCO: Demande carbonique en Oxygène

LISTE DES ABREVIATIONS

DRX: diffractor Rayon X

DTPA: Acide Diéthylène Triamine Pentaacétique

EC: Electrical Conductivity

Ec: conductivité.

EDTA: Ethylène Diamine Tétra Acétate

EM: Élément Majeur

E-O : est –ouest

ETM: Élément Trace Métallique

FAO : organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture

Fe O (OH): Goethite

Fe: Fer

Fe₂O₃: Hématite

Fe₃O₄: Magnetite

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

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transmission de Fourier

GIS : Geographic Information Systems

Gwh: Giga watt heures

ha : hectare

HCL Bid : Acide chloridrique bidistillé 10-12 N

HNO₃ Bid : Acide nitrique « desionisé » 10-12 N

H₂O UP :Eau ultrapure desionisée

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

K: potassium

KW: kilo watt

LEM: Laboratoire environnement et Minéralurgie

LISTE DES ABREVIATIONS

LLRB : la partie inferieure du litani

LRA : Litani River Authority

LRB : le bassin versant du Litani

M: mètre

m³/j: mètre cube /joules.

Ma: Million ans

MES: Matières En Suspension

Mg: Magnésium

MO: Matière Organique

MOEW : ministère des l'énergie et de l'eau

Na: Sodium

NE-SW: nord est-sud west

NH4: Ammonium

NNS-SSW : nord sud- sud west

N-O: Nord-Ouest

N-S : nord- sud

NTA: Acide Nitrilotriacétique

Obs : Obscurité

ONL: l'office national du Litani

PC: Composante Principale

PC1 :Polycarbonate

PCB: Diphényles poly chlorés; pyralènes nom commercial

POV: Produits Organiques Volatils

PP : Polypropylène

PVC: Chlorure de PolyVinyle

S1 : site de Prélèvement Numéro 1

S2: site Prélèvement Numéro 2

S3: site Prélèvement Numéro 3

LISTE DES ABREVIATIONS

S4 : site de Prélèvement Numéro 4

S5 : site Prélèvement Numéro 5

S6 : site Prélèvement Numéro 6

SAA: Spectrométrie d'Absorption Atomique

SAAE: Spectrométrie d'Absorption Atomique avec atomisation Electrothermique

SAF: Spectrométrie de Fluorescence Atomique

SE : sud est

Si: Silicium

SIG : Système d'Information Géographique

SiO₂ : Quartz

SO: Sud-Ouest, South-west

SO₂: Oxyde de sulfure

SPI-water: Science-Policy interfacing

T: Température

TDS: total dissolve solide

UNDP : programme des étas unis de développement

UNEP: Programme des Nations Unies pour l'environnement

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
PARTIE I : APERÇU GÉNÉRAL SUR LE LIBAN.....	5
I.1– Liban	5
I.2- Cadre géographique	5
I.3- La géologie du Liban	9
I.4- Les sols	11
I.5- Le Climat	16
I.6- La température	16
I.7- L'humidité	16
I.8- Les vents	17
I.9- Les précipitations et évapotranspiration	18
I.10- Les eaux au Liban	19
PARTIE II: CARACTÉRISTIQUES DU LITANI.....	24
II.1- Historique du Litani.....	24
II.2- L'Office National du Litani (ONL)	25
II. 3- Généralités du Litani	28
II. 4- Contexte Socio-économique	36
II. 5- La géologie du bassin versant de Litani	38
II .6- Hydrologie de Litani	46
PARTIE III : LE BASSIN INFÉRIEUR DE LA RIVIÈRE LITANI (LLRB).....	58
III. Le bassin inférieur du Litani.....	58
III. 1- Géomorphologie	60

SOMMAIRE

III.2- La géologie de LLRB	61
III. 3 - La distribution démographique de LLRB	64
III. 4- Etude hydrologique de LLRB.....	64
III.5 - Pollution du Litani.....	66
III.6- Etude climatique.....	70
III .7- Contexte socioéconomique	70
PARTIE IV: PARTIE PHYSICOCHIMIQUES DES EAUX ET SEDIMENTS.....	75
IV.1- Caractéristiques majeures physiques, chimiques et de qualité générale de l'eau des rivières	75
IV.1.1- Température	76
IV.1.2 Oxygène dissous	76
IV.1.3- -Couleur	77
IV.1.4--Le PH.....	78
IV.1.5-Dureté	78
IV.1-6-Turbidité	79
IV.1.7- Conductivité	79
IV.1.8- Potentiel redox (Eh).....	80
IV.1.9- Charge en matières organiques.....	80
IV.1.10- Matières en suspension	81
IV.1.11- Composition chimique des eaux	82
IV.1.12- Chlorure.....	83
IV.1.13- IV.1.13- Nitrates.....	83
IV.1.14- Sulfates	85
IV.2- Les éléments traces métalliques dans l'environnement	85
IV.2.1- Définition des éléments traces métalliques.....	85

SOMMAIRE

IV.2.1.1- Classification et propriétés physico-chimiques des ETM.....	86
IV.2.2- Origine des éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique.....	87
IV.2.3- Cycle des éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique.....	92
IV.3- Les éléments traces métalliques dans les sédiments	99
IV.3.1- Formation des sédiments.....	99
IV.3.1.1. Origine des particules sédimentaires.....	99
IV.3.1.2. Origine des sédiments du Liban.....	99
IV.4- Propriétés physico-chimiques des sédiments	101
IV.4.1-Granulométrie des sédiments.....	101
IV.4.2. Composition minéralogique des sédiments.....	102
IV.4.2.1. Les minéraux primaires et secondaires.....	102
IV.4.2.2. La matière organique	103
CHAPITRE 2.....	105
PARTIE1 : DESCRIPTION DES SITES.....	105
PARTIE 2:TRAITEMENTS ET METHODES D'ANALUSE DE L'EAU.....	113
I.1- Mode d'échantillonnages.....	113
II--Conservation des échantillons.....	115
III- L'Analyses chimiques de la phase solide.....	124
III .1-Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	124
III .2- Diffraction des rayons X (DRX).....	127
III.3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	130
III.4- Sediment pH, TDS and EC analysis.....	131
III.5- Normes de Qualité de l'eau Potable.....	132
IV- Analyses statistiques des données	133

SOMMAIRE

REFERENCE.....	135
CHAPITRE 3 : RESULTAT ET DISCUSSION.....	146
Introduction et problématiques de l'article I.....	146
Article I: evaluation of the physicochemical characteristics of water in the lower litani basin , Lebanon.....	147
Introduction et problématique de l'article II.....	168
Article II: Metal concentrations in river water and bed sediments of the Lower Litani River Bassin, Lebanon.....	170
Introduction et problématique de l'article III.....	196
Article III: Sediment characteristics and quality assessment of the heavy metal Contamination in the Lower Litani River Basin (LLRB) in the dry season.....	197
Article IV: Study of the correlation of the physicochemical characteristics of the LLRB.....	222
Article V: The distribution of heavy metals in the Lower River Basin, Lebanon.....	229
Conclusion	237
ANNEXES.....	242

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Répartition des différentes couches géologiques sur le territoire libanais...	13
Tableau 2 : Ressources annuelles disponibles (en Mm ³).....	19
Tableau 3 : Litani. Superficie du bassin selon la courbe hypsométrique.....	30
Tableau 4 : Débit moyen du bassin versant tout au long de son parcours Litani.....	32
Tableau 5 : Distribution des villages dans le bassin versant du Litani (LRB) correspondants en cazas et Mohafazats.....	37
Tableau 6 : Croissance de la population dans le bassin versant du Litani (LRB).....	37
Tableau 7 : Caractéristiques principal des formations géologiques dans le bassin inférieur du Litani.....	63
Table 8 : Moyenne du débit dans 4 stations du bassin de Litani inférieure.....	65
Tableau 9 : nom, concentration et pourcentages des pesticides utilisés dans le LLRB.....	68
Tableau 10 : Distribution des villages dans le bassin inferieur du Litani dans les mouhafazats	71
Tableau 11 : Pourcentage des substances dans une eau de rivière typique.....	82
Tableau 12 : Teneurs du fonds géochimique des éléments majeurs et des éléments traces dans la croûte.....	89
Tableau 13 : Emissions totales moyennes des ETM (tonnes.an ⁻¹) dans l'atmosphère en France.....	90
Tableau 11 : Les coordonnées et les descriptions des sites.....	107
Tableau 12 : Techniques de stockage des eaux étudiées.....	116
Tableau 13 : Les méthodes analytiques des analyses.....	119
Tableau 14 : Normes de qualité de l'eau potable.....	132

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Bilan des ressources et des usages de l'eau au Liban	20
Figure 2 : Bassin versant du Litani	29
Figure 3 : Figure de l'emplacement du bassin du Litani	33
Figure 4 : Log stratigraphique de la rivière du Litani	44
Figure 5 : Description schématique de la construction des sources dans le Litani....	46
Figure 6: La moyenne de la Précipitation annuelle sur le bassin fluvial de Litani ...	49
Figure 7 : Carte simplifiée de canalisation du bassin fluvial de Litani (a) et sa carte de sous- unités (b).....	51
Figure 8 : Décharge mensuelle moyenne de la station EL-Khardali.....	53
Figure 9 : Hydro stratigraphique du bassin versant du Litani.....	55
Figure 10 : Différentes parties du Litani	58
Figure 11: Carte GIS pour le LLRB.....	59
Figure 12 : Le bassin inférieur du Litani représente les deux dernières parties 3 et4 du bassin	59
Figure 13: La partie inférieure du bassin de Litani par rapport aux autres parties et les régions Land SAT 7ETM	60
Figure 14: Moyenne du débit mensuelle dans Litani LLRB.....	66
Figure 15: Diagramme représentant la consommation de l'eau par secteur.....	73
Figure 16 : Distributions des activités économiques dans LLRB.....	74
Figure 17 : Les sources anthropiques des nitrates dans l'environnement.....	84
Figure 18 : Schématisation du cycle hydrologique des métaux traces en milieu	93
Figure 19: Logigramme d'analyse physicochimique de l'eau.....	119

LISTE DES CARTES

Carte 1 : Carte géographique du Liban	14
Carte 2 : Carte géologique du Liban	15
Carte 3 : Cartes des rivières principales	22
Carte 4 : Autorité l'eau au Liban et office ONL.....	27
Carte 5 : Le bassin versant du Litani dans le Liban.....	31
Carte 6 : Carte pluviométrique du LRB	35
Carte 7 : Carte géologique de LRB	45
Carte 8 : Système de drainage dans le bassin du Litani	48
Carte 9 : Carte hydrogéologique du Litani.....	50
Carte 10 : Carte géologique du bassin inférieur du Litani.....	62
Carte 11 : Carte de la couverture et d'utilisation du bassin versant du Litani.....	72
Carte 12 : Le bassin inférieur du Litani encadré en noir.....	106
Carte 13 : Carte des Sites d'études sélectionnés.....	108

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1: Partie d'analyse microbiologique.....	242
Annexe 2: les rapports d'études principales obtenues sur le bassin fluvial de Litani.....	253
Annexe 3: Sources des métaux industrielles et agricoles qui présents dans l'environnement.....	255
Annexe 4: Fiche d'analyses physico-chimiques sur le site.....	256
Annexe 5 : Méthodologies de digestion de sédiment.....	257
Annexe 6: Préparation des Etalons et Protocoles d'Analyses.....	258
Annexe 7 : Détection de Légionnelle dans le bassin inferieure de Litani.....	266
Annexe 8 : Résultats brutes.....	278

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les besoins en eau, élément principal pour la survie de tous les êtres vivants, augmentent progressivement, vu d'une part, la demande sans cesse de la population en croissance et le mode de vie moderne favorisant une consommation excessive de l'eau, et d'autre part, la diminution du volume d'eau disponible à cause des problèmes de la pollution s'aggravant et affectant les ressources hydriques naturelles (Raad, 2010).

Sur les 13 600 millions de km³ d'eau qui couvrent notre planète, seulement 0,014% est de l'eau douce utilisable par l'homme sous forme d'eaux de surface (Moudallal, 1997). Si cette quantité est suffisante pour répondre aux futurs besoins de l'humanité, l'altération de la qualité de l'eau rend la part compatible avec les utilisations humaines de plus en plus petites (Choueri, 2002). En effet, la qualité de l'eau est altérée par une surcharge en matières organiques, par des substances toxiques provenant des activités agricoles et par des effluents industriels et domestiques rejetés dans le milieu récepteur sans traitement.

Les fleuves, les sources naturelles et les eaux souterraines continuent à être négativement affectés par les eaux d'égouts brutes et d'autres déchets, ménagers et industriels, qui sont déversés sans aucune régulation ou contrôle par les établissements, alors que toutes les ressources en eau sont victimes de la contamination bactériologique dans les zones agricoles, le ruissellement et l'infiltration des résidus provenant des engrais et des pesticides les exposent à une dégradation environnementale supplémentaire.

En outre, les eaux de ruissellement des zones urbaines peuvent contenir des métaux lourds et des hydrocarbures qui pourraient avoir des incidences sur la qualité des eaux réceptrices. L'eau se raréfie au Liban du fait de sa gestion inefficace, de la déforestation rapide par les carrières et les incendies. A défaut d'une solution, l'UNESCO estime que le Liban témoignera une sécheresse en 2050.

Le Liban de par la prédominance de sa géologie montagneuse constituée d'une part de calcaires fissurés, reçoit les eaux des précipitations qui s'infiltrent au travers de ces roches qui les captent formant une importante nappe souterraine pouvant être exploitée en saison sèche.

L'eau superficielle se dirigeant vers le Nord et le Sud (510 Mm³ vers la Syrie et 160 Mm³ vers Palestine), représente environ 16% de l'eau des précipitations après perte par évapotranspiration.

INTRODUCTION

Actuellement, l'eau superficielle est polluée du fait des rejets chaotiques des déchets solides et liquides dans les fleuves. L'état précis de l'eau souterraine est inconnu suite à la nature karstique et perméable du sol libanais. En effet les eaux usées non assainies et des déchets liquides s'y infiltrent facilement. Cette nature géologique accidentée du Liban rend l'amélioration de la qualité de l'eau difficile.

Le Liban dispose 16 fleuves pérennes et 23 saisonniers et le débit fluvial annuel total est d'environ 3 900 millions de m³, dont environ 700 millions de m³ coulent dans les pays voisins. 75% du débit se produisent entre janvier et mai, 16% entre juin et juillet et 9% entre août et octobre (Comair, 2010).

Le Litani, le plus grand cours d'eau du Liban mais aussi le fleuve le plus important, possède un bassin hydrographique de 2 468 kilomètres carrés qui abrite plus de 300 000 habitants. Le fleuve Litani, 170 km de long, est la principale ressource du bassin auquel il faudrait ajouter environ 170 points de productions gérés par l'administration de "Litani", dont 30 sources principales et 140 puits environ, Un très grand nombre de petites sources ainsi que plus de 1200 puits artésien sont aussi exploités par les agriculteurs. 500 villes et villages avec une population qui dépasse le 1 million d'habitants, utilisaient l'eau de cette rivière pour des activités domestiques.

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. Plusieurs sources potentielles de pollution sont réparties tout au long de cette rivière. Des industries, des rejets des eaux usées brutes et des activités mettent en péril la qualité des eaux souterraines et de surface par une agression polluante assez importante.

Cette étude qui porte sur les caractéristiques physicochimiques du bassin inférieur de Litani qui est situé au sud du Liban, près le lac du Qaraoun a été choisie pour plusieurs raisons : l'absence quasi totale des études avancées sur la pollution chimique et biologique dans cette partie du bassin et l'accumulation des polluants provenant des 16 affluents situées dans la partie supérieure du bassin, et les rejettent directement dans la mer méditerranée sans aucun traitement ; Les importances socioéconomiques et agricoles de cette partie du bassin (futur terrain pour le projet lac Artificiel khardali).

Les objectifs de cette thèse sont : l'évaluation et le renforcement des bases de données sur la partie proposée du bassin, y compris les aspects physiques et anthropiques. Ainsi que Évaluation des variations saisonnières de la qualité de l'eau (superficielle) et

INTRODUCTION

sédiment, et la relation de cette variabilité avec les activités humaines et la compréhension des conditions d'écoulement des eaux souterraines et les mettre en relation avec la profondeur de l'eau dans les sites d'études du bassin inférieur. L'étude se dirige encore vers l'évaluation de l'impact agricole et la contamination des sols sur la qualité de l'eau. Et la caractérisation des facteurs physicochimiques et microbiologiques du bassin inférieur

Des échantillons des eaux et des sédiments ont été prélevés sur 6 points représentatifs stratégiques tout au long de ce fleuve. Le système global de positionnement (GPS) a été encore utilisé pendant l'échantillonnage. Cette phase a été effectuée six fois que nécessaire, notamment par le biais des cartes et des images satellites et les paramètres physicochimiques (pH, température, TDS\EC, N\PK, COD, O₂ dissous) : Le dosage de métaux lourds et des ions et les cations, les analyses microbiennes (Coliformes totales et fécales, E. coli) sont effectués après chaque prélèvement (Annexe 1).

Tous les résultats obtenus ont été rédigés sous forme des trois articles scientifiques. La thèse s'articule en 3 grands chapitres :

Le premier chapitre du travail est une synthèse bibliographique qui présente trois parties: *La première partie* est un aperçu général sur le Liban qui décrit le cadre géographique, la description de cinq régions importantes (La zone littorale qui comprend la côte, la plaine littorale et les contreforts de la chaîne occidentale. La géologie, le climat, la température, les vents, les précipitations et l'évapotranspiration enfin nous développons les eaux du Liban avec reproduction des eaux de surface et eaux souterraines. *La deuxième partie*, intitulée «Caractéristiques physiographiques du bassin versant et du bassin inférieur du Litani », porte sur les caractéristiques physiographiques du bassin inférieur du Litani où un aperçu historique du Litani et ses propriétés géomorphologiques, géologiques, démographiques, hydrologiques, climatiques, touristiques et agricoles ont été abordés. *La troisième partie* traite les problématiques de la pollution des eaux au niveau du Litani.

Le deuxième chapitre permet ensuite de présenter le matériel et les méthodes utilisés pour accéder aux nombreux paramètres et données étudiés dans cette thèse.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats sous forme de 5 articles.

Ce chapitre est consacré aussi à l'interprétation des résultats fournis par les différentes techniques de traitements de données. La correspondance entre les distributions des éléments ou groupes d'éléments identifiés par l'analyse en composantes principales et les

INTRODUCTION

distributions temporelles et/ou spatiales des échantillons est exploitée pour expliquer le caractère naturel ou anthropique des signatures identifiées.

Des rapports d'études ainsi que les résultats bruts sont présentés en annexes, après la conclusion générale et les perspectives.

CHAPITRE I :

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1

I : Aperçue général sur le Liban

I.1-Le Liban

Le Liban, avec une superficie de 10452 km², est le second plus petit pays du Proche- Orient et du monde arabe (après le Bahrayn). Il se place entre 39°00" et 40°65" de longitude et 36°70" de latitude nord. Cette surface, à peine plus grande qu'un département français, présente une grande diversité géographique et humaine avec dix-huit communautés religieuses ; le Liban abrite presque toutes les confessions du christianisme et de l'islam.

Plus que tous les pays de la région, même de l'ancien monde, le Liban a apporté une grosse pierre à l'édifice de la civilisation humaine grâce à l'alphabet que les phéniciens ont diffusé grâce à leur forte activité maritime.

De part sa position géopolitique, le Liban a toujours été au carrefour de trois continents et le passage obligé entre l'occident et le monde arabe, bénéficiant au surplus d'un accès vers l'Asie centrale et la Russie. Par le fait même, le pays fut maintes fois envahi et conquis par pratiquement tous les peuples du bassin méditerranéen, ainsi que par des tribus nomades qui remontèrent de la péninsule Arabique. Enfin, du fait de sa configuration accidentée, ce pays de montagnes a souvent accueilli les réfugiés de nombreuses contrées. Tous ces peuples ont laissé non seulement une empreinte architecturale, mais aussi un apport culturel et religieux important.

I.2- Cadre géographique :

Le Liban (10452 km²) est Situé sur les côtes Est de la Méditerranée. Il est limitrophe de la République Arabe Syrienne au Nord et à l'Est, et Palestine au Sud. Ce pays est un des plus petits pays du monde, s'étend sur environ 180 km du nord au sud et sur 50 km de l'ouest à l'est. Malgré sa taille modeste, il englobe plusieurs zones géographiques extrêmement différentes. La région côtière de 220 km, très étroite et découpée, rassemble les villes principales. À l'intérieur, la chaîne du mont Liban comprend une série de hauts plateaux et sommets où culmine le Qurnat al-Sawda à plus de 3000 m. Plus à l'Est, la chaîne redescend à pic sur la plaine de la Beqaa, qui longe la côte en parallèle sur 150 km à une altitude de 1000 m. La Beqaa est une région importante dans la production vinicole et, jusqu'à très récemment, de culture de cannabis. Le massif très aride de l'Anti-Liban s'élève à l'est de la plaine de la Beqaa, formant une frontière naturelle avec la Syrie. Le Liban compte 4 millions d'habitants à peu près dont 1,5 millions

CHAPITRE 1

d'habitants dans la capitale Beyrouth. La densité de population est de 374,6 hab/km², avec une population urbaine de l'ordre de 89,3%.

Le Liban est divisé en six circonscriptions administratives ou Mohafazats, ces mohafazats sont elles-mêmes subdivisées en vingt-quatre sous-circonscriptions ou cazas ayant chacun un caïmacan et un certain nombre de conseils municipaux. En tout, les municipalités au Liban sont au nombre de 707 (Catafago *et al*, 2001).

Bien que le Liban ait une superficie limitée, la structure géomorphologique comprend une variété de contrastes.

Il existe en fait cinq régions importantes :

- La zone littorale qui comprend la côte, la plaine littorale et les contreforts de la chaîne occidentale).
- Les zones de moyenne et de haute altitude du Mont Liban.
- La plaine de la Beqaa
- L'Anti Liban
- Le Liban sud (Jabal Amel).

I.2.1- La zone littorale

a. La côte

La côte libanaise s'étend sur 220 km entre Arida (au nord) et Ras El-Naquoura (au sud), et est caractérisée par des falaises profondément incisées qui donnent la preuve d'une érosion accélérée et récente. Au pied des basses falaises, s'étendent des plages de graviers souvent bordées par des plages de sable au côté du large, dont les longueurs varient et qui constituent 20% de la côte entière.

Actuellement, l'accumulation de sable en dunes diminue provoquant la régression des côtes alluviales. Durant les 30 dernières années, ce processus a été favorisé par l'enlèvement de grandes quantités de sable pour des travaux de construction, ce qui, dans certains endroits, constitue un véritable danger sur la stabilité des immeubles du littoral (Shaaban, 2010).

CHAPITRE 1

b. La plaine littorale

La plaine littorale varie en largeur au pied de la chaîne du Mont Liban. Elle est très étroite sur une grande partie de sa longueur (7 km en moyenne), mais s'élargit pour former la plaine sédimentaire de Akkar au nord jusqu'à l'embouchure du fleuve Nahr el Kabir où elle peut atteindre 30 km de large et une altitude de 500 m. La plaine se rétrécit entre Tripoli et Jabal Terbol, et devient éventuellement très étroite (3 km en moyenne) interrompue par des crêtes de la chaîne du Mont Liban. Cette bande étroite s'élargit légèrement vers Beyrouth et la plaine de Choueifat, puis dans la plaine de Saida d'où elle s'étend ininterrompue avec une largeur moyenne de 7 km jusqu'à la plaine de Tyr. Cette plaine est ensuite interrompue par une série de crêtes jusqu'à la frontière sud.

c. Le Mont Liban

La chaîne du Mont Liban s'étend du Nord de Jabal Akkar jusqu'au Sud, atteignant les altitudes de 3088 m (Kornet el Saouda) à 1809 m (Jabal Niha) après lequel les montagnes cèdent leur place aux collines de Jabal Amel. La longueur totale de la chaîne est de 160 km, et sa largeur varie de 25 km dans la partie centrale à 40 km au nord.

I.2.2- La zone d'altitude moyenne

La zone d'altitude moyenne de la chaîne du Mont Liban est probablement la partie la plus diversifiée du pays. Après une élévation raide des contreforts, un nombre de petits plateaux forment une graduation intermédiaire entre la mer et le sommet. La face Ouest de la chaîne est découpée par une série de vallées étroites et parallèles qui s'inclinent vers la mer emportant fleuves et rivières.

Les pentes du côté Est dominent la plaine de la Beqaa et sont généralement plus raides que celles de l'Ouest. Elles contiennent un nombre limité de rivières saisonnières formées en hiver par la Fonte des neiges.

CHAPITRE 1

a. Les hautes altitudes et la ligne de crêtes

Les zones de hautes altitudes sont un milieu tout différent des zones de moyenne altitude, et sont caractérisées par des élévations raides et des escarpements qui atteignent le sommet. En dépit de l'importance de précipitation (plus de 2 m sous forme de neige), le paysage est dénudé et desséché à cause de la perte de l'eau par infiltration à travers les cuvettes karstiques (Hakim, 1985).

La ligne des crêtes commence à 1800 m environ et est formée de sommets larges, ronds et grisâtres, et ceci spécialement au nord.

b. Subdivision latérale

Le Mont Liban est divisé latéralement par le col naturel de Dahr el Baidar (1500m), en direction Est-Ouest. La subdivision au nord forme une région extrêmement large qui comprend les plus hautes élévations, elle est facilement remarquée par ses sommets tabulaires qui permettent d'avoir un grand nombre de sources dans les altitudes moins élevées. Vers le sud de Dahr el Baidar, la chaîne est en quelque sorte plus étroite et élongée, offrant - par ce fait - une moindre résistance à l'érosion.

c. La plaine de la Bekaa

La plaine de la Bekaa est une dépression située à une altitude de 900 m en moyenne, et mesure 120 km (N-S) sur 8-12 km en moyenne (E-O), bien qu'elle puisse atteindre 25 km de largeur au niveau de Hermel. Les pentes sont très douces, avec une crête située près de Baalbek à 1100 m. où la plaine se mêle aux contreforts de l'Anti-Liban. La plaine contient les sources de deux fleuves, l'Assi et le Litani, qui coulent respectivement vers le nord et le sud.

La plaine de la Bekaa peut être généralement divisée en deux régions géographiques :

- *La Bekaa du Nord et du centre* qui comprend la vallée de Nahr el Assi et s'étend jusqu'à Houch al Nabi au Sud. Cette région agricole est celle qui contient les sources du Litani.
- *La Bekaa du Sud* qui s'étend de la région de Zahlé - Rayak jusqu'à Marjayoun au sud. Il s'agit aussi d'une région agricole qui produit une grande variété de fruits et de légumes.

I.2.3- L'Anti-Liban

Cette chaîne de montagnes est moins élevée que celle du Mont Liban, mais leurs traits sont en général identiques. La zone de haute altitude est un haut plateau desséché dont la largeur est de 30 km avec une altitude moyenne de 2300 m (dont le maximum est de 2616 m à Tallat Moussa). Le plateau s'incline en pente vers le sud atteignant une haute plaine (1400 m) qui crée une division naturelle entre la partie Est et Jabal Al-Cheikh. L'Anti Liban ne jouit pas de vallées profondes, comme celles qui caractérisent la chaîne du Mont Liban.

Les chaînes montagneuses Jabal Al-Cheikh s'étendent sur quelques 100 km, de la région de Yanta au nord jusqu'à Chebaa au Sud. Ses crêtes et pentes forment un bassin versant qui nourrit les fleuves coulant vers la Beqaa (Ouest), le lac Houla (Sud) et la plaine de Aaouej en Syrie (Est).

I.2.4- Le Liban sud (Jabal Amel)

Le plateau sud est situé au sud de la chaîne du Mont Liban, et est une masse de terre traversée par un grand nombre de fleuves coulant de l'Est à l'Ouest. Le relief est tabulaire dans sa partie Ouest, rond au milieu, raide vers l'Est où il rejoint Jabal Al-Cheik.

I.3- Géologie du Liban

Dubertret (1955) indique que la structure actuelle du Liban pourrait être clairement lue à partir de la stratigraphie des roches affleurantes. Une première phase orogénique, liée à un volcanisme intense, mais surtout local, a affecté les parties centrales et nord du Liban au Jurassique supérieur. Les massifs Jurassiques ont été soulevés, fracturés et karstifiés (Renouard, 1955) avant l'enfouissement résultant de la transgression globale crétacée. Les couches crétacées se sont alors déposées sur les anciens reliefs karstifiés du massif jurassique. Durant le Turonien (Crétacé supérieur), le commencement du soulèvement des structures Palmyréniennes (le Mont Liban en faisant partie) suite à la collision de la plaque Afro-arabe et des plaques Iraniennes et Turques a pris place (Brew *et al.*, 2001).

Les reliefs actuels ont commencé à s'esquisser, d'abord discrètement (Turonien) et puis plus nettement à partir de l'Oligocène (Paléogène). La montagne libanaise est sujette alors au moins, le Paléogène à une karstification continue, de même que les roches jurassiques, crétacées

CHAPITRE 1

et tertiaires ont été affectées d'une diagenèse météorique (dissolution, cimentation, *etc.* (Nader *et al.* 2003).

L'histoire de la géologie du Liban commence il ya 250 millions d'années et d'après Turlan (2002), le Liban est un pays géologiquement assez mal connu. On le divise en cinq épisodes :

1ère épisode : Mise en place de la Téthys dont le niveau baisse au trias permettant le dépôt de calcaire. (Aucune roche de cette époque n'ayant été découvert, l'estimation a été faite par interpolation des données de pays voisins)

2ème épisode : période de stabilité tectonique durant la majeure part du jurassique ou les sédiments atteignent 2000m formation de Kesrouane (mont Liban-nord)

3ème épisode : soulèvement, volcans et deltas du jurassique supérieur avec déformations tectoniques de grandes épurations basaltiques, émergence puis érosion aboutissant au dépôt des grès du Chouf (mont Liban-sud).

4ème épisode : transgression marine et plissements. Soulèvement du mont Liban et au crétacé supérieur le haut niveau marin conduit aux dépôts carbonates formes de calcaire fin et claire dans lesquels se formèrent les "bancs à poissons".

5ème épisode : tectonique et climat doux marque par le retrait de la mer de la Bekaa, la constitution du réseau fluvial et réchauffement c'est le début de l'activité humaine, il ya encore 4000 ans.

Une géologie variée a doté le pays de ressources minérales et de ressources de construction partiellement exploitées (carte 2). Les roches-mères du Liban peuvent être classifiées en quatre catégories principales suivant leur rôle dans le développement du paysage.

I.3.1- La masse de roches calcaires

Ces roches se trouvent en grande proportion dedans les chaînes du Mont Liban et de l'Anti- Liban. Elle englobe les roches calcaires dures, (Jurassiques, Aptien supérieur, Cénomaniens, partie de l'Eocène, et le Miocène), et les roches calcaires fragiles et les marnes (Sénonien, Paléogène, partie de l'Eocène et le Néogène).

I.3.2- Les roches en forme de couches croisées

Les roches en forme de couches croisées caractérisent les formations crétacées les plus anciennes (Aptien et Albain) due à l'intercalation de marnes, d'argile et de silice.

L'alternance de couches perméables et imperméables dans ces formations favorise la mobilité des masses et les glissements de terrain peuvent être très importants et peuvent causer la destruction de grandes superficies. Parmi les zones affectées on cite Ain-Zhalta, Beit Eddine, Hammana et Douma. L'abondance des sources d'eau, généralement avec peu de flux, a permis l'établissement des vergers de pommiers les plus connus du Mont Liban, à Hammana, Beit Eddine, Baskinta et Bcharré.

I.3.3- Les roches non calcaires

Ces roches produisent des sols sablonneux bien drainés associés à des forêts de pins pignon, comme dans les régions de Barouk, Jezzine et Dhour Chouair. Le plateau basaltique est aujourd'hui complètement déboisé et souvent très érodé, comme par exemple à Mechmech à Akkar, ils sont peu présents au Liban, et se trouvent uniquement dans les crétacés basaltiques, et les basaltes localisés.

I.3.4- Les alluvions et les colluvions

Les agrégats du tertiaire sont souvent trouvés, soit à la surface, soit couverts par de récentes alluvions. Ils forment des déjections en forme d'éventail qui couvrent une large partie du nord de la Beqaa, il est possible de distinguer entre les effets de l'érosion ancienne très forte, datant du Miocène et du Pliocène et les effets de l'érosion quaternaire, généralement très argileuse.

I.4- Les sols

Les sols du Liban sont typiquement méditerranéens, présentant des ressemblances liées au climat, à l'exposition, à la pente, à la lithologie et à la végétation. La majorité des sols est calcaire, à l'exception des sols gréseux formes sur les strates crétacées. Les sols présents en grande partie sont la Terra-Rossa et les Rendzines. Dans les paysages escarpés du Liban et de l'Anti-Liban ou l'érosion causée par l'eau atteint son plus haut degré, les sols ferralitiques deviennent des Lithosols. En général, les sols du Liban sont jeunes, fragiles et sujets à l'érosion. Spécialement dans la montagne et les terres vallonnées qui représentent 73% du pays. Le relief, l'intensité de la pluie surtout là où la couverture végétale protectrice a été perdue. L'ampleur de l'érosion du sol est prouvée par la stratification de terrasses de limon alluviales des rivières littorales.

CHAPITRE 1

D'après (Darwich *et al.*, 1988) les roches du crétacé couvrent la plus grande superficie. Les données de Nakhlé (2003) prouvent que la couche jurassique au Liban est 1100 km² dont 600 au niveau du mont Liban et celle des roches du crétacé est de l'ordre de 4200 km² (soit 35% de la surface du Liban) dont 3000 km² au niveau du Mont-Liban. Les roches éocènes couvrent 200 km² de la plaine de la Bekaa tandis qu'on trouve le basalte dans le nord du Liban (tableau 1).

CHAPITRE 1

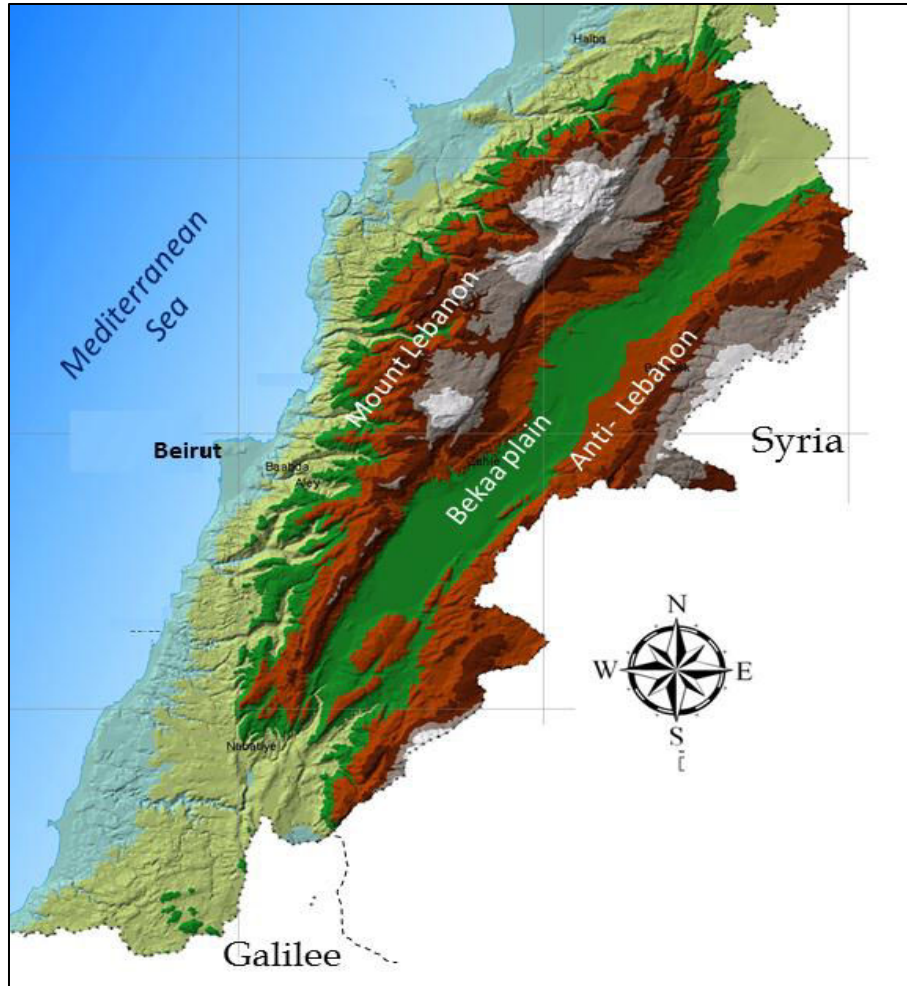
Tableau 1 : Répartition de différentes couches géologiques sur le territoire libanais
(Catafago *et al.*, 2001)

<i>Différents type de roches</i>	<i>%</i>	<i>S en Km²</i>	
Calcaire Jurassique	11,96	1250	
Calcaire Cénomanién Turonien	41,3	4317	
Calcaire Turonien	0,82	86	
Calcaire Eocène	3,05	318	
Calcaire Miocène	1,21	127	total en %
Calcaire Marnes Eocène	5,02	525	63,37%
Poudingues Néogène	7,57	792	
Alluvions anciennes quaternaires	0,16	17	total en %
Limons quaternaires	8,15	852	15,89%
Grès Crétacé	3,23	337	
Cailloutis Quaternaires	1,02	107	
Sols rouges Quaternaires	0,27	28	
Sable Quaternaires	0,25	27	
Alluvions actuelles Quaternaires	0,67	70	total en %
Grès Quaternaires	0,02	2	5,46%
Aptien-Albien	5,98	625	
Sénonien	4,25	444	
Mamers Eocène	0,15	15	
Marmers Miocènes	0,3	31	
Marmers calcaire –Néogène	0,47	49	
Argiles-Marmes-Néogène	0,68	71	total en %
Basalte	3,47	363	15,28%

La plupart des formations géologiques du sol libanais viennent des sédimentations marines entre le jurassique et le quaternaire (carte1). La puissance de ces formations sédimentaires connue depuis le jurassique moyen jusqu'à la fin du tertiaire est de l'ordre de 5000 m. Ceci est dû à la présence d'un fossé libanais qui couvrait en permanence l'ensemble du pays depuis les formations les plus anciennes jusqu'au miocène (Sabbagh,1964). La série stratigraphique se termine par un épisode orogénique très important : contrairement aux pays voisins, particulièrement la Syrie, où le Miocène se développe et où les formations sous-jacentes présentent une épaisseur très réduite par rapport au Liban.

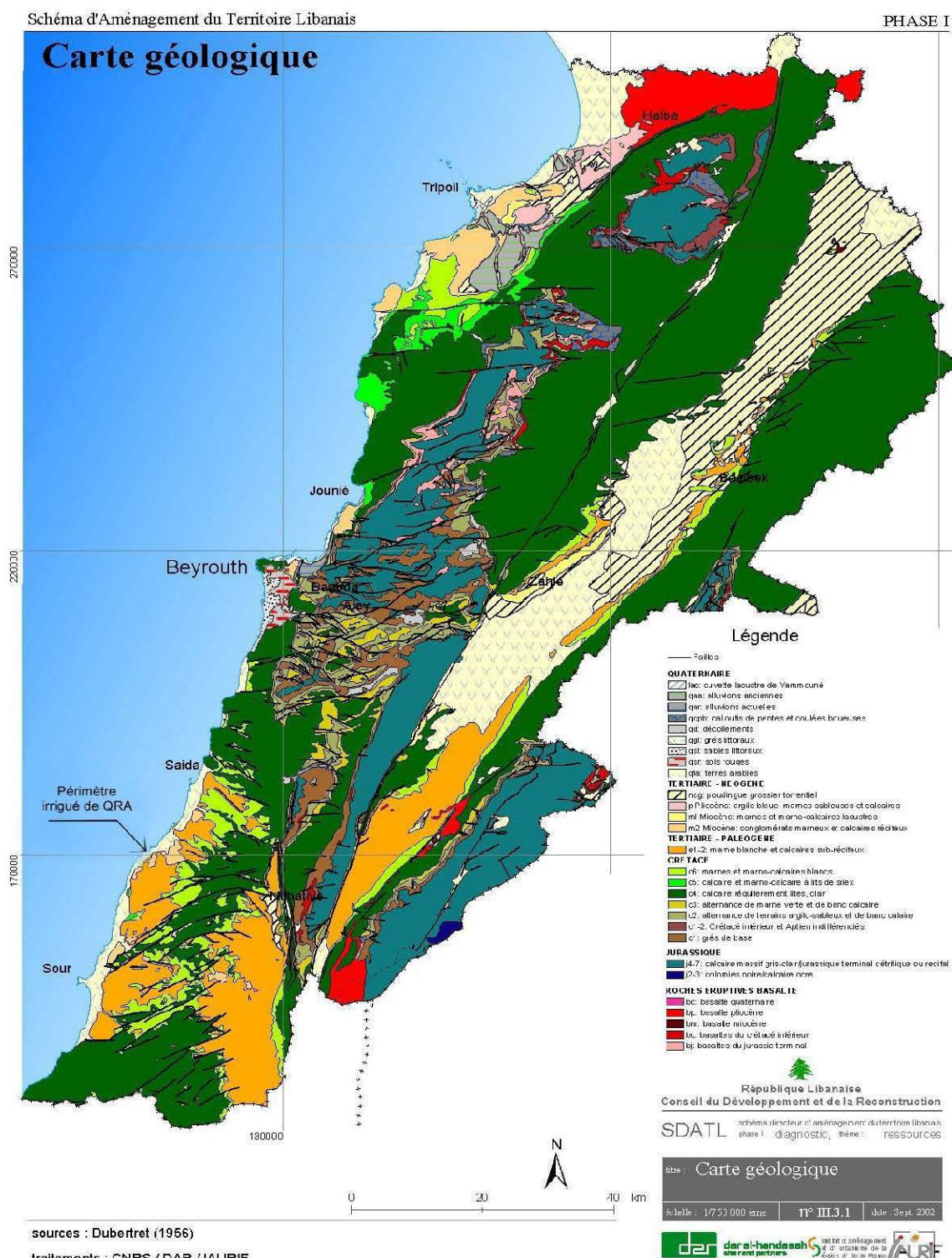
CHAPITRE 1

Dans la stratigraphiques des terrains, les roches calcaires et dolomitiques sont prédominantes et se rapportent aux jurassiques, Crétacé, Néogène, Paléogène et Quaternaire.



Carte 1 : Carte géographique du Liban (CNRS, 2012)

CHAPITRE 1



Carte 2 : Carte géologique du Liban (Raad, 2005)

CHAPITRE 1

I.5- Le Climat

Le climat du Liban est fonction de sa situation géographique et de sa géomorphologie : deux chaînes de montagnes qui s'étendent perpendiculairement à la direction de la circulation atmosphérique et qui forment le cœur du pays entraînant une variabilité climatique sur de petites distances. Ainsi, une coupe transversale de 50 km montre des variations entre un climat littoral subtropical auquel succèdent dans les basses montagnes un climat typiquement méditerranéen et un climat froid vers les hautes régions couvertes de neige durant une bonne partie de l'année, pour aboutir à une plaine en partie subdésertique, trop aride pour l'agriculture. Les variations zonales sont en faveur de la grande variabilité des écosystèmes et des paysages dans une superficie limitée de terre.

I.6-La température

La moyenne annuelle de température sur le littoral entre 19,5 °C et 21,5 °C ; Le mois le plus froid est Janvier (moyenne de température journalière tombant jusqu'à -4°C dans les montagnes et 7 °C sur la côte) la température diminue environ 3°C pour chaque 500m d'altitude, atteignant 15 °C à 1000m et 9 °C à 2000m. Les mois les plus chauds sont juillet et août (moyenne de température journalière augmente jusqu'à 28°C dans les montagnes et 33 °C sur la côte). La variation de température entre le jour et la nuit est douce sur la côte (6-8 °C), elle augmente dans la plaine de la Bekaa où elle peut atteindre 24 °C en été.

I.7- L'humidité

L'humidité relative présente une moyenne d'environ 70%. Les fluctuations sont importantes dans les montagnes et varient entre 70-75% en hiver à 50-60% en été, en Bekaa, les valeurs de l'humidité en hiver sont plutôt élevées (environ 80%) mais elles diminuent nettement en été pour atteindre la valeur moyenne de 48% au nord de la Bekaa.

I.8- Les vents

Les mesures relatives au vent sont très réduites puisqu'elles étaient effectuées en 9 stations, dont 6 situées sur le versant Ouest du Mont Liban et 3 dans la zone Intérieure. La hauteur moyenne de l'appareillage de mesure est d'environ 15m au-dessus du sol, sauf en deux stations où l'installation de l'appareillage est située à 2 m et 22 m du sol. Le nombre d'années de mesures en continu est de l'ordre de 10 ans, Le vent qui souffle sur le territoire libanais à 3 origines :

CHAPITRE 1

- Une origine maritime, apportant la pluie et soufflant durant 9 mois environ entre septembre et mars.
- Une origine continentale eurasiatique soufflant d'une part par la trouée de Homs et la vallée de L'Oronte durant la période d'hiver et soufflant d'autre part par la côte durant l'été. Dans le premier cas, son mélange avec les vents maritimes humides provoque la chute de neige en montagne et dans le second cas, est à l'origine des brouillards en été en montagne.
- Une origine désertique dénommée Khamsin. C'est un air sec et très chaud provenant d'Afrique.

A ces 3 origines, s'ajoute une composante locale qui correspond à l'air frais qui descend des montagnes durant les soirs d'été, La présence de la barrière montagneuse constituée par la chaîne du Mont Liban réduit les directions du vent à trois principales : Sud-Ouest, Ouest et parfois Sud, à partir de quelques mesures disponibles, il est possible d'apporter les observations suivantes :

-
- km pour les mois respectifs d'octobre et de mars. Cela correspond à des vitesses moyennes comprises entre 3,2 m/s et 5,2 m/s,
- dans la région des Cèdres, le minimum correspond à septembre avec 5 500 km et une vitesse moyenne de 2,1 m/s. Le maximum est enregistré en mars avec de 9100 km soit 3,4 m/s,
- dans la zone Intérieure, le minimum est compris entre octobre et novembre avec 7 500 km environ et une vitesse de 2.8 m/s le maximum se situe en mars avec 11 200km soit 4,2 m/s.

Les gisements moyens du vent sont ainsi relativement faibles et peu propices à des installations éoliennes.

I.9- Les précipitations et les évapotranspirations

Le Liban a une moyenne élevée de pluie 893mm par an, sa topographie provoque de grandes variations de précipitations en fonction des régions.

Ainsi, la moyenne annuelle de pluie sur le littoral varie entre 700-1000 mm et augmente vers la direction sud-nord. Le Mont Liban forme une barrière contre les mouvements de la pluie et les précipitations peuvent atteindre plus de 1400 mm par an (2000 mm à Bcharré) dont la majorité est sous forme de neige. Les chutes de pluie diminuent rapidement dans les versants EST de la chaîne du Mont Liban et atteint seulement 600mm. Les précipitations dans la plaine de la Bekaa varient entre 800 mm dans la Bekaa du sud (Karaoun), à moins de 200 mm à l'extrême nord-est de la plaine (Arsal, Qaà). Les précipitations dans les chaînes de l'Anti-Liban sont environ 600 mm, et s'élèvent jusqu'à plus de 1000 mm à Jabal Al-Cheikh (culminant à 2814).

De grandes variations saisonnières de précipitations sont signalées sur les différentes régions du territoire libanais principalement à Beyrouth et à la Bekaa. 90% de pluies tombent entre novembre et avril (20% en automne, 50% en hiver et 30% au printemps) et plusieurs régions reçoivent moins d'un millimètre durant les six mois restant.

Le volume de précipitations annuelles au Liban est estimé à 8600 m³ par an. 50% du volume total de précipitation est perdu par évapotranspiration. Le taux d'évapotranspiration maximal est atteint en été. Ce taux est maximal à la Bekaa en août (408 mm) où il est influencé par les vents secs et forts du sud-ouest.

Le débit fluvial moyen annuel au Liban a baissé de 246 millions de m³/ans en 1965 à environ 186 millions de m³/ans en 2005 (Shaaban, 2010). Au cours de même période, l'écoulement des eaux douces des sources naturelles a diminué de 104 millions de m³/ans à 49 millions de m³/ans. De même, la surface du lac principal du Liban, s'est réduite de 5,14 km² (1965-1990) à 4,35 km² (1990-2005), ce qui équivalait à une baisse de 15% (Shaaban, 2010).

CHAPITRE 1

I.10- Les eaux au Liban

Le Liban, après la Turquie, est l'un des châteaux d'eau de la région. En effet, le Liban est célèbre pour ses abondantes précipitations (9600 millions selon Karam and Karaa, 2000, et 8559 millions de m³ selon la FAO (2008), qui permettent, malgré un grand volume de 430 millions de m³ perdus par évapotranspiration, de grands écoulements en eau de surface dans 40 fleuves et d'innombrables sources qui parcourent le Liban, ainsi qu'en écoulements souterrains, que favorise la nature karstique des roches du pays qui joue un rôle capital dans la rétention des eaux de précipitations (tableau 2).

Tableau 2 : Ressources annuelles disponibles (en mm³) (MOEW ,2010)

<i>Source</i>	<i>mm³</i>
Précipitation	8600
Evapotranspiration	4500
Pertes	1400
Des rivières aux alentours	700
Eaux souterraines	700
Total des ressources renouvelables	700
Eaux de surface	2200
Eaux souterraines	500
Net ressources exploitables	2700

Les précipitations se produisent durant 80 à 90 jours par an, principalement entre octobre et avril. Environ 75% du volume total de l'écoulement superficiel ont lieu durant la période de 5 mois, qui s'étend de janvier à mai, 16% de juin à juillet et seulement 9% pour les cinq mois restants soit du mois d'août au mois de décembre (Coumair, 2005).

Environ 1 milliard de m³ de ce volume d'écoulement provient de plus de 2,000 sources, avec un débit moyen unitaire de 10 à 15 l/sec, en dehors de l'écoulement pérenne de 17 cours d'eau qui font partie du total des 40 cours d'eau principaux qui s'écoulent dans le pays. Avec l'écoulement des eaux souterraines vers la mer et les difficultés relatives à son contrôle, ajoutées aux conditions géologiques difficiles pour pouvoir emmagasiner l'eau dans des sites de barrages, les ressources en eaux gouvernables au Liban sont certainement beaucoup plus faibles que le chiffre global de 4,1 milliards de m³/an. Le chiffre le plus réaliste ne dépasserait pas les 2,2 milliards de m³ par an.

CHAPITRE 1

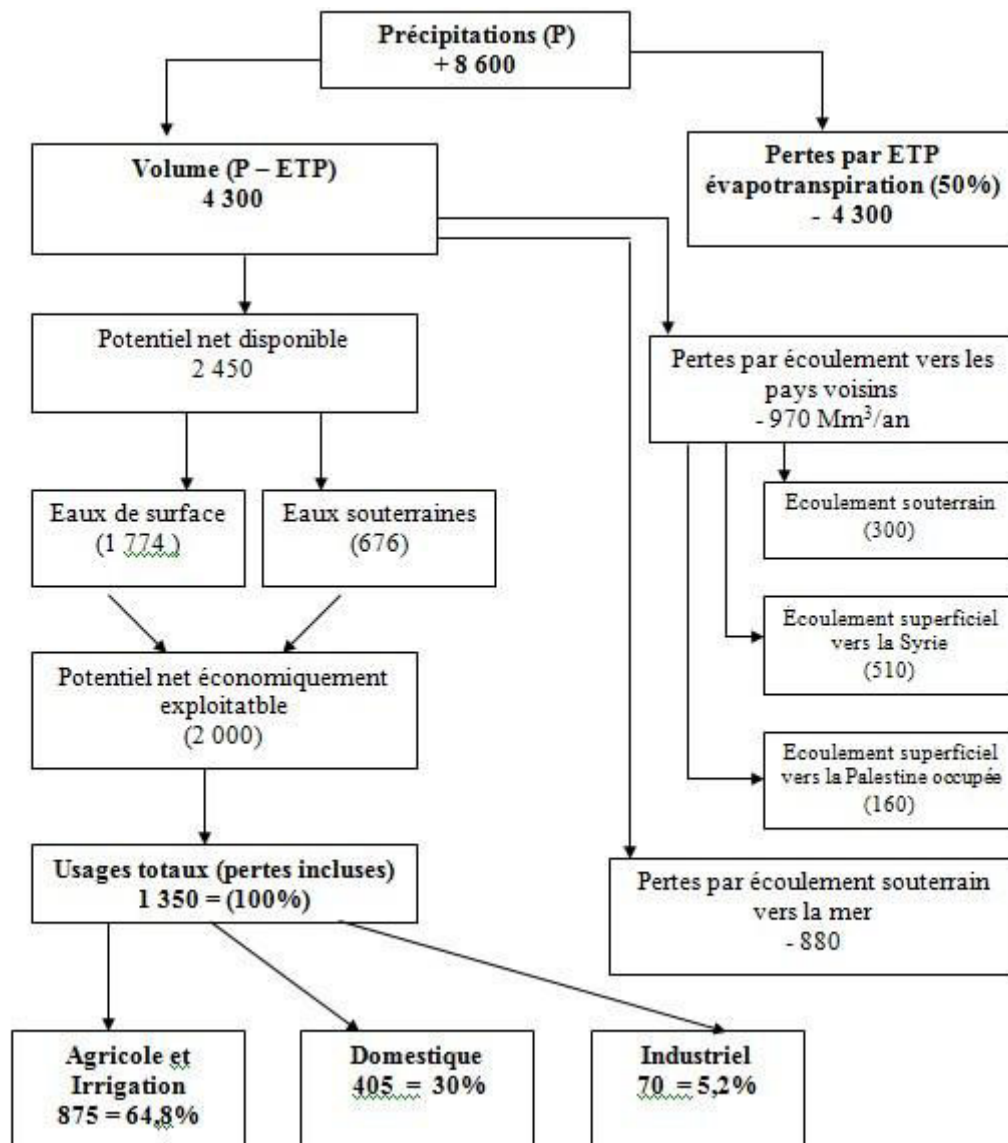


Figure 1 : Bilan des ressources et des usages de l'eau au Liban (Mm³/an) (Raad, 2005)

La figure 1 montre la grande différence entre le volume de l'eau renouvelable du pays, et le volume de l'eau exploitable, ainsi que l'inégalité dans la répartition tant au niveau du temps qu'au niveau de l'espace, ce qui montre que le développement d'infrastructures hydrauliques est nécessaire pour profiter du plus grand volume de l'eau exploitable et la distribution sur l'ensemble des régions du pays.

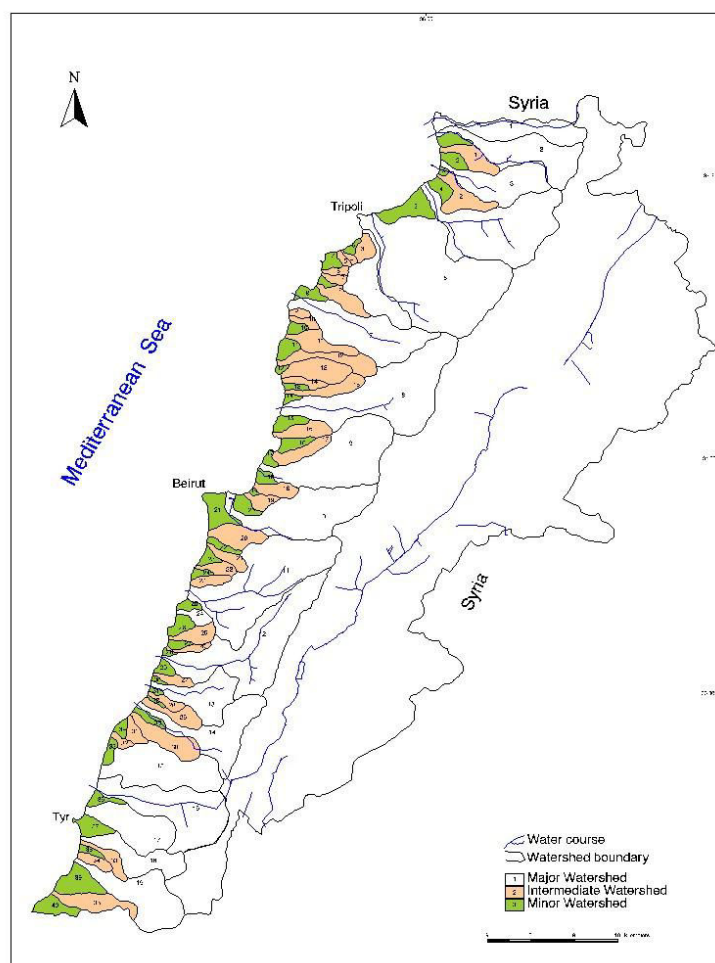
I.10.1- Les eaux de surface

Le réseau hydrographique est bien reparti sur tout le territoire rendant les eaux de surface disponibles dans tout le pays.

Les flux d'eau provenant de la pluie et de la neige sont d'environ 8600 millions m^3 /année dont 4000 millions sont transportés par environ 40 cours d'eau s'écoulant vers la mer ou les pays voisins (carte 3). Seules seize rivières sont pérennes. Parmi celles-ci, le Kebir forme la frontière Nord avec la Syrie (95 Mm^3), l'Oronte (370 Mm^3) s'écoule vers la Syrie et le Hasbani (140 Mm^3) vers Palestine. Le débit total des rivières du pays est estimé à environ 4,1 milliards de mètres cubes (y compris les eaux du Kebir, communes avec la Syrie). Dont 1,4 milliards de mètres cubes s'écoulent dans la vallée de la Bekaa. Le reste représente les nombreuses rivières qui s'étendent sur toute la côte occidentale entre le Kebir et le Litani. Les quatre rivières du pays qui sont le Litani, le Hasbani, l'Oronte et le Kebir représentent plus du tiers des ressources en eau totale du pays (Pouguet, 1995).

En fonction du régime pluviométrique, le débit des rivières augmente considérablement durant la saison de pluies et de fonte de neiges. A l'exception de la rivière El Assi (Oronte) qui atteint son débit maximal en juillet ($20,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) les autres fleuves présentent un débit maximal en avril (ex : le Litani a un débit maximal en avril de l'ordre de $30,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

Malgré leurs importances, les rivières au Liban sont actuellement en grand danger ; elles sont touchées par de fortes pollutions anthropiques. Ceci est dû au développement urbain, aux activités industrielles et agricoles dans la zone littorale (affectant les rivières provenant du Mont Liban et qui se jettent dans la mer), à l'activité agricole intensive et les industries qui s'y rattachent dans la Bekaa, à une absence de politique expérimentale et à l'inconscience de la population.



Carte 3 : Cartes des rivières principales (Abdallah, 2006)

I.10.2- Les eaux souterraines

Les eaux souterraines au Liban sont beaucoup moins étudiées et moins connues que les eaux de surface. La neige constitue toujours une source principale de la formation et de la recharge de ces eaux. En réalité, les massifs du Liban (Mont Liban et Anti-Liban) sont constitués essentiellement de roches calcaires qui engendrent des fissures et des fractures permettant l'absorption des eaux provenant des précipitations. Ces eaux s'infiltrant dans les couches calcaires et se heurtent à des couches rocheuses imperméables (marnes, argiles et basaltes). Ainsi, les nappes souterraines sont gorgées d'eau et des eaux de surface surgissent sous forme de rivières. D'après Ghannam *et al.* (1998) et Ayoub *et al.* (2000), les eaux souterraines au Liban peuvent avoir quatre destinations :

- 1- soit elles restent emmagasinées dans des cavités souterraines plus ou moins profondes et peuvent être exploitées via des puits artésiens.
- 2- soit elles apparaissent sous forme d'eau de surface en altitudes plus basses en formant des sources qui alimentent les rivières.
- 3- soit elles forment des sources sous-marines d'eau douce non loin de la côte
- 4- ou elles se perdent dans les couches très profondes du sol et peuvent réapparaître dans les pays voisins.

Malgré leur importance, les efforts effectués pour préserver les eaux du Liban ne sont pas à la hauteur. La préservation de ces eaux nécessite un intérêt majeur tant à l'échelle individuelle qu'à l'échelle nationale et gouvernementale. En outre, la géologie du pays favorise la formation des nappes souterraines (catafago et jaber, 2001) ce qui facilite l'infiltration des polluants vers ces nappes et vers les cours d'eau.

II : Caractéristiques du Litani

II.1- Historique du Litani

Les relevés d'hydrométrie intéressant ce bassin débutent en 1921 ; La première étude sur le Litani, a eu lieu entre 1929 et 1933, par une compagnie française dérivée de la Compagnie des Chemins de Fer. La mission fut confiée à l'ingénieur français M. Vladimir Yordanov et à l'ingénieur libanais M Ibrahim Abd-el-Al connu plus tard sous l'appellation de «père du Litani» (Hajjar, 1997). Cependant, c'est en 1945 que M. Abed-El-Al a commencé à étudier la possibilité d'un aménagement rationnel d'ensemble du fleuve. Directeur général des affaires hydrauliques et électriques du Liban, ce fut le véritable pionnier du Litani, et son ouvrage « l'étude de l'hydrologie du Litani » paru en 1948, propose déjà un barrage dans la région du Qaraoun et une utilisation mixte des eaux : énergie électrique et irrigation (Hajjar, 1997).

Un plan de développement d'ensemble des ressources hydraulique du Liban a été publié en 1950, par M.Maurice Gemayel, grâce à la collaboration de l'ingénieur Albert Naccache. Peu de temps après, une mission de M.henri Olivier ingénieur en chef à Electricité De France (EDF), conduit à un rapport sur les possibilités d'aménagement hydro-électrique du Litani publié en 1953.

Une seconde mission du « Bureau of Réclamation » permet d'aboutir, en juin 1954, à un dossier très complet d'avant- projet sommaire d'aménagement du bassin. Différentes variantes sont étudiées et proposées. Les études du développement des principaux fleuves du Liban, dont notamment, le Litani. Les résultats positifs ont amené à la création de l'Office National du Litani (ONL) par la loi du 14/8/1954 modifiée par la loi du 30/12/1955 (Amassian, 1980). Avec la création en août 1954 de l'Office National du Litani, débute le période des réalisations.

Les études d'exécution et la direction des travaux sont confiées, à la suite d'un concours, en 1955, au «groupe français du Litani» (Min plan/IRFED, 1962b), associations de trois bureaux d'étude Francis Spécialisez. La «variante sud» c'est-à-dire le projet actuel, est définitivement adoptée début 1957 et rapidement mise en chantier. Néanmoins, en août 1959, à l'un des fronts d'attaque de la galerie d'Awali, un accident grave se produit : une irruption d'eau et de sable remblaie complètement les trois kilomètres de tunnel déjà percés à l'attaque amont de Jezzine. Cette catastrophe, révélant une structure géologique très défavorable pour la traverse de la chaîne du Liban, amène les autorités responsables à arrêter le chantier jusqu'à ce qu'une étude

CHAPITRE 1

approfondie des méthodes d'exécution permette de juger les conditions de prix et de délai dans
lesquelles l'aménagement pourrait être réalisé.

CHAPITRE 1

L'office national du Litani fait alors appel à «Electricité De France» qui, après une étude préliminaire (Décembre 1960), l'aménagement reste convenable et accepte la responsabilité de diriger les travaux.

Une mission d'ingénieurs du service de l'équipement d'Electricité De France vient prendre sa fonction à Beyrouth en mai 1961. L'aménagement de la chute de Markabi, dont le génie civil était alors fort avancé, peut être terminé rapidement et alimenté par une première phase, très réduite, du barrage de Qaraoun, l'usine de Markabi (Abed-El-Al) est mise en service en février 1962.

La barrage de Qaraoun, réalisée par étapes successives, a permis de disposer, pour l'hiver 1962 – 1963, d'une capacité de retenue 52 millions de m³, avec un plan d'eau de cote (838,00) ; il atteindra son état définitif à la fin de 1965, permettant une retenue de 220 millions de m³ et un plan d'eau de cote (858,00).

L'aménagement de la chute d'Awali sera sauf imprévu, s'achève au début de 1965. Il est possible que les travaux préparatoires de la troisième et dernière chutes utilisant les eaux du Litani, celle de Joun soient entrepris en 1964.

L'ONL a repris, depuis 1991, la continuation des études et des travaux de mise en exécution de son schéma directeur d'aménagement hydro-agricole.

II.2- L'Office National du Litani (ONL)

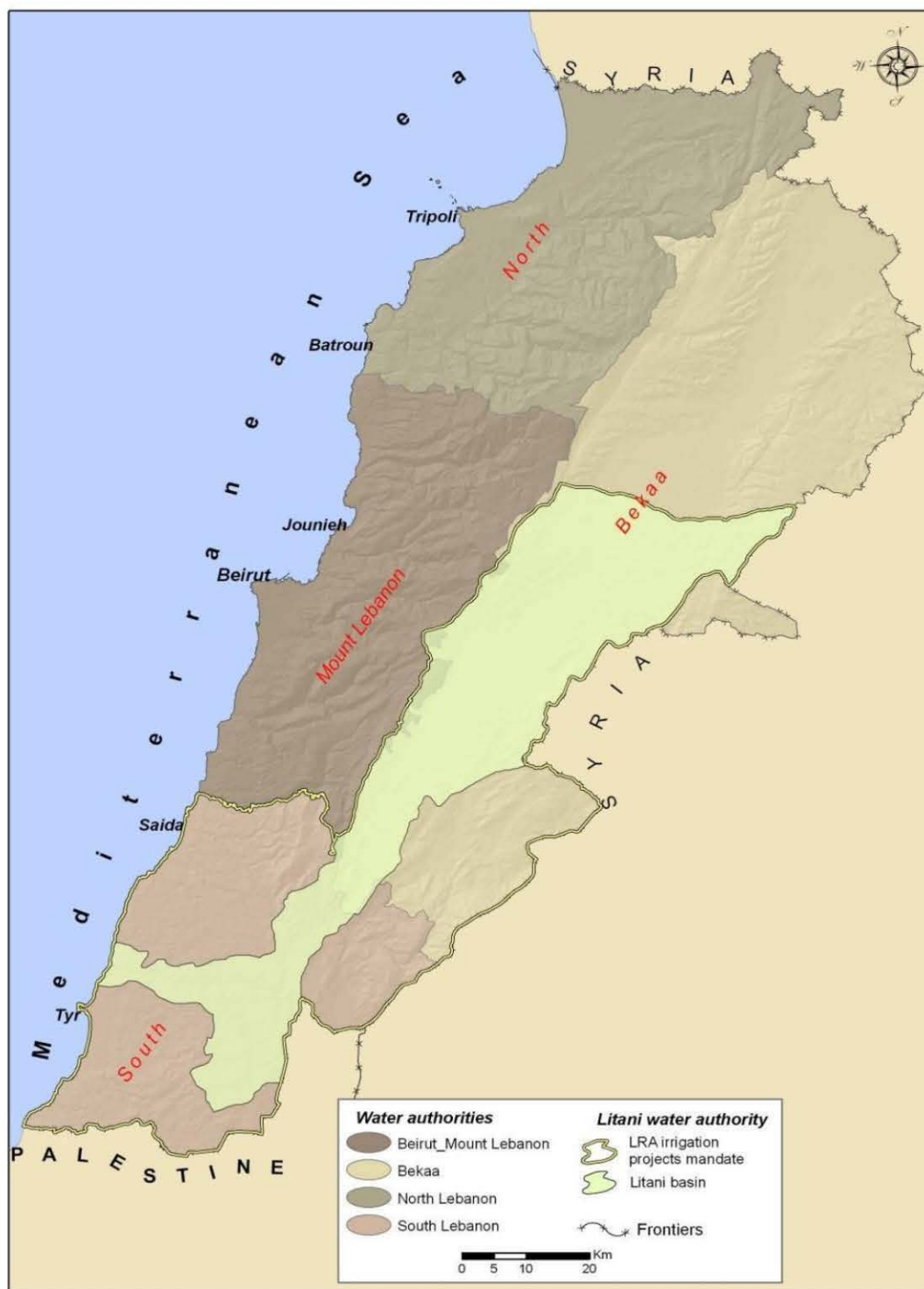
L'Office National du Litani (ONL) a été créé en 1954 (loi du 04/08/1954) et lui a été confiée la mission d'assurer la gestion du bassin du fleuve Litani. En particulier, l'ONL (carte 4) est présent dans toutes les régions libanaises et il se charge de :

1. Planifier et exploiter l'eau potable, l'eau d'irrigation et les systèmes hydroélectriques associés au fleuve Litani.
2. Mesurer les débits de surface tout au long du pays.
3. Etablir et exploiter les centrales hydroélectriques sur le fleuve Litani.

CHAPITRE 1

En 1962, l'ONL a été chargé de développer et d'exploiter tous les systèmes d'eau connectés aux fleuves Litani et al-Awali dans la région du Liban entre la route menant de Beyrouth à Damas et ses frontières internationales dans le sud. L'article 7 de la loi 221 a mentionné que les plans d'irrigation relatifs au fleuve Litani resteraient sous le contrôle de l'ONL. Cet office fonctionne comme il l'a toujours fait durant les 30 dernières années. Ses opérations se concentrent dans l'établissement des eaux du Liban-sud, mais aucun changement perceptible n'a été jusqu'à présent enregistré dans les opérations de l'ONL ou celles des établissements récemment mis en place.

CHAPITRE 1



Carte 4 : Autorité l'eau au Liban et office ONL (SPI-water, 2007)

II.3- Généralités du Litani

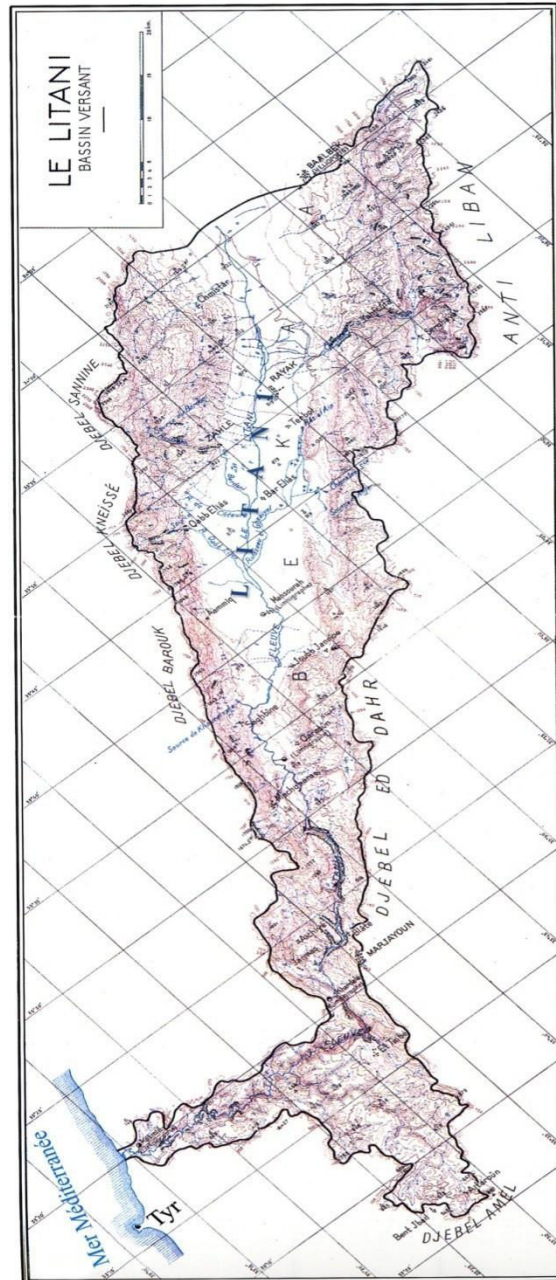
Le Litani, le plus important des fleuves du Liban et dont la majeure partie du cours est située dans le Békaa la grande vallée du pays entre la chaîne du Liban et celle de l'anti Liban, il représente une richesse hydraulique et il a été question de le mettre en valeur depuis longtemps. Son régime pluvio-nival, directement déterminé par une saison pluviale et une saison sèche, fait apparaître des variations importantes du débit. En moyenne, 300 millions m^3 par année se dirigent vers le barrage de Qaraoun entre novembre et Avril, alors que le reste de l'année, période pendant laquelle l'irrigation représente une importance dans l'agriculture ne voit s'écouler que 100 millions m^3 (Amery, 1993).

Dans le projet en cours de réalisation, cette retenue est constituée par un grand barrage situé un peu en aval des villages de Qaraoun et l'Aïtanite, en étape finale, 220 millions de m^3 pourront être accumulées, le plan d'eau variant entre les altitudes de 858 m et 829 m au cours de l'utilisation. Sachant que le lac artificiel de la côte méditerranéenne, et bien que l'irrigation reste l'objectif prioritaire, l'intérêt de l'équipement de chutes hydroélectriques entre les divers niveaux d'utilisation agricole de l'eau devient évident.

En conclusion les eaux du Litani, régularisées dans la retenue de Qaraoun, seront utilisées :

- à la production d'énergie électrique dans les usines d'Abed-el-al (Markabi), d'Awali et de Joun, capables d'une puissance totale de 160000kw, avec une productivité annuelle d'environ 600 Gwh.
- à l'irrigation du Liban sud, elles pourront être réparties sur 30 – 40000 ha nouveaux, soit en complément dans la Békaa, soit sur le versant méditerranéen, des niveaux pouvant varier entre les côtes (600,00) et (0,00) m.

Avec une longueur de 170 km, un bassin versant d'une surface de 2168 km^2 faisant 20% de la surface du Litani (figure 2) et un débit annuel de 793 Mm^3 (Hajjar, 1997), le Litani est le plus long et le plus grand fleuve au Liban. Il prend sa source Al- Oulleik dans le village de Horsh-Barada dans la plaine de la Békaa 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 mer méditerranéenne 7 km au nord de Tyr (Liban sud).



Carte du Bassin Versant du Litani

Figure 2 : Bassin versant du Litani (Abd El-Al, 1948)

II.3.1- Géographie du Litani

De la superficie totale du pays qui est de 10452 km², le bassin du Litani occupe une superficie d'environ 2168 km² (tableau 3).

Il est situé entre les parallèles 33° 5' et 34° 5' de latitude Nord et les méridiens 35° 15' et 36° 25' E de longitude Est d'orientation générale NE-SW. Il est limité par une ligne de hauteur que jalonnent les crêtes périphériques:

2 628 m	du Jebel-Sannine
2 091 m	du Jebel-Kneïseh
1 980 m à l'Ouest	de l'Anti-Liban
943 m à l'Est	du Jebel-Aamel

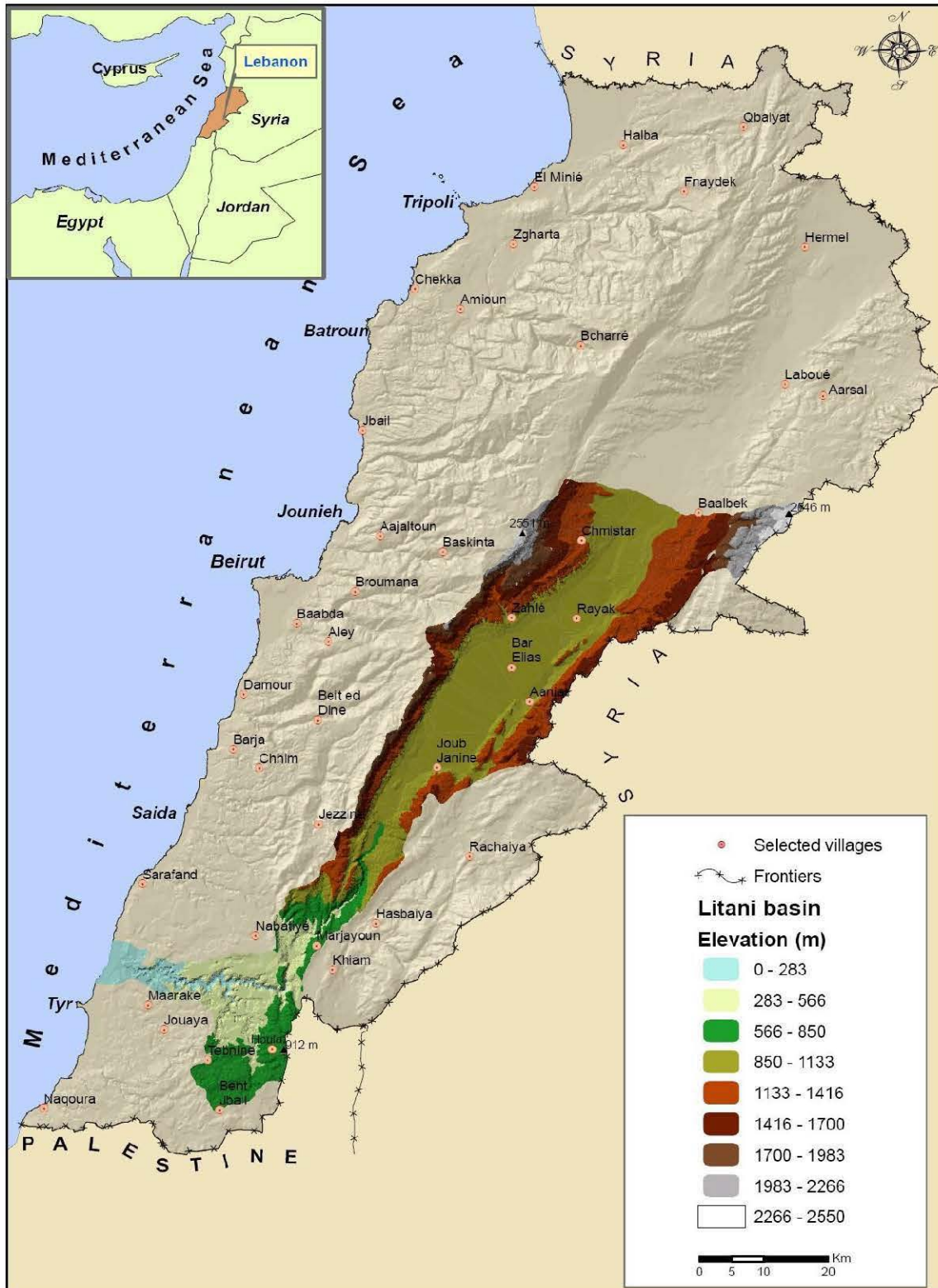
Table 3 : Litani. Superficie du bassin selon la courbe hypsométrique (Abd-el-Al, 1948)

<i>Altitude (m)</i>	<i>Superficies (km²)</i>	<i>%</i>
0 – 800	433,16	19,98
800 – 1 500	1 334	61,55
1 500 – 2 000	279,02	12,87
2 000 – 2 628	121,4	5,60
Total	2 168	100

Le bassin versant, composé de la région de la Békaa comprise entre les altitudes 700 et 900 m et les chaînes de montagnes Ouest et Est comprises entre les côtes 1000 et 2000 m, se rétrécit à l'endroit du barrage de Qaraoun (carte 5).

La partie intermédiaire se rétrécit dans la vallée de Khardali, à l'amont du grand coude que le fleuve dessine vers la mer, Qasmieh près de l'embouchure, au voisinage du mémorial du Prophète « Qassem » qui donne le nom au fleuve du Litani avant l'embouchure (figure 3).

CHAPITRE 1



Carte 5 : Bassin versant du Litani dans le Liban (SPI-water, 2007)

CHAPITRE 1

Table 4 : Débit moyen du bassin versant tout au long de son parcours Litani (Abd-el-Al, 1948 ; De Vaumas, 1954)

<i>Station Hydrométrique</i>	<i>Altitude (m)</i>	<i>Bassin versant (km²)</i>	<i>Nombre d'années de mesure</i>	<i>Débit moyen (m³/s)</i>
Mansourah	862	1 323,15	15	6,912
Qaraoun	811	1 544,60	8	15,230
Khardali	240	1 822,45	8	23,212
Qasmieh (embouchure)	0	2 186	8	25,212

II.3.2- Sources du Litani

La rivière Litani, provient de plusieurs sources, la source principale étant appelée Oulaik située à dix kilomètres à l'ouest de la ville de Baalbek, à une altitude de mille mètres (ONL, 2010) (carte 5).

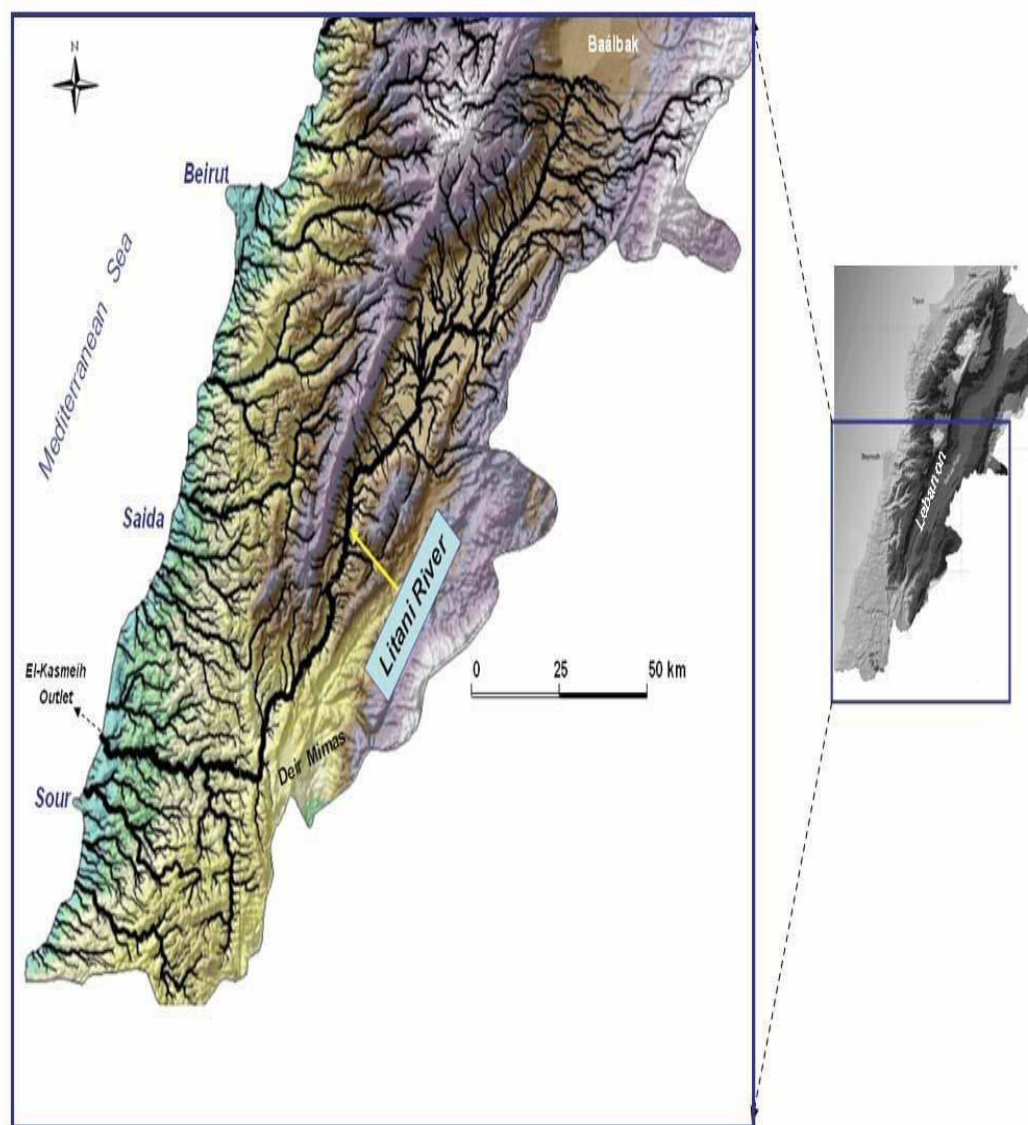


Figure 3 : Figure de l'emplacement du bassin du Litani (Francis, 2011)

II.3.3- Les Principaux Affluents

La rivière Litani des 16 affluents proviennent de deux rives droite et gauche de la vallée de la Békaa. Tous ces affluents se trouvent à une distance de dix kilomètres de la rivière Litani (tableau 4).

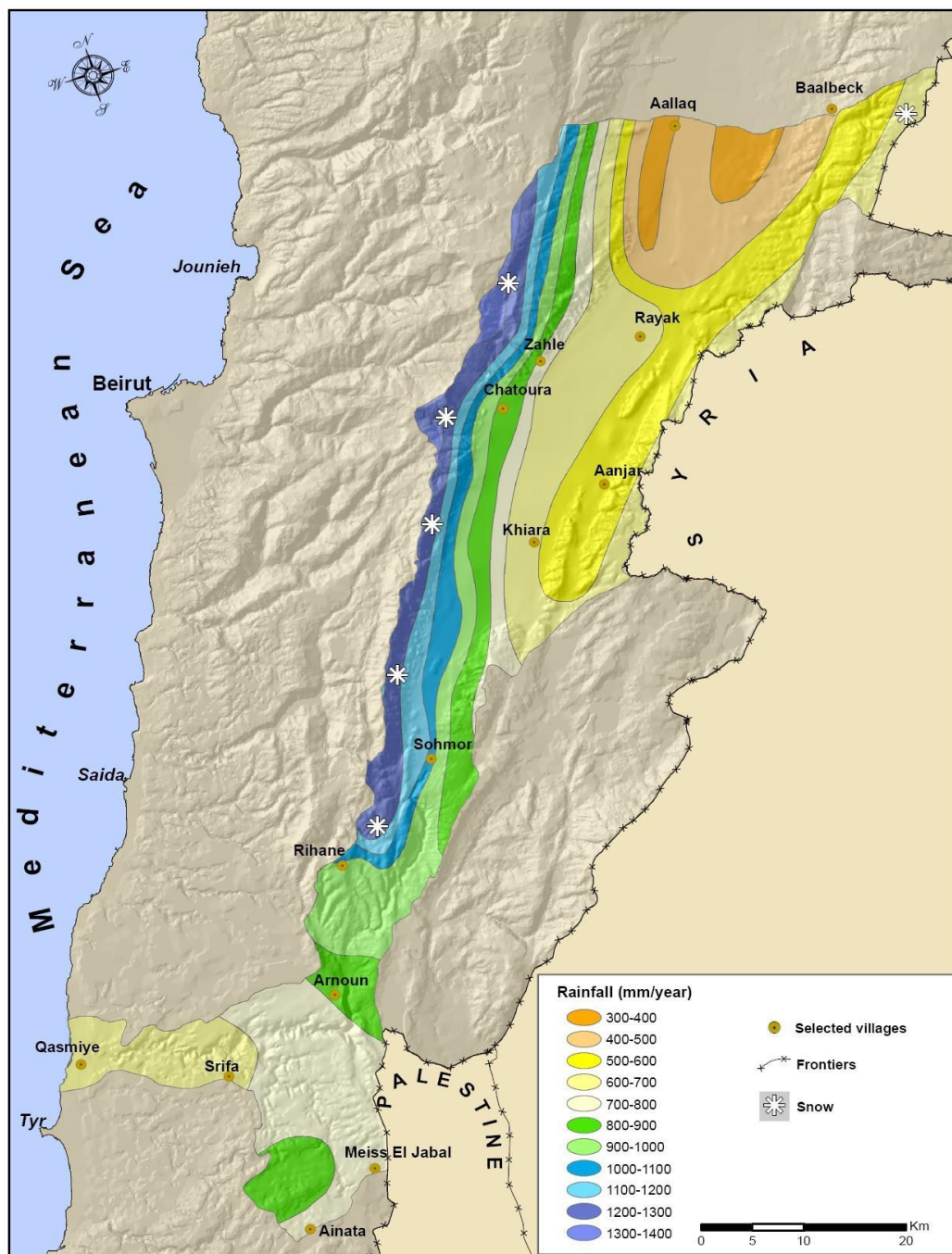
Lorsque les affluents de la Békaa se retrouvent dans la section inférieure de la rivière du Litani, ils tombent d'une hauteur de 800 mètres au niveau de la mer méditerranée en traversant une distance de 100 km.

Pendant son parcours, la rivière dévie vers l'ouest au pont du Khardali vers Deir Mimess (altitude : 235 mètres) pour finir dans la mer méditerranée à une distance de huit kilomètres au nord de la ville de Tyr (ONL, 2012).

II.3.4- Climat, température et la précipitation du bassin versant du Litani

Le climat du bassin versant est influencé par la mer Méditerranée, humide pendant la saison humide et semi-aride pendant la saison sèche avec un printemps et automne courts et doux. La saison humide coïncide avec la période d'hiver, où les perturbations de pression atmosphériques provenant du Sud d'Europe y causent l'averse à la côte. La saison sèche coïncide avec la période d'été. Un climat méditerranéen à la côte, semi-aride dans la vallée Békaa et un climat méditerranéen continental typique dans le Gamme du nord de montagnes de l'Anti-Liban. Un climat subtropical caractérise la partie côtière du sud du bassin.

La valeur pluviométrique moyenne annuelle varie de 200 mm (région de Hermel) à plus de 800mm dans le Békaa et le sud .les vents dominants au Liban sont des vents d'ouest(carte 6). L'humidité varie entre 35 et 75% dans (LRB). La moyenne de la précipitation est de 800 mm depuis 10 ans (ONL, 2012).



Carte 6 : Carte pluviométrique du LRB (Plassard, 1971)

CHAPITRE 1

La température annuelle varie largement dans le bassin versant du Litani selon la zone d'éco climatique en question. Dans les parties nord et sud, cette variation est autour de 17°C et augmente dans la partie centrale jusqu'à 22°C.

II.4- Contexte Socio-économique

Le bassin Litani comprend 263 villages qui font partie de 12 départements (tableau 5). La croissance urbaine rapide est un des facteurs majeurs affectant des conditions de vie et l'environnement dans le bassin du Litani. Le tableau 6 montre la croissance démographique dans le bassin. Cette augmentation obligera la construction d'immeubles dans des zones susceptibles aux mouvements sans tenir en compte l'effet catastrophique sur l'environnement.

CHAPITRE 1

Table 5 : Distribution des villages dans le bassin versant du Litani (LRB) correspondants en départements (cazas) et en Départements
(ONL, 2010 ; ACS, 1997)

<i>Département</i>	<i>Caza</i>	<i>Surface en (km2)</i>	<i>Nombre de villages</i>
Al Békaa	Baalbeck	614	44
	Rachaiya	57	1
	West Békaa	422	40
	Zahleh	451	62
Al Nabatiyé	Bent Jbeil	89	14
	Hasbaya	16	2
	Marjayoun	178	33
	Nabatiye	86	14
Mount Lebanon	Baabda	11	1
	Jezzine	77	22
South Lebanon	Saida	29	8
	Sour	58	22

Table 6 : Croissance de la population dans le bassin versant du Litani (LRB)
(ONL, 2010)

<i>Années</i>	<i>1994</i>	<i>2000</i>	<i>2005</i>	<i>2010</i>	<i>2015</i>	<i>2020</i>
Population	276000	303000	338000	376000	420000	470000

II.5- La géologie du bassin versant du Litani

La géologie du bassin du Litani est bien étudiée par Dubertret (1953, 1955, 1966), Beydoun (1972, 1977, 1988), Sabbag (1966) et Hakim (1985).

La séquence stratigraphique affleurant dans le bassin de Litani expose les formations rocheuses du Jurassique moyen au Quaternaire (figure 4). L'étude des cartes géologiques (1:50,000 Dubertret, 1945) (carte 7) révèle quinze unités rocheuses interrompues par quelques intrusions basaltiques.

Elles comprennent les sédiments du Mésozoïque (Jurassique et Les roches du Crétacé) et du Cénozoïque et éruptives (basaltes).

Les roches Jurassiques représentent environ 8% du bassin du Litani et sont subdivisées en Moyenne et Haute Jurassique. Les roches du Crétacé constituent le corps de roche majeur dans la région, qui occupe 846 km², soit 40,5%, de la formation Cénomaniennne qui constitue 29% du bassin.

Les roches tertiaires (Paléogène et Néogène) occupent une superficie de 642 km², soit environ 31% de la surface totale. On les trouve principalement le long de la vallée de la Békaa, au sud, et sur le littoral, près des embouchures de rivières. Les dépôts quaternaires occupent une superficie d'environ 433 km², autour de 21%. Ils sont situés principalement dans la plaine de la Békaa, composés d'alluvions et de colluvions, avec diverses fractions de type du sol.

CHAPITRE 1

D'après Khair (1993), la plupart des roches du jurassique, du cénomanien et de l'éocène sont constituées par du calcaire et du calcaire dolomitique. Des affleurements rocheux de cénomanien, constitués principalement du marne crayeux apparaissent par endroits. les formations quaternaires sont limitées et constituées principalement par des dépôts alluviaux d'argile, de la vase du sable et du gravier. Les pentes du mont Liban et l'anti-Liban se composent des roches calcaires karstiques du crétacé. Les plaines sont constituées par conglomérats de l'éocène et néogène et néogène-quaternaire, formant des alluvions et des colluvions. La formation d'éocène est profonde et a des taux Karstiques relativement inférieurs que les formations calcaires.

Le Liban constitue une partie géologique instable dans la région de la Moyen-Orient, qui est affectée par les mouvements tectoniques.

Trois unités physiographiques comportent son terrain et qui s'étendent dans la direction de NNE- SSW. Elles forment deux blocs, ayant pour résultat les gammes de montagne plissées et séparées par une dépression structurelle qui est la plaine de la Békaa.

Les deux chaines de montagne sont: la chaine de montagne du Liban Ouest qui est divisée par la faille de Yammouneh, et l'Anti-Liban à l'est, où ces deux sont séparés par la plaine de la Békaa. Les plus anciennes unités des roches exposées appartiennent à l'époque jurassique moyenne, révèlent la sédimentation dans un milieu marin jusqu'à l'éocène moyen avec des roches carbonatées.

Cette formation est séparée par les sables et les roches clastiques continentaux à la base du crétacé plus de la volcanique intercalée jusqu'au pliocène. La ligne de partage d'eau de Litani se trouve tout au long de la direction de NNE-SSW de la Békaa et puis traverse le plateau de Nabatieh vers la côte dans le sud.

Etant le Litani, la plus grande rivière au Liban de 170 km de long, il représente une importante hydrologie comme une activité humaine, agricole, industrielle et économique qui se concentre aux ces deux bords.

II.5.1- Stratigraphie

La séquence stratigraphique dans la région méditerranéenne est typique pour le Liban, en montrant la formation des roches d'époque jurassique moyenne. Les roches carbonatées sont les plus dominantes. Elles ont le caractère lithologique différent et couvrent environ 80% de la surface. En outre, les roches sableuses, argileuses, les marnes et les roches volcaniques ont apparu. Ainsi, la ligne de partage de Litani expose quinze formations de roches interrompues par quelques roches basaltiques, qui appartiennent souvent à l'âge pliocène.

La superposition de formations rocheuses est contrôlée par plusieurs structures ; notamment l'effet des soulèvements tectoniques qui ont résulté du régime d'effort de la faille de Yammouneh qui forme une partie de la mer morte. La description de ces formations a été obtenue par Dubertert (1950,1953, 1955, et 1966), de Ponikarov (1967), de Beydoun (1972, 1977, et 1988), de Shaban, 2003 et Awad (2005) (figure 4). Ces formations de roche dans la ligne de partage de rivière de Litani peuvent être décrites (de l'ordre croissant de la plus ancienne jusqu'à la plus récente) comme suit :

a- Le Jurassique

Le Jurassique est visible dans les régions hautes du Liban et aussi dans les gorges entaillées par les rivières. Une description rapide du Jurassique observée sur le versant occidental de l'Hermon, de la base au sommet :

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

CHAPITRE 1

- Lusitanien : marnes argileuses passant à du calcaire blanc, 70 m :
 - a) Marne argileuse grise avec concrétions d'hématite (30 m)
 - b) Calcaire blanc, en bancs de 20 – 25 cm.
- Kimméridgien – Tectonique - Portlandien : Calcaire dur, récifal (55 m) :
 - a) Calcaire massif, récifal (15 m)
 - b) Calcaire brun, marneux, parfois oolithiques (40 m) Le Jurassique se termine par une régression généralisée.

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

b. Le Crétacé

Crétacé inférieur : La série crétacée commence par des dépôts terrigènes qui englobent une barre calcaire d'épaisseur relativement constante. Le Néocomien C₁ (50 à 250 m) il passe rapidement à des dépôts plus profonds argilo-gréseux alternant avec des bancs de calcaires divers qui constituent l'Aptien C₂ (150 à 250 m). Cet étage est sujet à de rapides changements latéraux de faciès, mais partout se reconnaît, en son milieu par un puissant banc calcaire gris clair, appelé Muraille ou falaise de Blanche séparant l'Aptien inférieur de l'Aptien supérieur. Le Néocomien est dénommé « grès de base ». Les faciès lithologiques de l'Aptien indiquent une sédimentation peu profonde.

Crétacé supérieur : il est formé des calcaires, marno-calcaires du Cénomaniens-turonien et des marnes du Sénonien. Le Cénomaniens et le Turonien, affleurant sur 2200 km² dans l'Anti-Liban avec une épaisseur moyenne de 900 m, témoignent d'une invasion marine générale.

Dans l'Anti-Liban, le passage entre Cénomaniens et Turonien est marqué par des bancs marno-calcaires à Ammonites globuleuses caractéristiques formant la base du Turonien (Dubertret, 1953).

c. L'Eocène

Dans la Békaa, l'Eocène inférieur est de faciès marno-calcaire à crayeux comme le sénonien. Il est constitué presque uniquement par des calcaires.

L'Eocène moyen et supérieur de calcaire et franchement l'émersion qui marque le début d'une crise orogénique à la fin de l'Eocène.

Etant donné la monotonie et la ressemblance des faciès entre le toit du Sénonien et la base de l'Eocène, les deux terrains sont identifiés seulement grâce à l'étude de la microfaune. Par contre, à la fin de l'Eocène, une crise orogénique a eu lieu et une discordance assez importante le sépare du Néogène.

d. Le Néogène

Le Néogène de la plaine de la Békaa est continental. En effet, après l'exondation totale de la plaine à la fin de l'Eocène et à l'Oligocène, les grandes pluies attaquant les deux jeunes massifs (Monts Liban et Anti-Liban) ont été à l'origine des torrents qui, créant un réseau hydrographique jeune, ont raviné les pentes en entraînant des masses d'alluvions vers les points bas du continent. Le Néogène continental et lacustre avec fins lits de lignite atteignait de grandes épaisseurs, de l'ordre de 900 m.

- **Le Miocène**

- Burdigalien (m_1 , 100 m): continental, dépôt lacustre de calcaire friable, de marnes, avec des marnes silteuses.
- Vindobanien (mcg, 350 m): calcaire conglomératique épais et calcaire clastique.

- **Le Pliocène**

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

CHAPITRE 1

- **L e Quaternaire**

La plaine de la Békaa semble être le résultat de l'alluvionnement quaternaire. L'épaisseur de ses dépôts reste imprécise (Dubertret, 1953). L'alluvionnement a atteint la ligne des collines éocènes du côté de l'Anti-Liban et l'a même dépassée dans la région d'Anjar. On relie au Quaternaire la formation des sols de la Békaa ainsi que d'importants cônes de déjections traînées d'éboulis, localisés en contrebas des calcaires cénomaniens.

CHAPITRE 1

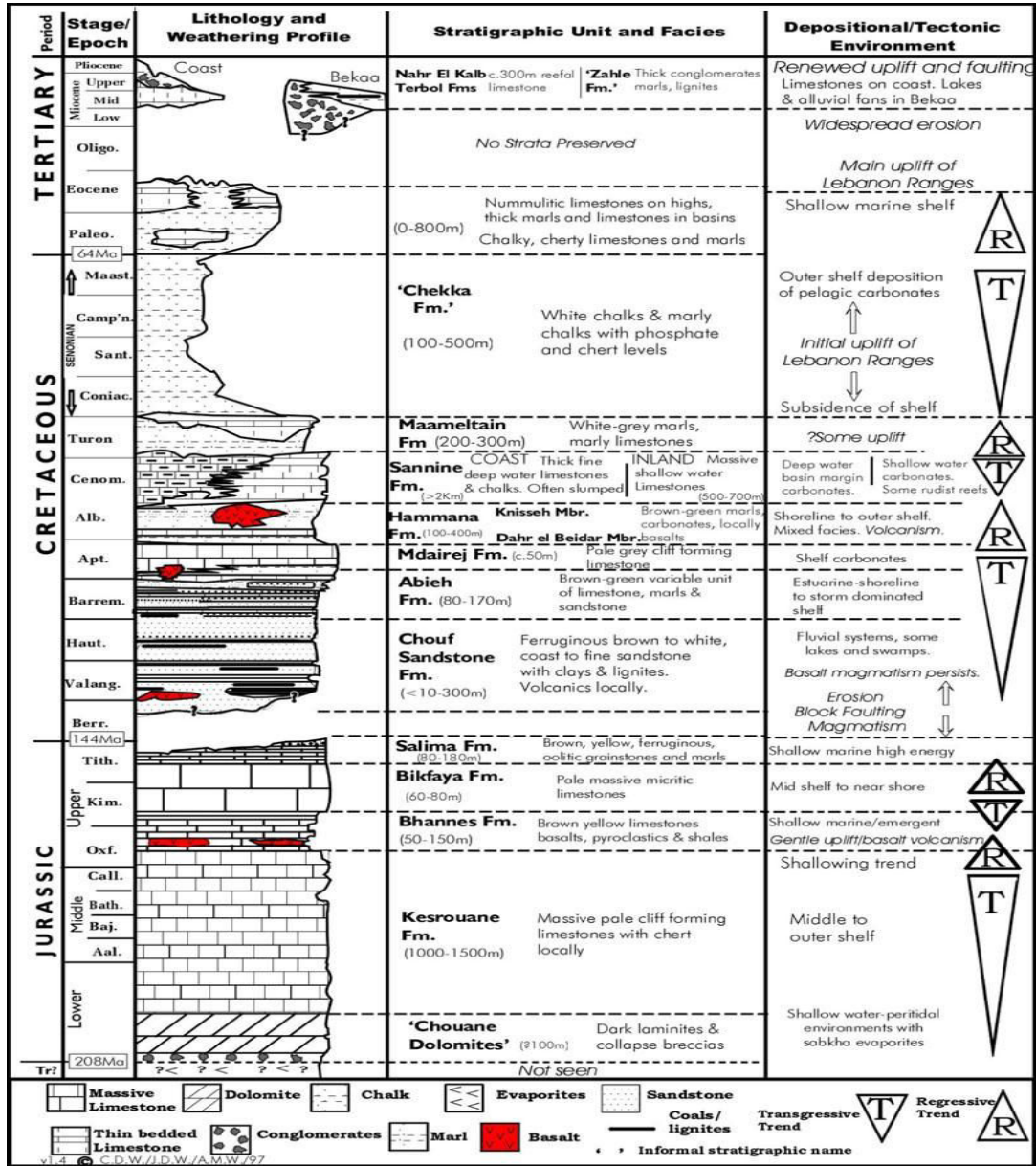
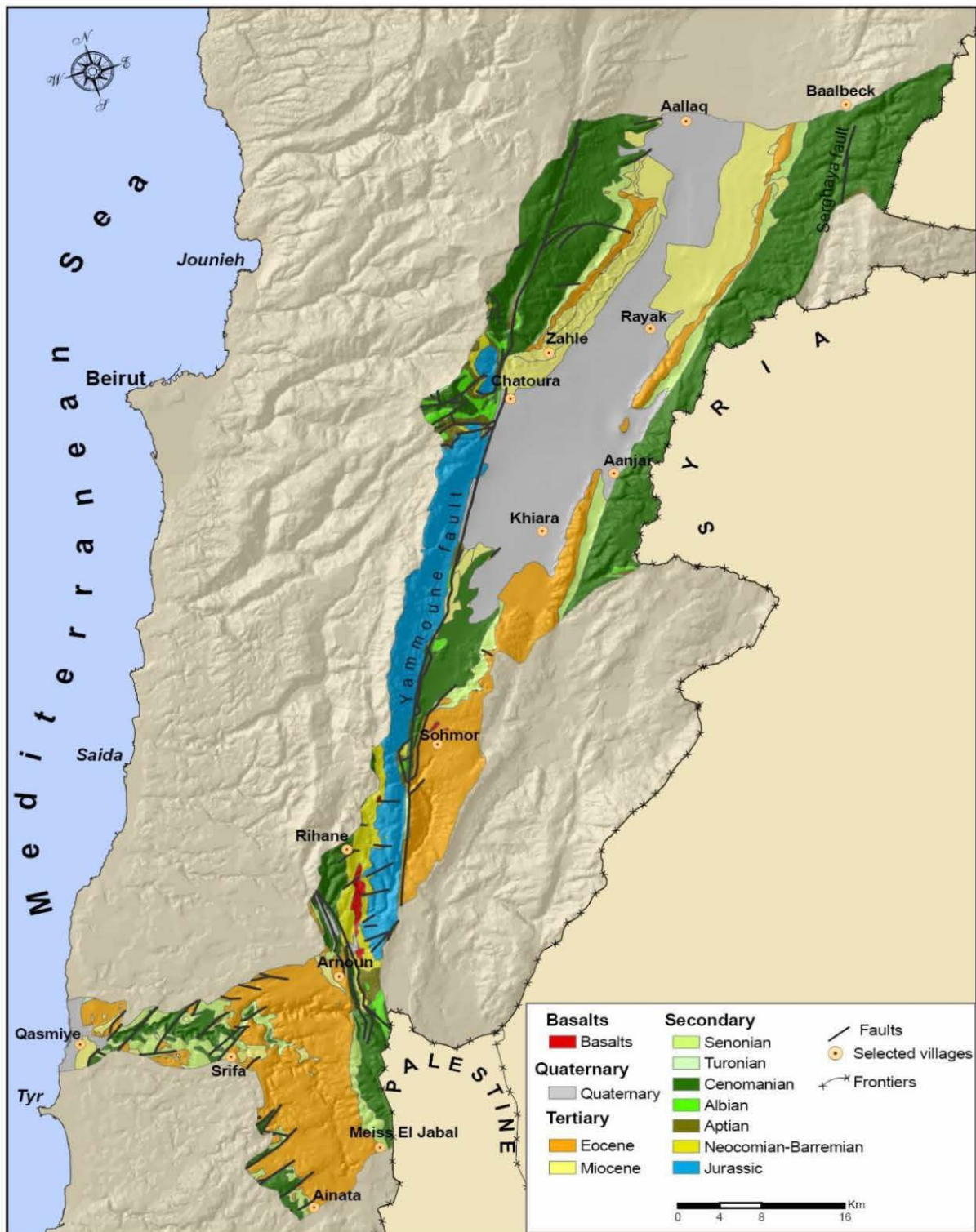


Figure 4 : Log stratigraphique de la rivière du Litani (Dubertret 1966 ; Beydoun 1977)



Carte 7 : Carte géologique du bassin versant du Litani (SPI-water, 2007 ; Dubertret, 1955)

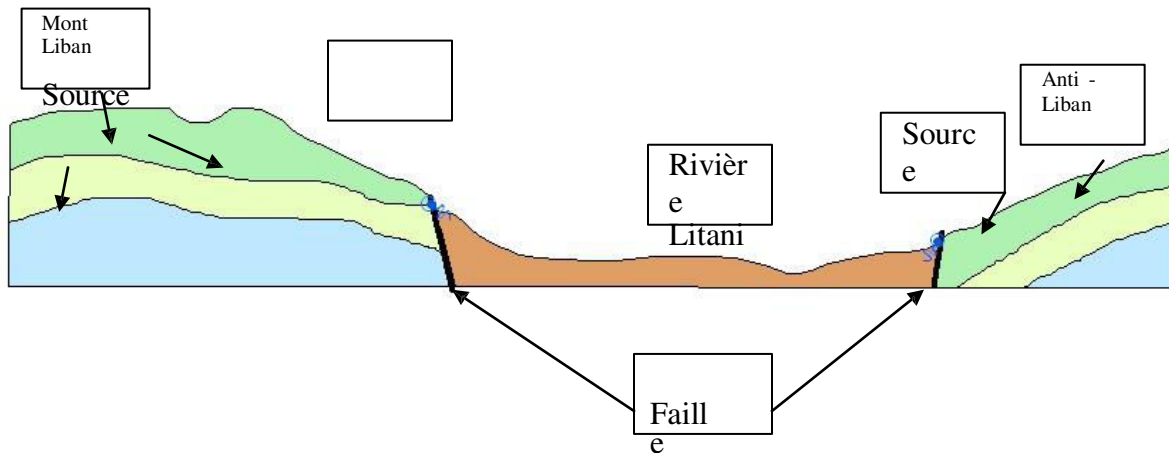


Figure 5 : description schématique de la construction des sources dans le Litani (ONL, 2012)

II.6- Hydrologie de Litani

Depuis les années 50 les études hydrologiques existent. La plupart des études hydrologiques des 15 différentes rivières du Liban sont dédiées à la rivière de Litani comme elle est la plus grande rivière au Liban et occupe une longue distance dans la plaine de la Békaa aussi bien que dans les régions côtières, joint ainsi un grand nombre de villages et de villes (carte 8). Cependant, les études ont abordé le grand problème de la pollution. Ceci est dû au manque des politiques gouvernementales et du contrôle approprié (Annexe 2).

En ce qui concerne l'ampleur régionale du bassin fluvial de Litani, les sources d'eau sont abondantes et ont différentes caractéristiques hydrologiques. Le bassin versant du Litani comprend plusieurs unités de roche du Jurassique (J6) et Cénomaniens (C4) qui constituent des aquifères majeurs concernant des bonnes quantités d'eau souterraine (carte 9).

Les anciens aquifères (J6 et C4) sont fortement karstiques, fissurés et forment du calcaire et du calcaire dolomitique, avec des intercalations de calcaire marneux. La nappe phréatique dans ces aquifères des hautes régions de montagne s'étend autour de 300 à 350 m sous le niveau du sol, avec un rendement permanent d'eau excédant 30 l/s (PNUD, 1970).

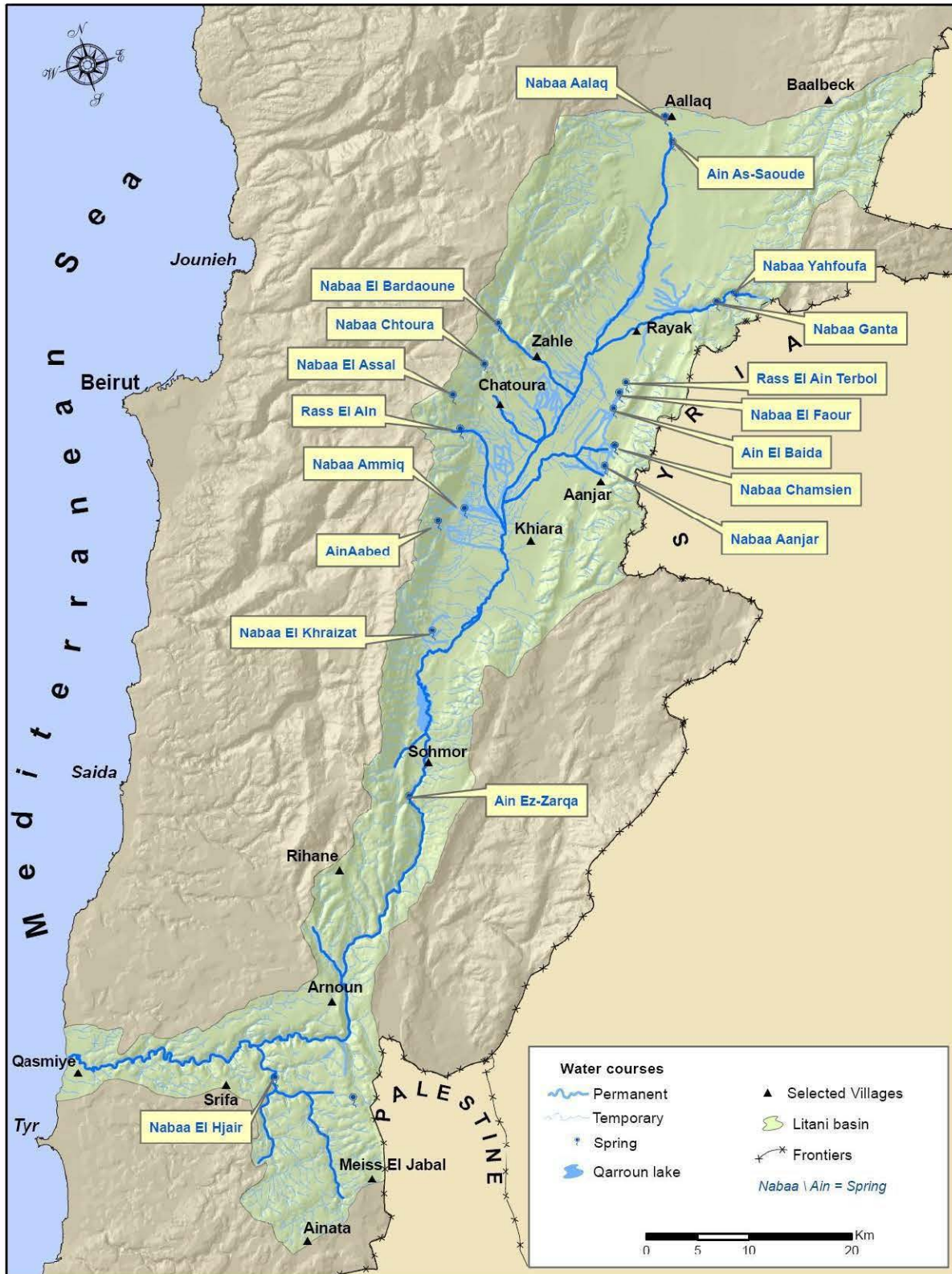
CHAPITRE 1

Tandis que dans la plaine, la première nappe phréatique est constituée d'alluvions (des dépôts d'ensemble de quatre) et son profondeur peut atteindre 100 mètres, mais son rendement n'excède pas 10 l/s.

La deuxième nappe phréatique dans la plaine est plus profonde à environ 100-150 m. Il est évident qu'il n'y a aucun rapport entre les aquifères du bassin Litani et les bassins environnants (particulièrement el Assi et des bassins Hasbani-wazani). Les intercalations de marnes dans les dolomites et les calcaires dolomitiques du Cénomaniens; jouent par exemple, un rôle important dans la séparation de l'aquifère du bassin du Litani.

Cette diversité est due à l'arrangement physique de la région, notamment celle de la Békaa qui collecte les différentes propriétés de ces deux chaînes du Liban et de l'Anti-Liban confinant la dépression.

La ligne de partage de Litani, cependant, reçoit une quantité considérable d'eau directement des précipitations. La plus grande partie de précipitations a lieu entre décembre et février (figure 5). Par conséquent, le bassin versant de Litani, avec une surface d'environ 2170 km² et un taux de précipitation de 950 millimètres, reçoit un volume total d'eau prévu comme suit : $2170 \times 10^6 \times 950 / 1000 = 2062$ millions m³/an. C'est la plus grande quantité de l'eau précipitée dans cette rivière libanaise. Elle est environ cinq fois plus grande que la ligne de partage de la rivière d'Abou Ali (la plus grande ligne de partage au Liban côtier) (figure 6).



Carte 8 : Système de drainage dans le bassin du Litani (SPI-Water, 2007)

CHAPITRE 1

Divisons la quantité des eaux sur les habitants locaux, qui sont de 400000 personnes, donc le quota humain de l'eau disponible sera $2060 \times 106 / 400000 = 5150 \text{ m}^3/\text{année/personne}$. Le débat existe toujours sur la distribution des régimes hydrologiques de ressources d'eau dans plusieurs régions du Liban, et est de même le cas du bassin versant de Litani. La distribution : « moyenne » habituelle de l'eau précipitée est prise pour être un tiers pour chacun de : évapotranspiration, surface coulée et stockage d'eaux souterraines (Davis, et De Wiest, 1966). Au Liban, les ressources en eaux utilisées sont distribuées en 60% superficielle et 40% sont des sources souterraines (Khawlie, 2000).

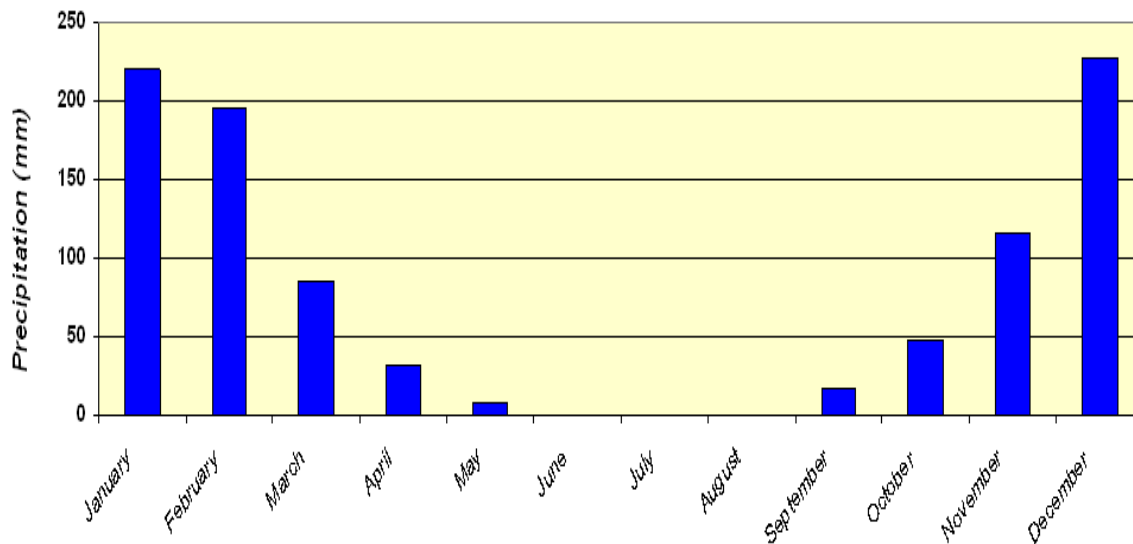
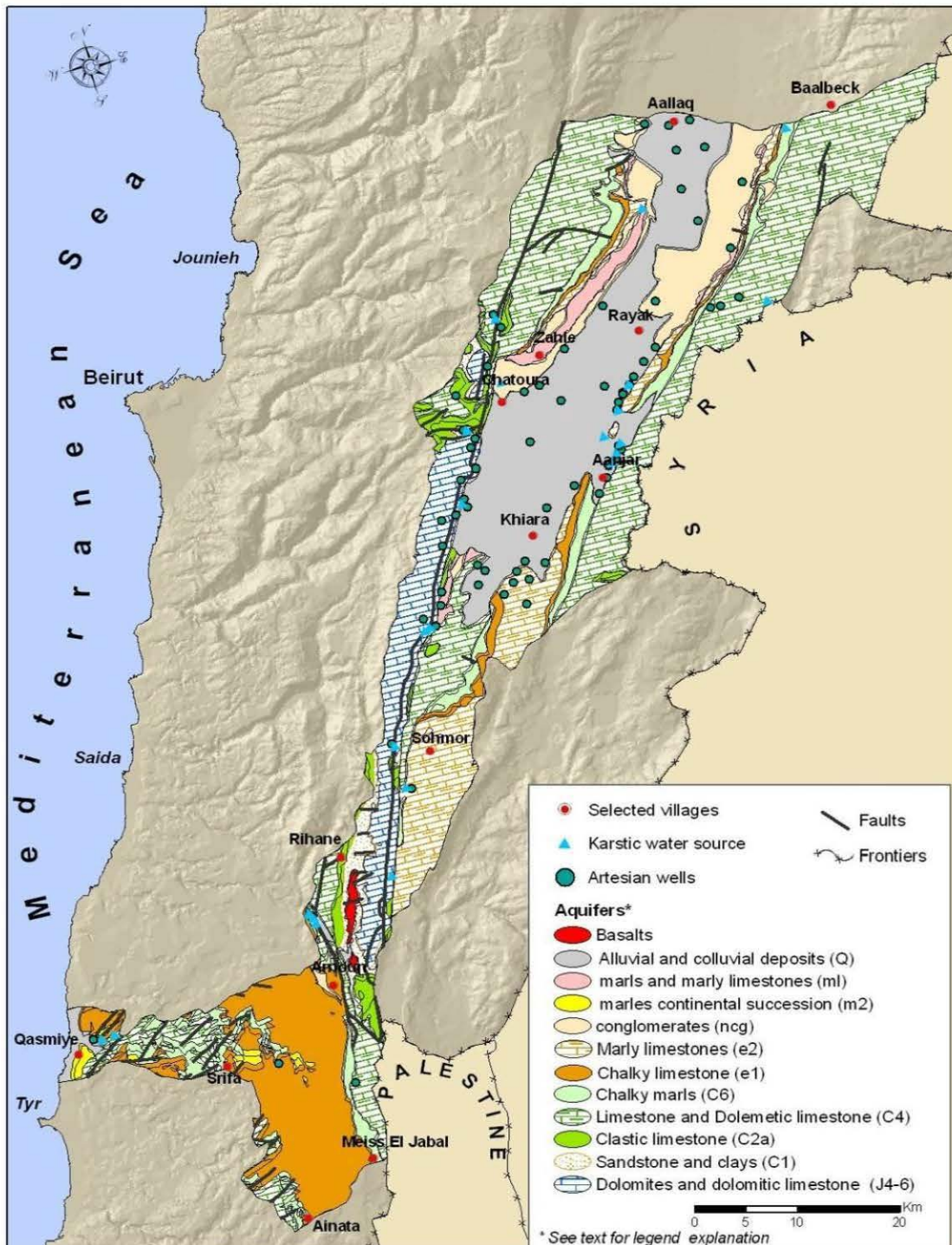


Figure 6 : Moyenne des Précipitation mensuelles sur le bassin fluvial du Litani (Shaaban, 2010)



Carte 9: Carte hydrogéologique du Litani (SPI-Water, 2007)

II.6.1- Bassin de drainage

L'analyse morpho métrique d'un bassin de drainage est concernée par les aspects linéaires des canaux entiers, aussi bien que les aspects de forme et de soulagement du bassin de drainage lui-même (Meyer *et al.*, 1969). Ses caractéristiques, notamment les modèles et la fréquence, reflètent l'interdépendance entre les écoulements d'eau surface-sous la surface et procédé de recharge (Shaaban *et al.*, 2003). L'analyse du bassin de drainage a été subdivisée en information concernée par la caractérisation du secteur de captation (ligne de partage), aussi bien que la caractérisation de réseau de canaux (drainage) dans le bassin de l'eau elle-même.

Le bassin du Litani, qui est environ 2168 km², est considéré comme terrain de stockage d'eau anormal puisqu'il entoure deux orientations différentes : Le NNE-SSW dans la plaine de la Békaa au sud, et l'E-W dans le sud du Mont Liban et à l'ouest par la plaine côtière (Figure7). Ces orientations reflètent les contrôles dans le secteur, notamment l'existence des systèmes failles.

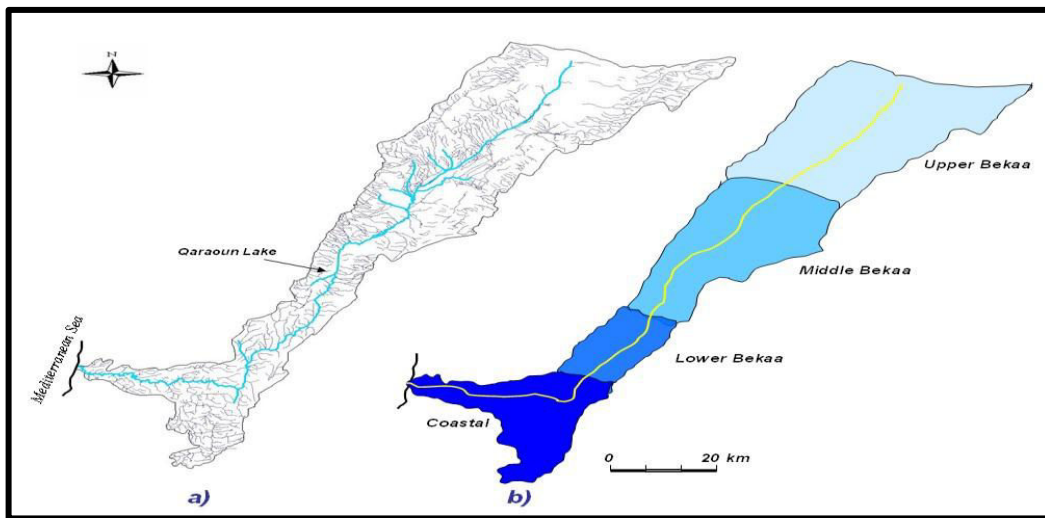


Figure 7 : Carte simplifiée de canalisation du bassin fluvial de Litani (a) et sa carte de sous-unités (b)

Selon ses propriétés physiques et hydrologiques, particulièrement le gradient de pente, le rapport de largeur/longueur aussi bien que le réseau de courant, le bassin versant du Litani peuvent être subdivisés en quatre sous-unités importantes. Ceux-ci sont : Békaa supérieur, Békaa moyen, Békaa et côte inférieure (Figure7).

CHAPITRE 1

Il est clair que la largeur du bassin Litani devient plus étroite en allant du nord (Békaa supérieur) vers le sud (Békaa inférieur), d'une largeur d'environ 30 kilomètres à moins de 10 kilomètres. Ceci crée la turbulence dans le régime d'écoulement d'eau de rivière, parce que toutes les eaux tenues des parties supérieures atteignent une sortie étroite, qui est près du village de Qaraoun. En d'autres termes, cette configuration entre la largeur et la longueur commande le temps de déplacement de l'eau de surface. Par conséquent, le débit de l'eau est élevé dans la station Khardali (le point final de la sous-unité inférieure de Békaa).

II.6.2- Réseau de drainage

Le réseau de drainage est probablement l'identificateur simple le plus important des formes de relief (Way, 1978). Il est étudié en matière de courants connexion et comportement, qui est attribué au modèle de drainage et sa texture ou densité. Les sous-unités dans la région de Békaa entourent différentes caractéristiques de réseau de drainage que ceux du côtier. En plus des structures, la lithologie joue un rôle important dans cette diversité. La majorité de modèles de drainage dans la région de Békaa est l'existence du type parallèle et dendritique, avec les tributaires presque courtes (< plusieurs kilomètres). Tandis que, la densité de drainage est souvent modérée et s'étend entre 0,7 à 0,8 km/km². De ce fait, l'eau courante continue souvent pendant toute l'année.

II.6.3- Eau de surface

La rivière de Litani, avec une longueur d'environ 170 kilomètres, a une décharge totale moyenne d'environ 360 millions de m³/année (ONL, 2011).

Il y a quatre stations de mesure le long du cours de la rivière, situé du nord au sud comme suivant : Mansourah, Qaraoun, Khardali et Qasmieh. La décharge moyenne de ces stations est : 295, 411, 641 et 130 mm³, respectivement. La station Khardali représente le point de la déviation principale du cours de la rivière de la direction de NNE-SSW à la direction d'E-W, avec une moyenne d'environ 17 m³/sec (ONL, 2011).

CHAPITRE 1

Cependant, les mesures de la décharge de l'eau le long de la rivière de Litani montrent de grandes fluctuations à temps, avec un désaccord d'environ $2 \text{ m}^3/\text{sec}$ est enregistré (Abd Al-Al, 1953). Ceci est attribué au changement de température qui affecte la neige.

Aussi bien qu'augmentation de l'irrégularité du débordement de l'eau de pluie vers la rivière. Ceci induit également le procédé d'érosion du matériel de sol, notamment où les activités humaines ont eu lieu.

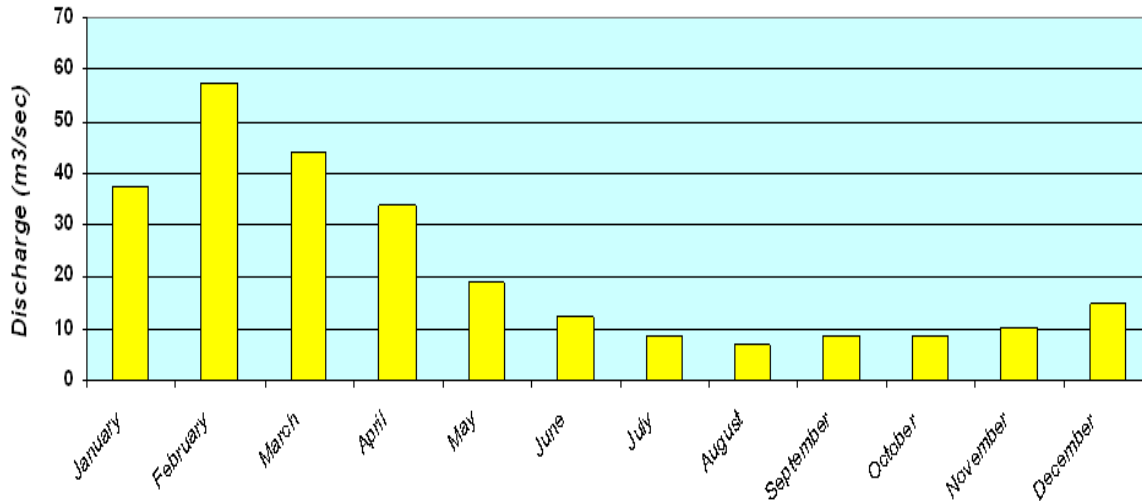


Figure 8 : Décharge mensuelle moyenne de la station Khardali (Abd El-Al, 1953)

Le bassin fluvial de Litani est constitué en un grand nombre de sources de différentes tailles et de différents régimes hydrologiques. La plupart de ces sources ne sont pas éternelles, ou ont pu être récemment devenues intermittentes. D'autres sont devenues sèches en raison de la condition climatique qui s'ajoute sur la sur-exploitation. D'autre part, il y a un certain nombre de sources importantes qui chargent le bassin, environ 80% d'entre eux sont situées à des altitudes plus que 900 m. selon la classification de Meinzer (1923), quelques sources (au-dessus de l'altitude de 1200 m et dans le calcaire et la dolomite des formations jurassiques et de Cénomaniens) sont connues pour décharger des volumes plus élevés, comme Ain Ez-Zarqa, Anjar et Ghaleh, qui déchargent 77, 63, 63, 5 et 31 $\text{Mm}^3/\text{année}$ respectivement (figure 8). La plupart des sources du jurassique et du Cénomaniens sont connues pour être du type karstique, et montrent une fluctuation évidente dans leur décharge.

II.6.4-La Neige

Dans le bassin fluvial de Litani, une partie substantielle des sources d'eau douce est sous forme de neige, donc une quantité considérable de la neige est accumulée annuellement sur ces crêtes de montagnes, maintenues pendant plusieurs mois. La majeure partie de cette neige apparaît à des altitudes au-dessus de 1000 m où les chutes de neige dépassent le 60 jours/an. L'épaisseur moyenne de la neige dans la ligne de partage de Litani est environ 0,75 cm.

II.6.5- Eaux souterraines

Des études récentes indiquent que 4000 puits sont forés dans la plaine à des niveaux profonds visant les strates Cénomaniennes et 3000 puits affectent la partie côtière du bassin.

Les eaux souterraines dans le bassin versant du Litani sont moins importantes que ceux de l'eau de surface. Ceci peut être attribué à ce qui suit :

1. Le nombre élevé des effluents de la rivière qui atteignent la plupart des endroits où des besoins humains d'eau sont grands.

La plupart des puits sont privés ; le nombre des puits dépassent 5000 dans la Békaa et 4000 dans la côte. Selon l'ordre hydro stratigraphique des formations de roche dans le secteur (comme mentionné dans les sections précédentes), le secteur constitue un grand choix de strates de roche avec un caractère lithologique différent, le contexte géologique et l'ampleur régionale. Principalement, les roches carbonatées (c.-à-d. calcites et dolomites) sont dominantes et contribuent à la formation de roches argileuses et volcaniques (figure 9). Chacune de ces formations possède le caractère hydro stratigraphique spécifique selon leur lithologie et structure. Cependant, seulement trois d'entre elles peuvent être considérées en tant que formations aquifères excellentes et accessibles.

Ce sont les formations de roche de Kimméridgien (J6), de Cénomaniens (C4) et les dépôts quaternaires.

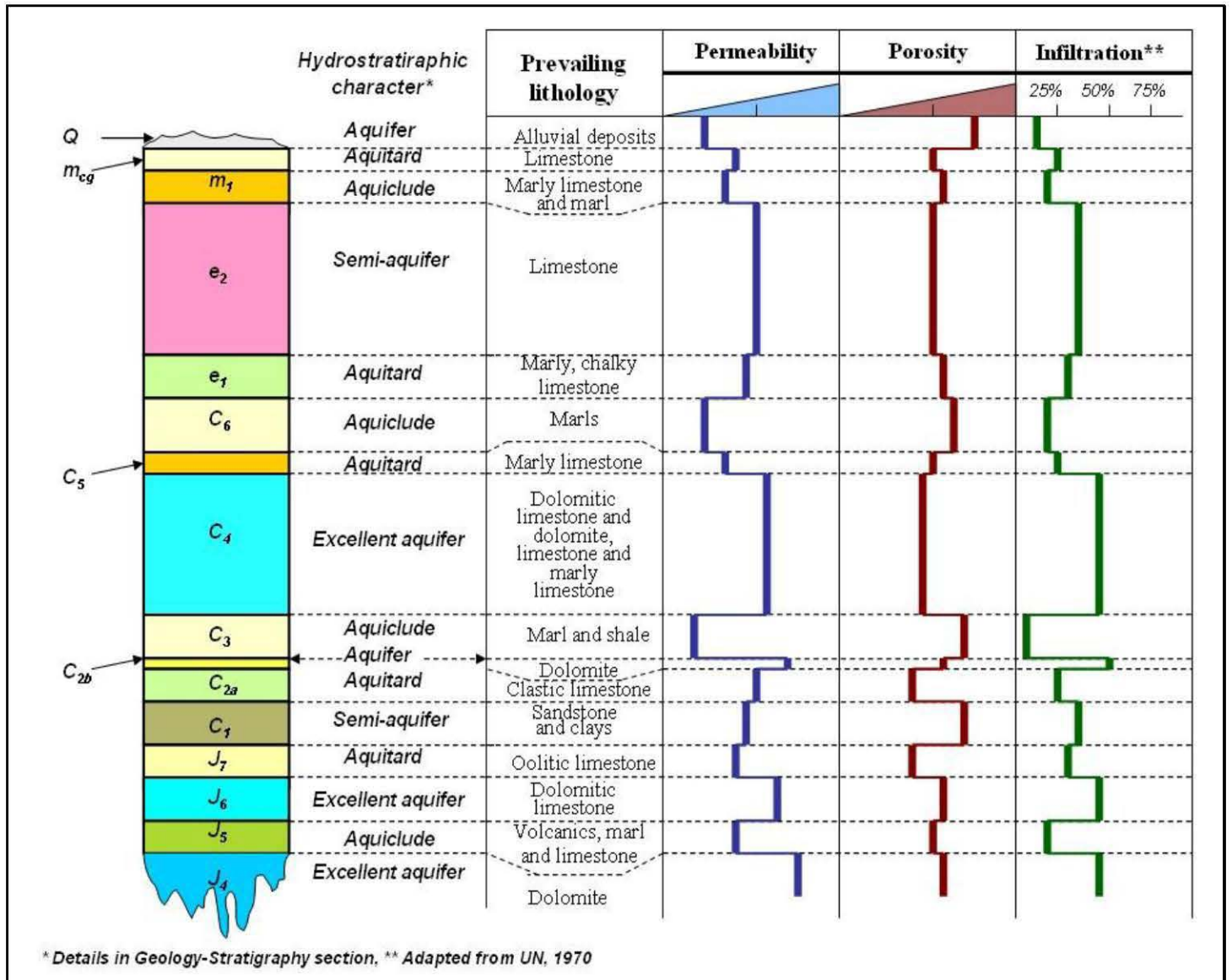


Figure 9 : Hydro stratigraphique du bassin versant du Litani (UN, 1970)

CHAPITRE 1

Quoique la formation et le stimulant Aptien (C2b) de Bajocien (J4) aient également les propriétés aquifères, mais la première a une exposition très limitée dans le secteur d'études, alors que la deuxième est relativement légèrement (<50m) avec peu d'expositions ouvertes. La majorité de la propriété aquifère potentielle élevée dans J4 et C4 est due au système secondaire de porosité et de fissure qu'ils incluent, qui a comme conséquence un niveau élevé de perméabilité et de stockage (Shaaban *et al.*, 2006). En outre, beaucoup de couches à aquifères perchés existent localement avec un rendement limité d'eaux souterraines. Les formations de roche restantes sont des aquicludes (ne soutiennent pas les eaux souterraines) ou aquifères (eaux souterraines d'incidence dans une certaine mesure seulement). Quelques autres formations sont des « semi-couches aquifères » parce qu'elles ont la propriété aquifère, mais limitée en leur volume dû à l'exposition ouverte (par exemple C2b), ou à l'intervention avec la lithologie compacte (C1).

La superposition de ces derniers rompus et des roches karstifiées avec des lithologies imperméables (par exemple marne et argile) les rend appropriées au stockage d'eaux souterraines. D'ailleurs l'existence des systèmes de défaut contribue également à l'accumulation d'eaux souterraines, notamment le long du contact de défaut entre deux lithologies différentes.

Les données au niveau des eaux souterraines sont rassemblées de quelques puits perforés dans les trois couches aquifères principales, c.-à-d. quaternaire, Cénomanien et Kimméridgien. Un mélange des niveaux d'eaux souterraines est rapporté dans le secteur d'études comme réflexion de la diversité dans la perméabilité et la porosité dans les successions sous-jacentes de roche. Les niveaux d'eau les plus remarquables (nappe phréatique) sont attribués aux deux couches aquifères principales (J4 et C4). Néanmoins, chacun d'eux a ses propres niveaux de nappe phréatique.

II.7-Disponibilité de l'eau et changement climatique

La situation globale des ressources en eau dans le bassin fluvial du Litani est mal indiquée, notamment pendant les trois dernières décennies. Une augmentation de la température moyenne et une diminution du taux de précipitation, ont été bien notées dans le bassin fluvial de Litani. D'ailleurs, la fluctuation dans le régime de temps sur peu d'années a comme conséquence plusieurs problématiques sur les ressources en eau.

III. Bassin inférieur de la rivière Litani (LLRB)

Le Litani est divisé en 2 parties : le bassin inférieur et le bassin supérieur (figure 10). On s'intéresse plus particulièrement dans ce travail à la partie inférieure du bassin.

Le bassin inférieur du Litani est situé au sud du Liban et représente les deux dernières parties notées 3 et 4 du bassin, qui est divisé en 4 parties comme le montrent les figures 10, 11 et 12 :

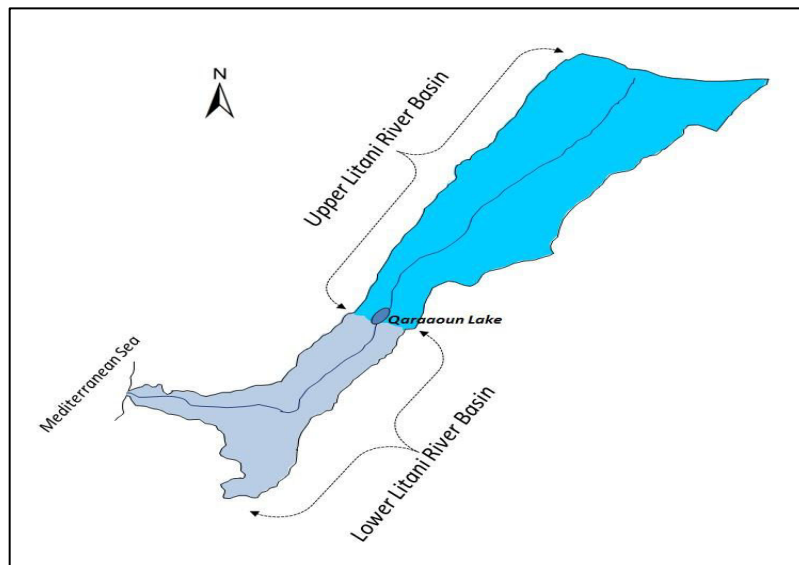


Figure 10 : Différentes parties du Litani (ONL, 2007)

CHAPITRE 1

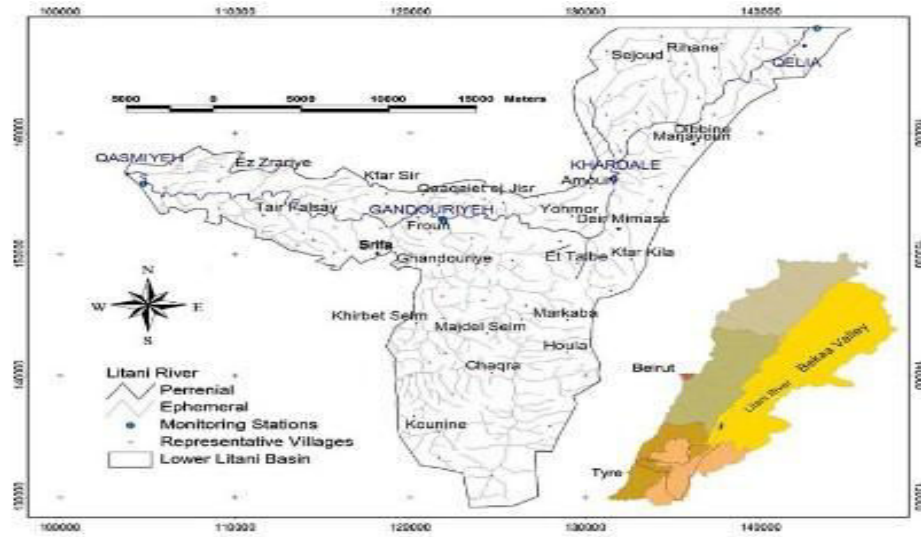


Fig. 1 A GIS map of the study area showing the Lower Litani watershed

Figure 11 : Carte GIS pour le LLRB (Khoury, 2006)

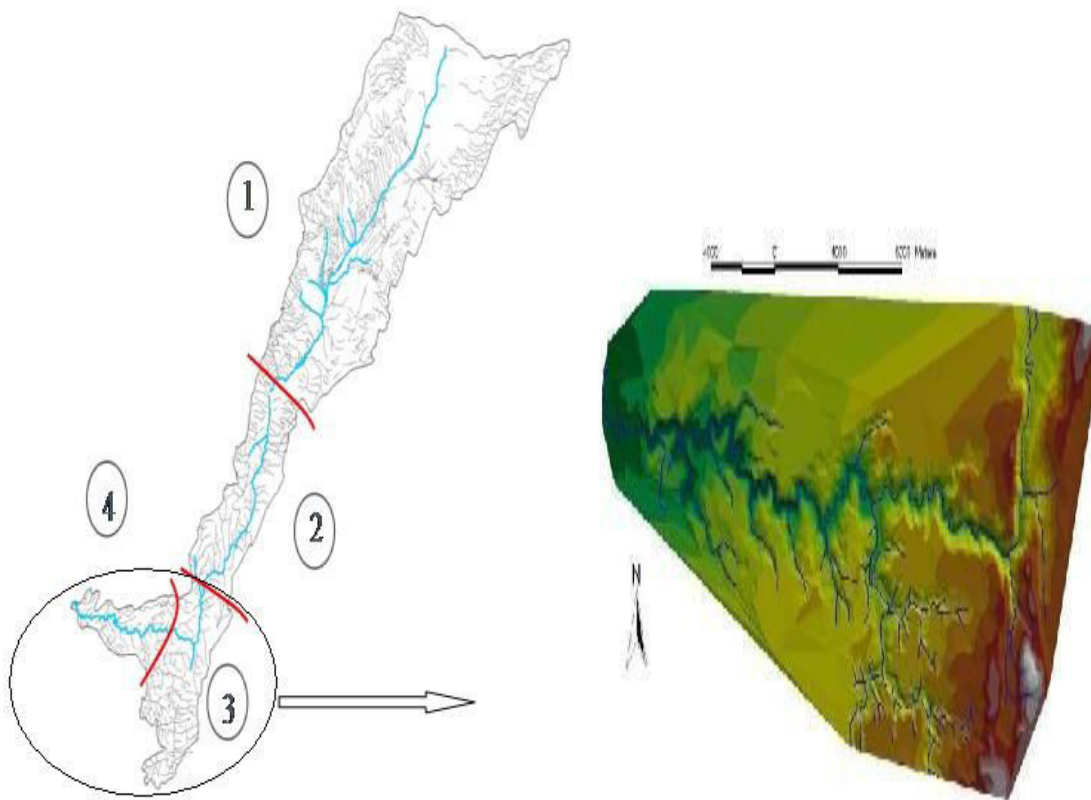


Figure 12 : Bassin inférieur du Litani représente les deux dernières parties 3 et 4 du bassin (Khoury *et al.*, 2006)

III.1- Géomorphologique :

Le bassin inférieur du Litani situé en-dessous du lac Qaraoun et à une superficie totale de 616 km². Il commence à partir de village Qelia à l'ouest de Bekaa zone à une altitude de 500 m, où les tendances sont dans une direction nord-sud. Près de Deir Mimess, à une altitude de 480 m, la rivière Litani change de direction vers une orientation est-ouest. Ensuite l'altitude de la rivière Litani diminue progressivement de 300 m à 50 m, jusqu'à ce qu'elle atteigne la sortie de la mer dans la zone Qasmieh (Optima, 2006).

La zone du bassin inférieur du Litani est caractérisée par une maximale atteignant 500 – 600 m d'altitude. La hauteur de chute de 600 m dans une très courte distance, a été observée le long de la rivière Litani sur la zone située entre Qelia et Khardali. La partie inférieure de la rivière Litani se compose d'un segment principal de la rivière et huit branches secondaires (Khoury *et al.*, 2006).

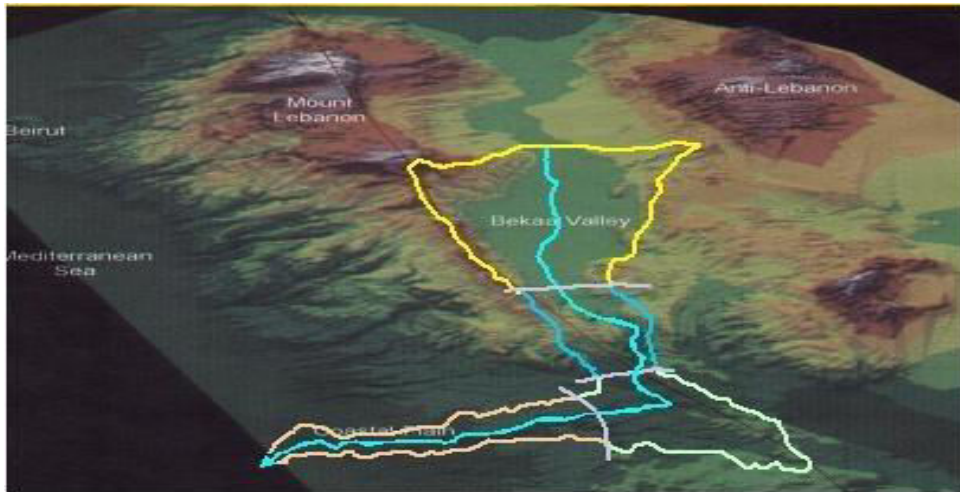


Figure 13 : Partie inférieure du bassin de Litani par rapport aux autres parties et les régions – Land SAT 7ETM (Khoury *et al.*, 2006).

III.3- Géologie de LLRB

Le Liban dans son ensemble constitue une partie du plateau instable de la région du Moyen-Orient, qui est affectée par les mouvements tectoniques car elle a une limite de plaque de transformation passant par elle. Trois unités physiographiques comprennent son terrain et la tendance dans la direction NNE-SSW (carte 10). Ils forment deux blocs soulevés, résultant en des chaînes de montagnes plissées séparées par une dépression structurelle. Ce sont des Mont-Liban à l'ouest de couper par la faille de Yammouneh et l'Anti-Liban, à l'est, où les deux sont séparés par la dépression de la Bekaa. Les plus anciennes unités de roches exposées au Liban début du Jurassique moyen reflètent la sédimentation en milieu marin jusqu'à l'Éocène moyen, avec les roches carbonatées, construisent la plus grande partie de la colonne stratigraphique, séparée par des sables continentaux et clastiques à la base du Crétacé plus certains volcaniques intercalées au Pliocène. Le bassin versant du Litani, se trouve le long de la direction NNE-SSW de la dépression de la Bekaa et traverse ensuite le Plateau de Nabatieh à la côte dans le sud. Le bassin inférieur du fleuve Litani passe par trois périodes de formations géologiques : le Jurassique, le Crétacé et l'Eocène (Tableau 7). La figure 13 représente la partie inférieure du bassin du Litani.

CHAPITRE 1

Tableau 7 : Caractéristiques principales des formations géologiques dans le bassin inférieur du Litani.

<i>Période</i>	<i>époque</i>	<i>Formation</i>	<i>Unités</i>	<i>Lithologie</i>
Quaternaire	quaternaire	Dépôt quaternaire	Q	Sol brun rougeâtre-dépôt fluvial
	Thane tian-y yprésien	Paléocène-éocène	e 2	Calcaire marneux avec calcaire de nodules calcaires et dolomite
Tertiaire-néogène	Lutétien bartonien	éocène	e 1	Calcaire marneux/calcaire et dolomite
	Sénonien	Chekka	C6	Marneux
Crétacée	Cénomaniens-turonien	Sanine Maamltain	C4 – C5	interactions de calcaire et calcaire marneux par des nodules, dolomite calcaire
	Albain	Hemana	C3	calcaire marneux
	Albain supérieur	Mdairij	C2 b	Grès, marne
	Barrémien - berriasien	Chouf	C1 – C2 a	Sable ,marne
Mesozoïque jurassique	bathonien	Bikfaya	J6	Dolomite et calcaire de dolomite
	kimméridgien	Bhaness	J5	Volcanique
	oxfordien	Kesouane	J4	Dolomite/calcaire

III.3- Distribution démographique de LLRB

Le bassin inférieur de la rivière Litani représente huit bureaux principaux situés à : Bekaa Ouest, Marjeïyoun, Nabatiyeh, Saïda, Tyr, Jezzine, Hasbayya et Bint Jbeil. La population est d'environ 133000 habitants dans 104 communes (ACS, 2005).

Le changement démographique dans la région du bassin inférieur du Litani a été caractérisé par une chute depuis l'année 1980 jusqu'à l'année 1994 en raison des guerres et des conflits politiques démarrés pendant cette période. Ce qui s'est traduit par une diminution de 25% de la population totale du bassin du Litani inférieur de 140000 habitants en 1980 à 105000 habitants en 1994. En 1999, après la libération du Liban sud, une augmentation de 2,16% a été détectée (Doummar *et al.*, 2008).

III.4- Etude hydrologique de LLRB

Le fleuve Litani a été le plus étudié parmi les quinze rivières du Liban parce qu'il est le plus grand fleuve au Liban et s'étend sur une longue distance de la plaine de Békaa, ainsi qu'il traverse un grand nombre de villages et de villes, ainsi qu'il traverse la zone côtière. Cependant, les études effectuées abordent principalement la question de la pollution, ce qui reflète l'impact sévère que la rivière a en raison de l'absence des politiques et du contrôle gouvernementaux appropriés.

a. Les Puits

En 2006, l'étude effectuée par Khoury *et al.* a révélée la présence de 44 grands puits dans le bassin inférieur du fleuve Litani. La plupart des puits se rencontrent sur l'aquifère Sannine à des profondeurs supérieures à 300 m. La plupart des puits sont utilisés pour la consommation intérieure avec des rendements allant approximativement entre 2000 et 4000 m³/jour.

b. Les Fontaines

Il y a 23 fontaines distribuées dans le bassin inférieur du Litani. Quelques-unes ne font pas partie du bassin mais ils contribuent d'une manière significative à l'enrichissement de la rivière en eau (Khoury *et al.*, 2006).

CHAPITRE 1

c. Le débit

Le volume moyen a la station de Qasmieh est de 420 Mm³ d'eau pour les années 1944-1950, 1965-1975, 1991-2001 (Khoury *et al.*, 2006). Il est calculé en utilisant le modèle pluie - débit qui est en relation avec la largeur, la longueur du bassin, la longueur de canal, et les précipitations de la rivière du Litani est environ 700 millions de m³/année (ONL, 2010).

Le tableau 8 nous montre le débit de la partie inférieure de bassin du Litani pendant les années 2011 les moyennes de débit annuelle sont 60,056 m³/années

Tableau 8 : Moyenne du débit dans 4 stations du bassin de Litani inférieure

<i>Noms de stations</i>	<i>Hiver (m³/sec)</i>	<i>Printemps (m³/sec)</i>	<i>Été (m³/sec)</i>	<i>Moyenne totale du débit (m³/sec)</i>
Qasmieh	4,982	10,474	1,235	16,691
Gandourieh	7,123	11,125	3,255	21,503
Kardali	7,952	9,761	4,138	18,851
Qelia	0,863	1,085	1,063	3,011
Moyenne du débit dans les stations	5,23	8,179	2,426	15,835

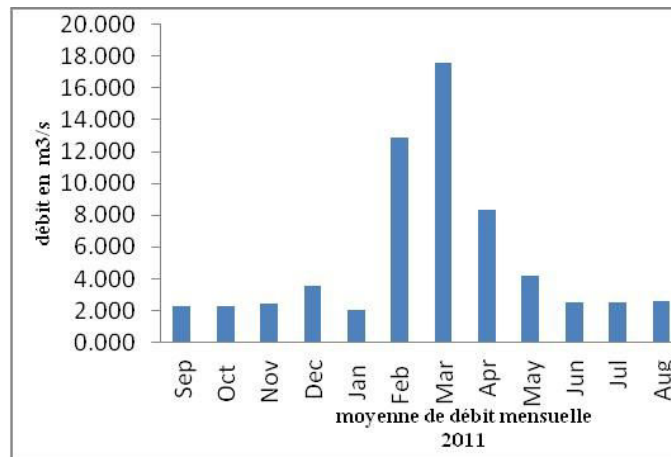


Figure 14 : Moyenne du débit mensuel dans la Litani LLRB

Il y a quatre stations de mesure le long de la LLRB, placées du nord au sud comme : Qelia, Gandourieh, Khardali et à la sortie Qasmieh. Le débit moyen de ces stations est : 16,691 m³/s, 21,503 m³/s, 18,851, 3,011 m³/s respectivement et en moyenne générale 15,385 m³/s.

On remarque dans la figure 14 que le débit des rivières augmente considérablement durant la saison des pluies et le printemps entre février et mars avec la fonte des neiges et ruisselle avec un débit minimal et même négligeable durant la saison sèche entre juin et octobre.

III.5- Pollution du Litani

Les différentes sources de pollution des eaux de surface et souterraines au Liban sont principalement les suivantes :

- Les réseaux sanitaires mal entretenus et insuffisants
- Les résidus et déchets solides
- Les eaux usées provenant des industries et des industries de transformation agricole.
- L'utilisation excessive des fertilisants, engrais et pesticides (tableau 9) qui par manque d'un système de drainage s'infiltré jusqu'à la nappe phréatique.

CHAPITRE 1

La prolifération anarchique des forages privés illicites à des fins d'irrigation et l'utilisation excessive des fertilisants au niveau de l'agriculture intensive se sont traduites par une dégradation de la qualité de l'eau de la plupart des aquifères dans les plaines côtières et par une infiltration de nitrates en forte concentration provoquant une pollution marquée de la nappe phréatique (Haddad, 2001 ; Hajjar, 1993). La pollution du bassin du Litani ainsi que du barrage de Qaraoun, atteint un niveau alarmant mobilisant tous les responsables aussi bien au niveau de l'office du Litani qu'au niveau du ministère de l'Environnement. En effet, à la Békaa, tous les résidus pesticides, industriels et sanitaires sont déversés soit directement au niveau du fleuve soit par infiltration au niveau de la nappe phréatique sans station de filtrage et sans précautions, polluant aussi bien le bassin que le lac de Qaraoun (USAID, 2005 ; Jaber, 2002).

Ainsi, l'ONL, suite à des études menées sur la pollution, a mis en exergue les différentes sources de pollution, tels les résidus bactériologiques, la contamination fécale, la concentration de fer, de zinc et de mercure suite au déversement par les sociétés privées de leurs résidus.

Ceci conduit à la perturbation et au déséquilibre de l'écosystème ; il s'ensuit une fermentation anaérobie au niveau de l'eau et de mauvaises odeurs au niveau de l'air ambiant. Cette pollution a des effets néfastes sur la santé de la population et sur l'environnement.

La qualité de l'eau dans la rivière Litani n'est pas encore surveillée par les autorités concernées, alors que l'Office National du Litani a récemment créé une unité de l'environnement qui mettra en œuvre un programme de surveillance de la qualité globale de l'eau. En raison de l'absence de données sur la qualité de l'eau, une campagne d'échantillonnage sélectif sur la rivière du Litani a été effectuée en Octobre, 2005 afin de vérifier le niveau de la pollution à différents endroits de la rivière. Les principaux paramètres qui ont été analysés sont : Demande Biologique en Oxygène (DBO), Coliformes fécaux, Nitrates, Phosphates et matières dissoutes totales (TDS). En 2006, Khoury *et al.* ont observé une augmentation de la quantité de coliformes fécaux dans les lieux d'échantillonnages situés à côté d'une station touristique, ainsi que dans le lieu de rejet des eaux usées à Deir Mimes.

CHAPITRE 1

Les niveaux de nitrates, ortho phosphates et TDS sont significativement élevés dans la rivière Litani. Les auteurs expliquent ceci par des activités agricoles importantes.

Tableau 9 : Nom, concentration et pourcentages des pesticides utilisés dans le LLRB

<i>Nom des pesticides</i>	<i>Concentration et pourcentage*</i>	<i>Type**</i>	<i>Récolte</i>
Acetomiprid	20% SP	I	Cocombre
Methiocarb*	50% WP	I	Cocombre
Carbosulfan	48% EC	I	Cocombre
Alphacypermethrin	10% EC	I	Cocombre
Abamectin	1,8% EC	I, A	Cocombre
Deltamethrin	2,5% EC	I	Cocombre
Mancozeb	75-80% WP	F	Cocombre
Azoxystrobine	25% SC	F	Cocombre
Hexaconazol	5% EC	F	Cocombre
Benomyl	50% WP	F	Cocombre
Cypermethrin	25% EC	I	poivre
Deltamethrin	2,5% EC	I	poivre
Chlorpyrifos + Cypermethrin	50% EC 5% EC	I	poivre
Abamectin	1,8% EC	I, A	poivre
Methomyl	90% WP	I	poivre
Mancozeb	80% WP	F	poivre
Carbendazim	50% SC	F	poivre
Deltamethrin	2,5 % EC	I	Melon
Abamectin	1,8% EC	I,A	Melon
Endosulfan	35% EC	I	Melon
Methomyl	90% SP	I	Melon
Mancozeb	75-80% WP	F	Melon
Carbendazim	50% WP	F	Melon
Hexaconazol	5% EC	F	Melon
Tachigaren	30% SL	F	Melon
Azoxystrobin	25% EC	F	Melon
Myclobutanil	40% WP	F	Melon
Imidacloprid	20% SL	I	Melon
Cypermethrin	25% EC	I	Tomate

CHAPITRE 1

<i>Nom des pesticides</i>	<i>Concentration et pourcentage*</i>	<i>Type**</i>	<i>Récolte</i>
Metalaxyl + Mancozeb	4% WG 64%	F	Tomate
Azoxystrobin	25% SC	F	Tomate
Copperoxychloride + Zineb	30% 10%	F	Tomate
Emamectin benzoate	5% W/W	I	Tomate
Imidacloprid	20% SL	I	laitue
Cypermethrin	25% EC	I	laitue
Alphacypermethrin	10% EC	I	laitue
Methomyl	90% WP	I	laitue
Thiamethoxam	25% WG	I	laitue
Procymidon	50% SC	F	laitue
Thiophanate-methyl	70% WP	F	laitue
Benomyl	50% WP	F	laitue
Deltamethrin	2.5% EC	I	aubergine
Abamectin	1.8% EC	I, A	aubergine
Methomyl	90% EC	I	aubergine
Propagite	57% EW	A	aubergine
Etoazole	11% SC	A	aubergine
Ziram	90% WP	F	aubergine
Carbendazim	50% SC	F	aubergine
Azoxystrobin	25% SC	F	aubergine
Dimethoate	40% EC	I	Olives
Cypermethrin	25% EC	I	Olives
Copper oxychloride	25% WP	F	Olives
Carbendazim	50% SC	F	Olives
Deltamethrin	2.5% EC	I	Agrumes
Cypermethrin	25% EC	I	Agrumes
Chlorpyrifos + Cypermethrin	50% EC 5% EC	I	Agrumes

***WP** : mouiller Powder; **SP** : poudre soluble; **EC** : Emulsifiable Concentrer; **WG** : Water (dispersible) Granules.

****I** : Insecticide ; **A** : Acaricide ; **F** : Fongicide ; **H** : Herbicide.

Nom des fertilisants utilisée pour les récoltes: Ammonium sulfate N (21%); Mono Super Phosphate P₂O₅ (15-16%); Potassium Sulfate K₂O (48%).

III.6- Etude climatique

III.6.1- Précipitations et Température

Selon la carte 6 des précipitations annuelles, la rivière Litani relève de deux périodes principales de précipitations. La partie inférieure reçoit une moyenne de 700 mm de précipitations par an.

La quantité d'eau de pluie est calculée à partir des données mensuelles des précipitations de base par les deux stations pluviométriques situées dans Baissour (978 m d'altitude), et Tyr (5 m d'altitude); (Aéroport International de Beyrouth). La température moyenne enregistrée dans la région de la rivière Litani varie selon l'altitude. Les valeurs de température :

- 20°C au 21°C sur la côte
- 15°C à l'altitude de 900 m
- 12°C à 1800 m
- 05°C à 2700

III.6.2- Evapotranspiration

L'évapotranspiration des précipitations dépasse 55% (UNDP, 1970) probablement due au climat du secteur et à l'intensité des arbres forestiers aux flancs de Litani, qui diminuent les quantités eaux de surface. Cette valeur est probablement moins significative pendant l'hiver.

III.7- Contexte socioéconomique

Le bassin inférieur du Litani comprend 122 villages qui font parties de 8 cazas (tableau 10). La croissance urbaine rapide est un des facteurs majeurs qui affecte l'environnement dans le bassin du Litani, vu la quantité importante des déchets solides et liquides rejetée tout au long de cette partie du bassin.

CHAPITRE 1

Tableau 10 : Distribution des villages dans le bassin inferieur du Litani dans les départements

<i>Département</i>	<i>Caza</i>	<i>Surface en km²</i>	<i>Nombre de villages</i>
Al Bekaa	Bekaa d'ouest	83	7
	Bent Jbeil 89 14	89	14
Al Nabatiye	Hasbaya 16 2	16	2
	Marjayoun 178 33	178	33
	Al Nabatiye	86	14
	Jezzine	77	22
Liban de sud	Saida	29	8
	Sour	58	22

III.7.1- Activité touristique

Il existe quatre stations touristiques importantes dans la partie inférieure du Litani. Ces stations tirent l'eau de la rivière avec un débit de 2 L/sec pendant 4 mois.

La demande touristique d'eau pour les stations peut atteindre pendant cette saison 0,08 Mm³.

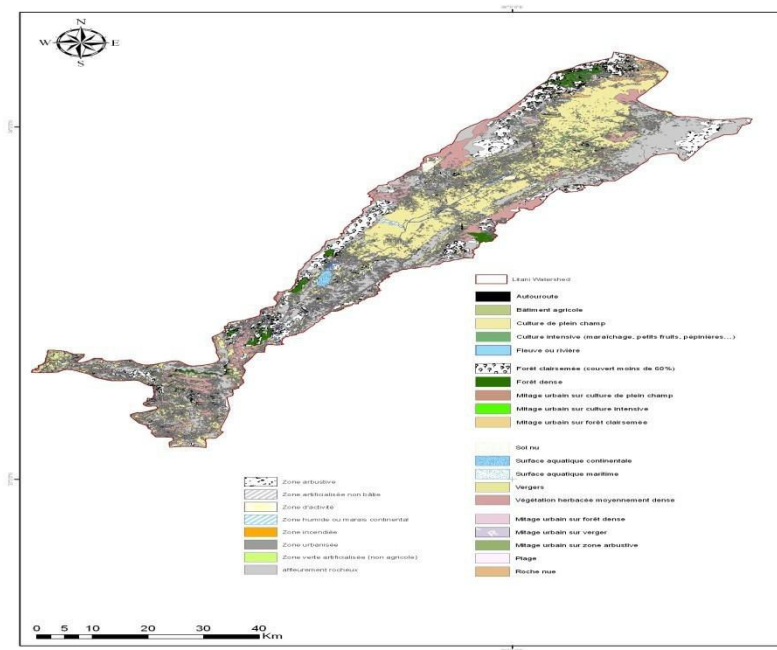
II.7.2- L'activité agricole

L'activité agricole n'est pas très développée tout au long de la partie inférieure du bassin du Litani. La plupart des cultures sont irriguées par l'eau du bassin. Parmi ces cultures irrigués on peut citer les plus importantes : bananes, agrumes, sont trouvées dans les zones côtières des deux côtés de la rivière en plus, on trouve oliviers, vignes ainsi que les cultures de serre.

Le canal d'irrigation du Qasmieh a été construit en 1944, puis reconstruit en 1996. Sa capacité en eau est de l'ordre de 26 Mm³. Actuellement il existe 1281 bénéficiaires de ce canal pour irriguer une superficie de 3,220 hectares d'agrumes et de bananes. En outre, un volume de 13,5 Mm³ d'eau est assuré par canal également pour répondre aux carences d'eaux en été.

CHAPITRE 1

Le canal dérive de la partie inférieure de la rivière du Litani vers le village Zrariyeh par force de gravité. Après la reconstruction du canal (1996-1999), la surface irriguée a augmenté de 15% alors que la quantité totale d'eau a diminué de près de 45% en raison des fuites d'une part ainsi que l'absence de pénalités qui a diminuée de 64% d'autre part.



Carte 11 : Carte de la couverture et d'utilisation du bassin versant du Litani

Dans la carte 11 présente, la couverture de végétation naturelle occupe la plus grande partie du bassin (~48%). Il varie dans les types ouverts denses et différents de forêts (4%) (l'espèce de *Pinus*, *Cedrus* sp., *Juniperus* sp., *Cupressus* sp., *Quercus* sp., etc), arbustes et végétation herbacée.

L'espèce de *Quercus* est l'arbre forestier le plus répandu dans le bassin (~3%). Ils apparaissent sur le Jurassique (J6) et Cénomanien (C4) se balance et sur les sols rouges, jaunâtres, sablonneux et mixtes (mélangés). Les arbustes et l'herbe sont présents avec des dimensions différentes, 9% et 35%, respectivement. L'analyse multi-temporelle (1967-2002) de la couverture forestière dans le bassin indique sa diminution de 0,1% pendant cette période.

2- Des terres agricoles occupent une superficie de 45% du bassin. Ils incluent la récolte de terrain (28,6%), des vergers des arbres fruitiers à feuilles caduques (6%), des agrumes (0,5%), des bananes (0,4%), des olives (5%) et des vignes (4%), des légumes (0,12%) et des serres (0,38%). Des mauvaises pratiques d'irrigation et l'apport d'excès d'application d'engrais sont communs dans le bassin fluvial Litani incitant la diffusion de sol secondaire salinisation qui aboutit à la déstabilisation de l'ensemble du sol. Ceci réduit la capacité d'eau du sol, augmente l'écoulement et le glissement du sol

3- 2,58% des terres nus.

4- des surfaces d'eau comme des lacs, des réservoirs, des marais et des occupant seulement 0,11 % de la zone d'étude

5- l'activité humaine présente 4.31 % de la zone d'étude (LNCSR-LMoA, 2002) groupées dans des zones urbaines, zones industrielles, zones vertes artificielles, routes, carrières.

III.7.3- Consommation domestique

Au sud du Liban, il existe une seule station de pompage de la rivière Litani située dans le village Taibé. Cette station fournit un volume de 18,000 m³/jour. L'eau ainsi pompée sera distribuée, après traitement, vers de nombreux villages (population estimée est de 10000 habitants) situés au sud de Litani pour usage domestique (Jabal Aamel Water Authority). Si les pertes à travers le réseau sont estimées être égales à 50%, la consommation moyenne d'eau dans ce domaine est de 900 L/habitant/jour, ce qui dépasse les taux normaux d'au moins de 400% (ONL, 2010).

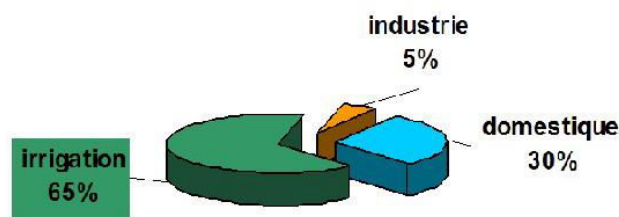


Figure 15 : Diagramme représentant la consommation de l'eau par secteur (Raad, 2005)

CHAPITRE 1

La figure 15 représente la consommation de l'eau par secteur ce qui permet de déduire que la pollution aquatique a pour origines principales:

- Activité humaine : pollution domestique.
- Activité industrielle : pollution industrielle.
- Activité agricole : pollution agricole

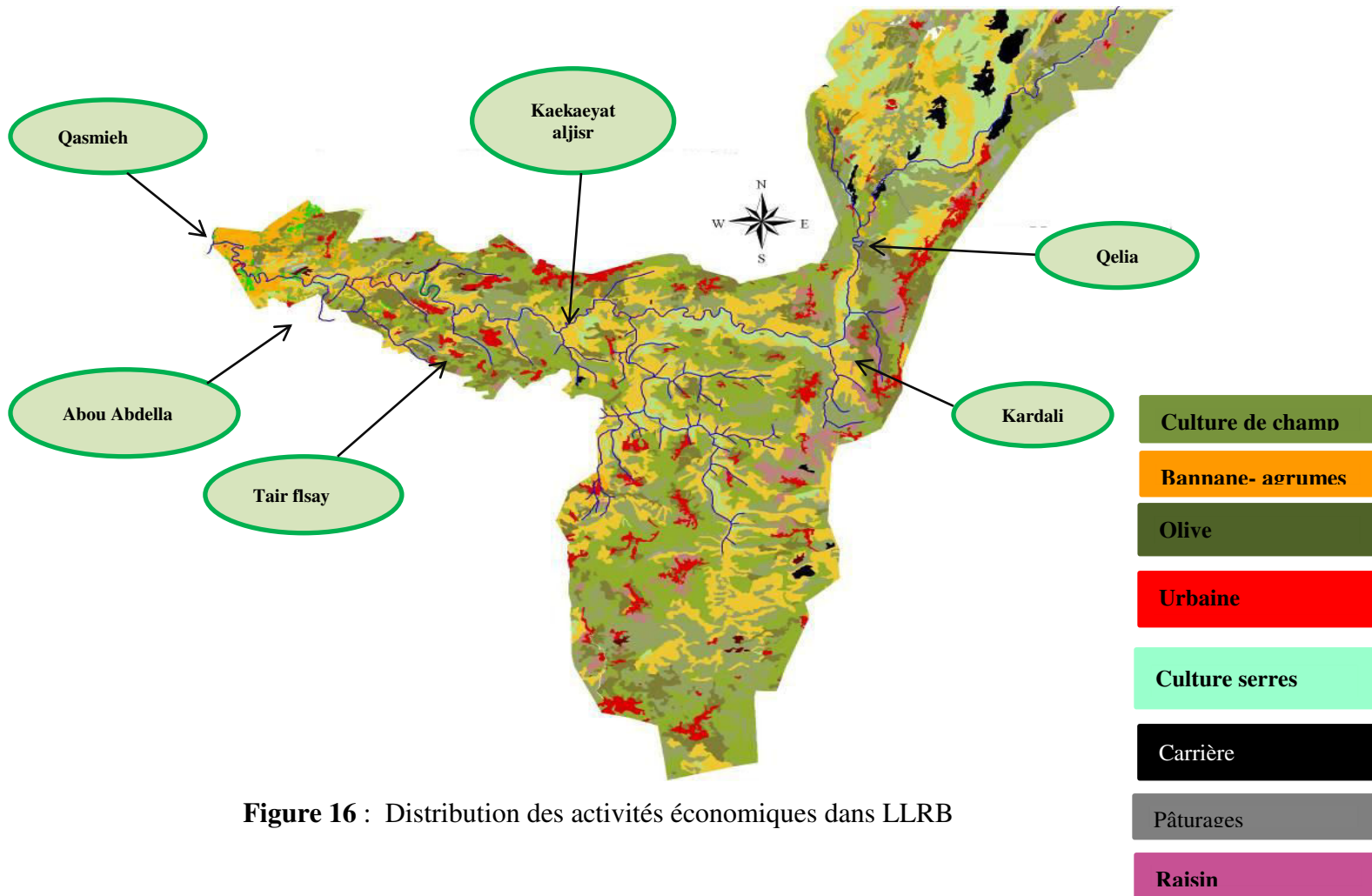


Figure 16 : Distribution des activités économiques dans LLRB

IV- Partie physicochimique des eaux et sédiments

IV. 1- Caractéristiques majeures physiques, chimiques et de qualité générale de l'eau des rivières :

La qualité des eaux de surface, un élément-clé de tout portrait de bassin versant, s'évalue en comparant les caractéristiques de l'eau de surface des cours d'eau avec des valeurs de référence établies. Certains paramètres physico-chimiques et bactériologiques doivent en effet demeurer à l'intérieur d'une gamme de limites reconnues pour assurer la sécurité des différents usages de l'eau. Ceux-ci peuvent se classer en 4 catégories, soit

- 1) la consommation d'eau et d'organismes aquatiques.
- 2) la protection de la vie aquatique (toxicité aigüe et chronique).
- 3) la protection de la faune terrestre piscivore.
- 4) la préservation des activités récréatives et de l'esthétique (contact primaire et secondaire).

Il est par exemple possible de déterminer les seuils pour permettre des usages récréatifs potentiels de l'eau comme la baignade, les activités nautiques, ainsi que la protection des plans d'eau contre l'eutrophisation. L'analyse de l'état qualitatif des cours d'eau rend ainsi possible l'identification des variables limitant la qualité des eaux et permet de cibler ceux où il existe une problématique (Gangbazo, 2011).

Ces paramètres sont souvent regroupés sous le terme de paramètres physico-chimiques. En tout premier lieu, il s'agit de la température et de la salinité qui sont les deux descripteurs de base des masses d'eaux. Dépendant quasi exclusivement de processus physiques, ils sont de bons traceurs de mélange des eaux.

La qualité générale de l'eau est influencée par des processus chimiques et biologiques, et altérée ou non par des apports anthropiques. Deux descripteurs usuels permettent de caractériser très globalement la qualité du milieu, l'oxygène dissous et le pH, ce dernier étant surtout important dans les milieux estuariens de faible salinité (Aminot et Kerouel, 2004).

IV.1.1- Température :

La température de l'eau, est un facteur écologique qui entraîne d'importantes répercussions écologiques (Leynaud, 1968).

La température est, avec la salinité, un des descripteurs de base pour la connaissance du milieu. La température influe sur l'activité biologique dont dépend la production totale, et sur la répartition des espèces (référéndums thermiques), donc, par exemple, sur la pêche.

La mesure de la température est indispensable pour l'interprétation ou le traitement d'autres paramètres. Ainsi, la saturation des gaz dissous est fonction de la température et la mesure du pH requiert la connaissance de la température (Aminot et Kerouel, 2004).

Ainsi, la constance de la température d'une eau souterraine constitue un indice de pureté de cette eau puisque ce caractère résulte de l'existence d'une bonne filtration (Department of the environment, 1977).

IV.2.2-Oxygène dissous

Parmi les gaz dissous, l'oxygène est celui qui joue le rôle le plus important pour la qualité biotique des eaux d'élevage; indispensable à la respiration des organismes, il facilite la dégradation des matières organiques détritiques et l'accomplissement des cycles biochimiques. L'oxygène présent dans les eaux est le résultat des échanges entre l'atmosphère et la surface de l'eau ainsi que de l'activité photosynthétique du phytoplancton (Alzieu, 1989).

Les concentrations en oxygène dissous constituent, avec les valeurs de pH, l'un des plus importants paramètres de qualité des eaux pour la vie aquatique.

L'oxygène dissous dans les eaux de surface provient essentiellement de l'atmosphère et de l'activité

photosynthétique des algues et des plantes aquatiques. La concentration en oxygène dissous varie de manière journalière et saisonnière car elle dépend de nombreux facteurs tels que la pression partielle en oxygène de l'atmosphère, la température de l'eau, la salinité, la pénétration de la lumière, l'agitation de l'eau et la disponibilité en nutriments.

Cette concentration en oxygène dissous est également fonction de la vitesse d'appauvrissement du milieu en oxygène par l'activité des organismes aquatiques et les processus d'oxydation et de

décomposition de la matière organique présente dans l'eau. Globalement, plus la concentration en oxygène dissous (OD) n'est proche de la saturation, plus l'aptitude de la rivière à absorber la pollution est grande :

Une valeur inférieure à 1 mg d'O₂ par litre indique un état proche de l'anaérobie. Cet état se produit lorsque les processus d'oxydation des déchets minéraux, de la matière organique et des nutriments consomment plus d'oxygène que celui disponible. Une faible teneur en oxygène dissous provoque une augmentation de la solubilité des éléments toxiques qui se libèrent des sédiments.

Une valeur de 1 à 2 mg d'O₂ par litre indique une rivière fortement polluée mais de manière réversible ; une teneur de 4 à 6 mg d'O₂ par litre caractérise une eau de bonne qualité ; des teneurs supérieures à la teneur naturelle de saturation en oxygène indiquent une eutrophisation du milieu se traduisant par une activité photosynthétique intense. Les espèces de poissons sensibles peuvent être perturbées par une teneur en oxygène inférieure à 4 mg/l.

IV.1.3-Couleur

C'est un paramètre organoleptique lié à la présence d'éléments dissous ou à l'état colloïdal tels que les composés humiques, les métaux ou les déchets de différents types (Beaux, 1997). Les eaux naturelles sont généralement bleues ou vertes ou brunes à cause des particules en suspension qui réfléchissent la lumière. En faible masse, une eau pure, une eau potable, la couleur naturelle de l'eau pure est vert pâle, la teinte bleue fréquemment observée est due aux réflexions multiples de la lumière du ciel. Lorsque l'eau contient des traces appréciables de matières organiques, elle a tendance à prendre une teinte jaunâtre. Des traces de fer peuvent aussi apporter une teinte jaune, et des traces de cuivre par exemple dans une piscine, peuvent apporter une teinte bleue. Le plus souvent, la couleur n'a, par elle-même, aucune incidence sur la qualité de l'eau : elle est généralement éliminée par les traitements tels que la floculation, la chloration, l'ozonation. (Morette, 2000).

IV.1.4-Le PH

Le pH de l'eau mesure la concentration des protons H^+ contenus dans l'eau. Il résume la stabilité de l'équilibre établi entre les différentes formes de l'acide carbonique et il est lié au système tampon développé par les carbonates et les bicarbonates (Himmi et al, 2003). C'est un paramètre qui nous permet de mesurer l'acidité, l'alcalinité ou la basicité d'une eau. (Azzoug et Lamani, 2005).

Le pH de l'eau de mer voisin de 8.2 est principalement fixé par la présence des carbonates : CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} . La modification des concentrations en CO_2 (respiration, photosynthèse ou échange air-océan) ou en CO_3^{2-} (précipitation) entraîne donc une modification du pH (Aminot et Chaussepied, 1983).

En milieu côtier certains rejets industriels ou les apports d'eaux de ruissellement sont la cause de variation du pH qui s'avère être dans ce cas un indice de pollution, mais cette variation reste très localisée aussi bien dans le temps que dans l'espace et cela du fait du « pouvoir tampon » de l'eau de mer. (Aminot et Chaussepied, 1983).

La mesure du pH aura deux applications à considérer séparément : le suivi de la qualité des eaux, d'une part, et les études thermodynamiques des équilibres chimiques, d'autre part. La distinction majeure réside dans le niveau de justesse et de précision requis pour ces deux applications (Aminot et Kerouel, 2004).

En milieu côtier certains rejets industriels ou les apports d'eaux de ruissellement sont la cause de variation du pH qui s'avère être dans ce cas un indice de pollution, mais cette variation reste très localisée aussi bien dans le temps que dans l'espace et cela du fait du « pouvoir tampon » de l'eau de mer. (Aminot et Chaussepied, 1983).

IV.1.5-Dureté :

La dureté de l'eau exprime la somme de tous les cations métalliques à l'exception des métaux alcalins. Le calcium et le magnésium en sont les principaux ions responsables. Il y a plusieurs types de dureté de l'eau.

- a- La dureté totale est équivalente à la concentration de Ca^{++} , Mg^{++} ainsi que les autres ions bivalents comme Fe^{2+} , Ba^{2+} , et Sr^{2+} .
- b- La dureté des carbonates équivalente à la concentration de bicarbonates présents, parce que le carbonate de calcium est presque totalement insoluble dans l'eau (14 mg/l à 25 °C)
- c- Cependant la dureté des non-carbonates est équivalente aux ions bivalents dont les ions bivalents dont les ions pairs sont formés avec des anions comme les chlorures, sulfates et nitrates. (Jan et Gerald, 1993).

IV.1-6-Turbidité :

Elle caractérise la limpidité d'une eau ou son opalescence par l'effet Tyndall (Dupont, 1981). Elle exprime la quantité de matières en suspension (microorganismes, algues, macromolécules organiques) qui sont à l'origine du trouble de l'eau (Beaux, 1997). Dans les eaux tranquilles comme les rivières ou les lacs qui se déplacent lentement, la turbidité est due à des dispersions colloïdales ou fines. Dans les rivières où les mouvements des liquides sont rapides, les particules sont d'une taille relativement large. La majorité des solides suspendus sont inorganiques dans la nature, mais quelquefois les substances organiques sont les constituants principaux. (Jan et Gerald, 1993). Elle ne mesure pas cette quantité, mais elle exprime la capacité des particules à retenir et diffracter la lumière. La turbidité s'exprime en Unité Formazin (FTU) ou en unité Néphélométrie (NTU).

IV.1.7- Conductivité :

La conductivité électrique (EC) est une expression numérique de la capacité d'une solution à conduire le courant électrique. La plupart des sels minéraux en solution sont de bons conducteurs. Par contre, les composés organiques sont de mauvais conducteurs. La conductivité électrique standard exprime généralement en millisiemens par mètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$) à 20 °C. L'estimation de la quantité totale de matières dissoutes peut être obtenue par la multiplication de la valeur de la conductivité par un facteur empirique dépendant de la nature des sels dissous et de la température de l'eau. La connaissance du contenu en sels dissous est importante dans la mesure où chaque organisme aquatique a des exigences propres en ce qui concerne ce paramètre. Les espèces aquatiques ne supportent généralement pas des variations importantes en sels dissous qui peuvent être observées par exemple en cas de déversements d'eaux usées.

La mesure de la conductivité constitue une bonne appréciation du degré de minéralisation d'une eau où chaque ion agit par sa concentration et sa conductivité spécifique. La conductivité électrique traduit le degré de minéralisation globale, elle nous renseigne sur le taux de salinité

Cependant, le CEC Directive de l'eau potable stipule une valeur maximale disponible de 1500 ms/cm, tandis que la limite recommandée de l'eau de rivière doit être moins que 1600ms/cm. L'eau avec une conductivité plus grande que 1500ms/cm est considérée comme étant inadéquate pour l'usage dans l'agriculture. (C) Elle est proportionnelle à la teneur en sels dissous (TDS). Elle s'exprime en micro siemens par centimètre ($\mu\text{S/cm.}$) (Payne, 1986).

IV.1.8- Potentiel redox (Eh)

Dans les systèmes aqueux, le potentiel redox (ou disponibilité en électrons) affecte les états d'oxydation des éléments (H, C, N, O, S, Fe...). Dans une eau bien oxygénée, les conditions d'oxydation dominent. Quand les concentrations d'oxygène diminuent, le milieu devient plus réducteur ce qui se traduit par une réduction du potentiel redox. Dans les eaux naturelles, des comparaisons relatives de l'évolution du potentiel redox peuvent être utiles pour suivre les degrés de changement du système aquatique. Le potentiel redox se mesure en mV.

IV.1.9- Charge en matières organiques : demande biochimique en oxygène (DBO) et demande chimique en oxygène (DCO)

Deux méthodes, permettant d'évaluer la quantité en matière organique présente dans l'eau sont généralement utilisées : la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO). Ces deux méthodes se basent sur les différences entre la teneur en oxygène dissous initiale et la teneur en oxygène dissous finale après oxydation de la matière organique présente dans un échantillon d'eau.

La demande biochimique en oxygène (DBO) représente la quantité d'oxygène utilisée par les bactéries pour décomposer partiellement ou pour oxyder totalement les matières biochimiques oxydables présentes dans l'eau et qui constituent leur source de carbone (graisses, hydrates de carbone, tensioactifs, et c.).

Ce prélèvement d'oxygène se fait au détriment des autres organismes vivants du milieu aquatique. En ce qui concerne les eaux domestiques, environ 70% des composés organiques sont généralement dégradés après 5 jours et la dégradation est pratiquement complète au bout de 20 jours. L'indicateur utilisé est généralement la DBO₅ qui correspond à la quantité d'oxygène

(exprimée en mg/ l) nécessaire aux microorganismes décomposeurs pour dégrader et minéraliser en 5 jours la matière organique présente dans un litre d'eau polluée. Plus la DBO₅ est élevée, plus la quantité de matières organiques présentes dans l'échantillon est élevée.

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation par voie chimique, effectuée à l'aide d'un oxydant puissant, des composés organiques présents dans l'eau.

Elle permet de mesurer la teneur en matières organiques totales (excepté quelques composés qui ne sont pas dégradés), y compris celles qui ne sont pas dégradables par les bactéries. Il s'agit donc d'un paramètre important permettant de caractériser la pollution globale d'une eau par des composés organiques.

La différence entre la DCO et la DBO est due aux substances qui ne peuvent pas être décomposées biologiquement. Le rapport entre la DBO et la DCO constitue une mesure indicative de la « dérivabilité » biochimique des composés présents dans l'eau. Le rapport DCO/DBO évolue d'environ 2,5 (eau résiduaire récemment déversée) à 10-20 après décomposition totale (Lisec, 2004).

Dans ce dernier cas, on parle d'une eau bien minéralisée. Cependant, lorsque des composés toxiques sont présents, l'activité biologique est ralentie et, de ce fait, la quantité d'oxygène consommée après 5 jours est moindre. Ceci se traduit également par un rapport DCO/DBO élevé. La DBO et la DCO se mesurent en mg d'O₂ par litre.

IV.1.10- Matières en suspension :

Les matières en suspension, représentent l'ensemble des particules minérales et organiques contenues dans les eaux.

Elles sont fonction de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, de régime d'écoulement des eaux, de la nature des rejets, etc. (Rodier, 1996). Les teneurs élevées en matières en suspension peuvent être considérées comme une forme de pollution. Une telle hausse peut aussi entraîner un réchauffement de l'eau, lequel aura pour effet de réduire la qualité de l'habitat pour les organismes d'eau froide (Hébert et Légare, 2000).

La teneur en matières en suspension des eaux est fonction de la nature du terrain traversé. Les valeurs des matières en suspension en période de crue (hiver) sont élevées par rapport à celles de la période d'étiage.

La quantité de matières en suspension varie notamment selon les saisons et le régime d'écoulement des eaux. Ces matières affectent la transparence de l'eau et diminuent la pénétration de la lumière et , par suite, la photosynthèse. Elles peuvent également gêner la respiration des poissons. Par ailleurs, les matières en suspension peuvent accumuler des quantités élevées de matières toxiques (métaux, pesticides, huiles minérales, hydrocarbures aromatiques polycycliques...). Les matières en suspensions sont exprimées en mg/l.

IV.1.11- Composition chimique des eaux :

Les substances présentes dans l'eau sont divisées en deux groupes :

- Celles existantes naturellement dans l'eau
- Celles qui sont introduites par les activités économiques des races humaines
- Elles renferment principalement les cations Na^+ , Ca^+ , Mg^+ , K^+ . Les métaux de transition, les métaux lourds, les anions HCO_3^- , SO_4^- , Cl^- , P^{3-} , les nitrates, les halogènes et le silice (sous forme dissoutes) (tableau 11).

Tableau11 : Pourcentage des substances dans une eau de rivière typique
(Durum et all,1991,Winton et Cabe,1980)

substance	Teneur totale des substances dans l'eau (%)
Na^+	6
$\text{Ca}^+ / \text{Mg}^+$	20
Cl^-	6
SO_4^-	12
$\text{CO}_3^{2-}(\text{HCO}_3^-)$	35
SiO_2	12
Autres	9

La classification des éléments selon leur toxicité et leur disponibilité (Hebert et Legre, 2000).

- a- Pas de critique :Na, K ,Mg, Ca, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li ,Sr ,Al.
- b- Toxiques mais très insolubles ou très rares : Ti , Ga, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba.
- c- Très toxiques et relativement accessibles : Be, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd , Hg, Pb, Se.

IV.1.12- Chlorures

Les chlorures sont des anions inorganiques importants contenus en concentrations variables dans les eaux naturelles, généralement sous forme de sels de sodium (NaCl) et de potassium (KCl). Ils sont souvent utilisés comme un indice de pollution. Ils ont une influence sur la faune et la flore aquatique ainsi que sur la croissance des végétaux. Les chlorures existent dans la quasi- totalité des eaux à des teneurs variables.

Généralement, les chlorures servent à désinfecter l'eau, la valeur directive est limitée à 750 mg/L (OFSP, 2010). Pour des concentrations supérieures à cette valeur, le chlorure donne un mauvais goût à l'eau et aux boissons préparées à partir d'eau. La présence de cet ion dans les eaux naturelles est due soit au lessivage des roches et des sols sédimentaires, soit à la désinfection des eaux domestiques et des procédés industriels qui emploient le chlore comme agent de blanchissement, des agents de nettoyage domestique et du sel répandu sur les routes en hiver.

IV.1.13- Nitrates

Les nitrates constituent le stade final de l'oxydation de l'azote, et représentent la forme d'azote au degré d'oxydation le plus élevé présent dans l'eau. Leurs concentrations dans les eaux naturelles sont comprises entre 1 et 10 mg/l. Les nitrates, qui permettent de fournir de l'azote à la plante, sont les plus problématiques. En effet, apportés en excès, ils peuvent avoir plusieurs impacts négatifs sur les cultures: ils entraînent des retards de maturation, une altération de la qualité.

Les nitrates sont les formes d'azote les plus solubles dans l'eau. Par conséquent, leurs concentrations varient selon les événements hydrologiques atteignant ou dépassant parfois leurs critères respectifs de qualité pour l'eau brute d'alimentation humaine (Bchitou, 2001). La présence de ces ions dans une eau est un indicateur de la pollution de cette eau. Ces ions proviennent soit naturellement du sol, soit de la pollution par l'industrie chimique, des décharges électriques ou des engrais azotés (figure 17). Les eaux naturelles contiennent normalement des nitrates à des doses variant selon les saisons. Les concentrations de ces ions d'origine naturelle dans les eaux de surface et souterraines sont généralement de quelques milligrammes par litre.

Dans de nombreuses eaux souterraines et de surface, on observe aujourd'hui une augmentation de la concentration de ces ions. La valeur maximale admissible en cet ion, d'après les normes marocaines relatives à la qualité des eaux d'alimentation humaine, est de 50 mg/L (OFSP, 2010)

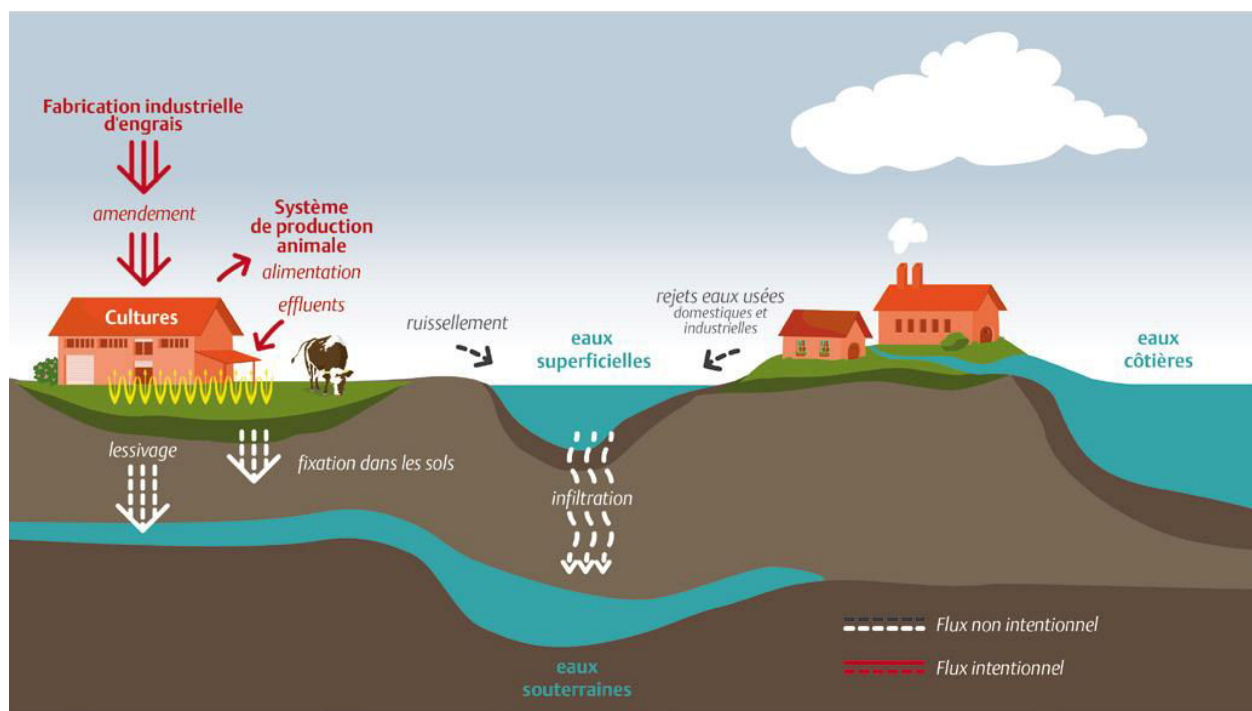


Figure 17 : Les sources anthropiques des nitrates dans l'environnement

IV.1.14- Sulfates

Les ions sulfates proviennent de la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et par l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources industrielles sont les effluents des tanneries, des ateliers de décapage métallique, des usines de textile et des fabriques de pâtes et papiers. Les ions sulfates sont très solubles et leur concentration est très variable dans les eaux naturelles. La norme marocaine pour les sulfates est de 400 mg/L (OFSP, 2010). La présence de ces ions en quantité supérieure à 300 mg/L peut entraîner dans certaines conditions une attaque du béton et accélérer la corrosion du fer. Des teneurs limites en sulfates sont nécessaires pour certaines industries, ainsi des concentrations élevées en ces ions peuvent poser des problèmes en agriculture, pour l'irrigation et l'abreuvement. Une teneur supérieure à 480 mg/L rend l'eau impropre à l'agriculture.

IV.2- Les éléments traces métalliques dans l'environnement

IV.2.1- Définition des éléments traces métalliques

Le terme de métaux lourds est souvent employé pour désigner les métaux et métalloïdes associés à une contamination et un potentiel toxique et écotoxique. Cependant, ce terme est utilisé sans fondement scientifique ni juridique. Il n'a jamais été défini par un organisme tel que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Duffus, 2001). En général, sont appelés métaux lourds les éléments ayant une densité supérieure à 5 g.cm^{-3} et précipitant avec les sulfures. Or, certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds (ex : le zinc) alors que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux (ex : l'arsenic). Ainsi, pour toutes ces raisons, il est préférable d'utiliser le terme d'éléments traces métalliques (ETM) plutôt que métaux lourds.

Conventionnellement, en sciences du sol, les éléments traces métalliques sont les 68 éléments minéraux constituant la croûte terrestre, dont le pourcentage massique est inférieur à 0,1% (Baize, 1997).

IV.2.1.1- Classification et propriétés physico-chimiques des ETM

-Toxicité

Suivant leur nécessité pour les organismes vivants, les ETM peuvent être classés en deux groupes : les éléments essentiels ou oligo-éléments et les éléments non nécessaires (Bliefert et Perraud, 2001). De plus, un élément peut être essentiel pour un type d'organisme et non nécessaire pour un autre.

Les organismes vivants présentent des besoins en éléments essentiels en concentrations bien définies. Une carence peut entraîner l'inhibition d'une fonction de l'organisme alors qu'un excès est à l'origine d'une toxicité.

La majeure partie des études portant sur la toxicité des ETM dans les sédiments, les rivières et les sols concerne leurs effets sur les micro-organismes et/ou l'adaptation de ces derniers à leur présence (Hassen *et al.*, 1998; Bruins *et al.*, 2000; Konstantinidis *et al.*, 2003). Dans les sols, l'effet toxique des ETM est principalement étudié sur les nématodes. Des concentrations importantes en Cr et Se ($> 90 \text{ mg.kg}^{-1}$ de sol) entraînent une baisse significative de la diversité de la communauté (Nagy *et al.*, 2004). De même, le Co, Ni et Zn présentent des effets sur la communauté à partir d'une teneur de 1600 mg.kg^{-1} de sol. Les nématodes semblent être cependant plus sensibles au Cd puisqu'une diminution de la diversité est observée à partir de 160 mg.kg^{-1} de sol (Korthals *et al.*, 1996). Dans les rivières, la toxicité des ETM a été

largement étudiée sur la moule *Dreissena polymorpha*, particulièrement sensible aux contaminations métalliques (Naimo, 1995; Gundacker, 1999; Camusso *et al.*, 2001). En effet, celle-ci en filtrant l'eau pour se nourrir des microorganismes ingère également des ETM dissous et associés aux matières en suspension.

Les conséquences métaboliques, notamment sur leur capacité de filtration apparaissent à des concentrations de l'ordre de 10 ng.l^{-1} de Hg, 15 ng.l^{-1} de Cu, 100 ng.l^{-1} de Cd, 200 ng.l^{-1} de Zn et 400 ng.l^{-1} de Pb (Mouabad et Pihan, 1993). Chez l'Homme, l'accumulation d'ETM dans l'organisme peut conduire à des dysfonctionnements du système rénal (Pb, Cd, Cr), neurologique (Pb, As, Cd, Mn) ou hépatique (Cd) et provoquer des cancers (Goyer et Clarkson, 2001).

L'accumulation des ETM dans les tissus vivants provient de leur forte capacité à former les liaisons avec les ligands cellulaires (Bliefert et Perraud, 2001). De la nature et de la force de ces

liaisons découlent le degré de toxicité. Ainsi, plus ces liaisons sont ioniques, plus le métal sera électronégatif, plus la liaison sera forte et donc la toxicité importante. Les cations métalliques peuvent aussi former des liaisons de coordination c'est-à-dire de complexation avec différents ligands cellulaires contenant des groupes $-OH$, $-NH_2$, $-SH$ et les peptides. Plus le complexe cation métallique-ligand cellulaire sera stable et plus la toxicité sera importante (Bliefert et Perraud, 2001). Certains cations métalliques, tels que Hg^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} peuvent induire une toxicité dans les cellules animales en perturbant l'action d'enzymes protectrices impliquées dans l'élimination des radicaux libres. Or ces derniers sont particulièrement toxiques car ils entraînent l'oxydation des lipides membranaires donc une destruction membranaire.

La toxicité aiguë d'un ETM pour un organisme dépend de plusieurs facteurs (Bliefert et Perraud, 2001):

- sa forme (spéciation),
- la façon dont il est absorbé (ingestion, inhalation...),
- le type d'organisme dans lequel il se trouve (plantes, animaux...),
- l'âge de l'organisme et son état de développement,
- son accumulation à certains endroits de l'organisme.

La toxicité des ETM dépend de plusieurs paramètres environnementaux modifiant leur spéciation en solution. Parmi ces paramètres, on peut citer notamment le pH dont une augmentation entraîne la précipitation des cations métalliques sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes de métaux insolubles. Il en résulte une diminution de la toxicité car les précipités formés sont généralement moins disponibles et moins toxiques que les cations métalliques libres.

La valeur du potentiel d'oxydo-réduction peut également affecter la toxicité des ETM en favorisant la prédominance de leurs formes oxydées ou réduites. Il en est ainsi du chrome et de sa forme $Cr(VI)$ dont la toxicité est beaucoup plus importante que la forme réduite $Cr(III)$.

IV.2.2- Origine des éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique

Dans l'environnement aquatique, les ETM sont d'origine naturelle et anthropique. A partir de leurs points d'émission, les ETM vont emprunter différentes voies de dispersion pour se retrouver dans le milieu aquatique. Les cheminements pris par les ETM dépendent de leur mode d'introduction (rejets directs dans les rivières, dans l'atmosphère ou sur le sol) ainsi que de leur forme physique (solide, liquide ou gazeuse) (Foster et Charlesworth, 1996).

L'atmosphère constitue un milieu clé pour le transfert des polluants métalliques vers le milieu aquatique. Ainsi, à l'échelle globale de la Terre, cette voie fournit plus de 70% du plomb et du vanadium total, environ 30 % de mercure total et 20% de cadmium total au milieu aquatique. Dans les régions rurales et reculées, l'atmosphère fournit la majeure partie des stocks d'ETM dans le milieu aquatique.

IV.2.2.1. Origine naturelle

IV.2.2.1.1. Sols

Les ETM sont présents de façon naturelle dans les sols et constituent ainsi le fonds géochimique. Les teneurs en ETM du fonds géochimique dépendent à la fois des teneurs présentées dans les roches mères et des processus intervenus lors de la formation du sol et qui ont pu lessiver ou concentrer les éléments (Robert, 1996). Les éléments traces ne représentent que 0,6% des éléments totaux alors que les 12 éléments majeurs interviennent pour 99,4% (tableau 12, (Baize, 1997)). Les métaux les plus abondants dans la croûte terrestre sont l'aluminium et le fer. Ce dernier, en particulier, intervient dans de nombreux processus biologiques notamment dans les processus énergétiques microbiens et ceci dans les environnements aérobies et anaérobies (Lovley, 1991).

Tableau 12 : Teneurs du fonds géochimique des éléments majeurs et des éléments traces dans la croûte terrestre (Baize, 1997)

Eléments majeurs (%)			
Oxygène	46,6	Potassium	2,50
Silicium	27,7	Magnésium	2,00
Aluminium	8,1	Titane	0,44
Fer	5,0	Hydrogène	0,14
Calcium	3,63	Phosphore	0,11
Sodium	2,80	Manganèse	0,10
Eléments traces (mg.kg ⁻¹)			
Fluor	700	Cobalt	23
Chlore	200	Plomb	15
Chrome	200	Bore	3
Vanadium	110	Molybdène	1
Nickel	80	Iode	0,3
Zinc	65	Cadmium	0,2
Azote	46	Sélénium	0,09
Cuivre	45		

Les processus d'érosion des sols contribuent à la dispersion des ETM et éléments majeurs dans le système aquatique (Martin et Meybeck, 1979). Ainsi, l'érosion chimique des sols participe à l'enrichissement en Al, Fe et Ti des matières en suspension dans les rivières car d'autres éléments sont plus facilement dissous. A l'inverse, les matières en suspension sont faiblement enrichies en Na, Ca, Mg et Sr car ces éléments se trouvent principalement sous forme dissoute. Aucun enrichissement par rapport à l'Al n'a été observé dans les matières en suspension pour les terres rares, Co, Cr, Cs, Fe, Mn, Rb, Si, Th, Ti, U et V. A l'inverse, des apports en Br, Sb, Pb, Cu, Mo et Zn, ainsi qu'en Ni et P ont été observés dans les matières en suspension. L'érosion des sols peut donc contribuer à un enrichissement en ETM et éléments majeurs dans le milieu aquatique sous forme dissoute ou particulaire.

IV.2.2.1.2- Sources naturelles contribuant à l'émission d'ETM dans l'atmosphère

Ainsi que nous l'avons vu, l'atmosphère est un élément clé dans la dispersion des ETM par leurs retombées sur les continents et leurs entrées dans les systèmes fluviaux. Les principales sources naturelles d'ETM dans l'atmosphère sont les poussières terrigènes, les volcans, les aérosols marins et les feux de forêts (Nriagu, 1989). Les éruptions volcaniques libèrent, en moyenne par an et dans le monde, entre 18800 et 27000 T de Cu, entre 3200 et 4200 T de Pb et 1000 T de Hg dans l'atmosphère (Bliefert et Perraud, 2001). En 1989, les sources naturelles ne représentaient qu'entre 30 et 50 % des émissions globales d'ETM atmosphériques (Nriagu, 1989). En effet, les principales sources d'ETM dans l'atmosphère

sont d'origine anthropique et sont émises par les pays développés et en voie d'industrialisation comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

IV.2.2.2- Origine anthropique :

IV.2.2.2.1. L'atmosphère : vecteur des sources anthropiques d'ETM

Des études portant sur la contamination des ETM dans les milieux polaires ont montré que ceux-ci étaient principalement émis par les pays industrialisés. Ainsi la pollution métallique dans l'Arctique est issue des émissions anthropiques de l'Eurasie en hiver et de l'Europe en été. A l'échelle du globe, l'origine des ETM est donc fluctuante en fonction des saisons (Pacyna, 1995). Dans l'Antarctique, l'analyse de la glace a montré que les teneurs en V, Cr, Mn, Cu, Zn, Co, Ag, Cd, Ba, Pb, Bi et U étaient inférieures à $3.10^{-15} \text{ g.g}^{-1}$ entre 1834 et 1990 (Planchon *et al.*, 2002). Si des éléments comme le Mn, Co, Ba, V et Cd présentent peu de fluctuations temporelles, une augmentation des teneurs en Cr, Cu, Zn, Ag, Pb, Bi et U est apparue au cours du temps et particulièrement dans les dernières années. L'origine de cette augmentation est liée au développement des activités anthropiques en Amérique du Sud, Afrique du Sud et en Australie (extraction des mines et fonderies au Chili, Pérou, Zaïre et Zambie).

Les émissions atmosphériques totales des ETM en France métropolitaine entre 1990 et 2006 et en Europe sont présentées dans le tableau 13.

Tableau 13 : Emissions totales moyennes des ETM (tonnes.an⁻¹) dans l'atmosphère en France métropolitaine en 1990 et 2006 ainsi qu'en Europe (2005) (CITEPA, 2007; Mathias, 2007)

	Emissions totales moyenne en France (tonnes.an ⁻¹)		Emissions moyennes en Europe (tonnes.an ⁻¹) (d'après l'EMEP)
Année	1990	2006	2005
As	16,4	10,5	7,6
Cd	18,8	4,6	7,6
Cr	391	40	16
Hg	27	7,9	3,4
Ni	316	162	62
Pb	4283	128	90
Zn	1895	261	274

Si, dans la plupart des cas, les rejets d'ETM en France sont supérieurs à la moyenne européenne, on constate une diminution très importante depuis 1990. Si les **industries manufacturières** restent les principales émettrices d'ETM en particulier pour l'As, le Cd, le Cr, le Hg, le Pb et le Zn, la diminution observée est essentiellement due aux progrès des

techniques de transformation des métaux ainsi qu'à la mise en place de dépoussiéreurs plus efficaces (Citepa, 2007). Les émissions d'Hg dues à l'incinération des ordures ménagères ont également diminué grâce à l'amélioration du traitement des fumées. Le plomb était émis à 97 % par le trafic routier dans les années 1990 et a progressivement diminué pour devenir quasiment nul après l'interdiction de distribution des essences plombées en 2000. Actuellement, les émissions de Pb proviennent à 62 % de l'industrie manufacturière (Citepa, 2007).

Le Ni est principalement émis lors de la production d'énergie, en particulier lors des opérations de raffinage du pétrole et de production d'électricité (Citepa, 2007).

L'émission de Cu n'a pratiquement pas varié depuis 1990 avec environ 170 T rejetées par an. Le Cu provient majoritairement du transport routier (54 % en 2005) et dans une moindre mesure du transport ferroviaire (34 % en 2005) et est émis lors de l'usure des plaquettes de frein et des caténaires (Citepa, 2007).

La majorité des ETM parvient dans l'atmosphère sous forme particulaire ou aérosols dont la taille est comprise entre 0.05 et 100µm de diamètre (Spokes et Jickells, 2006). Les plus fines particules s'agglomèrent en particules plus grosses sous l'agitation atmosphérique puis sédimentent (Spokes et Jickells, 2006). Ces aérosols représentent une source importante d'ETM pour les milieux dans lesquels ils se déposent. Cependant une partie des éléments métalliques atmosphériques est solubilisée dans l'eau de pluie. Cette solubilisation est généralement supérieure à 80% pour le Na, Cl, K, Ca, Se et Br, entre 50 et 80 % pour le Mg, V, Cr, Mn, As, Co, Ni, Cu, Cd, Sb et Pb et moins de 25 % pour l'Al, Sc et Fe (Cawse, 1980). Cette relative solubilité des ETM dans l'atmosphère dépend de leur spéciation. Une étude réalisée sur les particules fines atmosphériques (<100µm) (Fernandez Espinosa *et al.*, 2002) a montré que près de 40 % du Ni, 35 % du Co, 32 % du Mn et 50 % du V étaient adsorbés sur la fraction soluble et échangeable et donc facilement solubilisés dans l'eau de pluie. A l'inverse, 54 % du fer se trouvait dans la fraction résiduelle. Par conséquent, la spéciation des éléments métalliques atmosphériques présente des implications significatives pour leur transfert et leur devenir dans les différents compartiments de l'environnement.

IV.2.2.2.2. Les rejets urbains

Une part importante des ETM d'origine anthropique provient des systèmes hydrologiques urbains. Les eaux pluviales ruissellent sur les chaussées et les toitures et contribuent également à la pollution due aux réseaux d'assainissement unitaires. De ces trois sources urbaines, les ruissellements de chaussées sont généralement les plus contaminés en ETM

(Förster, 1993). Certaines parties des véhicules (freins, pneus) sont constituées de Cu, Pb, Zn, Cr, Ni ou Cd et l'usure de ces pièces entraîne la libération de ces éléments sur la chaussée (Legret et Pagotto, 1999 ; Sorme et Lagerkvist, 2002). A Paris, dans le bassin versant du Marais, les ruissellements de toitures représentent 63 % du volume total d'eau qui ruisselle dans ce bassin versant, générant plus de 85 % de Cd, Pb, Zn et 66 % du Cu trouvés dans le réseau d'assainissement par temps de pluie (Garnaud, 1999). Le lessivage des structures en béton est à l'origine des ETM suivants, en concentrations détectables dans les ruissellements : As, Be, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se et Th (Hillier *et al.*, 1999).

En France, la part de métaux contenue dans les rejets de STEP urbaines et industrielles est constituée à 79 % de Zn, 14 % de Cu, 2 % de Ni, Pb et 1 % de Cr (Barré *et al.*, 2008).

IV.2.3- Cycle des éléments traces métalliques dans l'environnement aquatique

Dans l'environnement aquatique, il existe quatre réservoirs d'ETM qui interagissent (figure 18) : Les matières en suspension (MES), la colonne d'eau elle-même, les sédiments et les eaux Interstitielles (SalomonsetFörstner, 1984).

De très nombreux mécanismes (adsorption/désorption, (co-précipitation/dissolution...) interviennent entre les MES et les ETM dissous en solution (1). Les échanges entre MES et sédiments interviennent lors des processus de sédimentation et érosion/re suspension (2). Puis des échanges de métaux se produisent entre les différentes fractions du sédiment et les eaux interstitielles (3) qui se retrouveront à nouveau dans les eaux de surface (4) à travers des mécanismes de diffusion par exemple (figure 18).

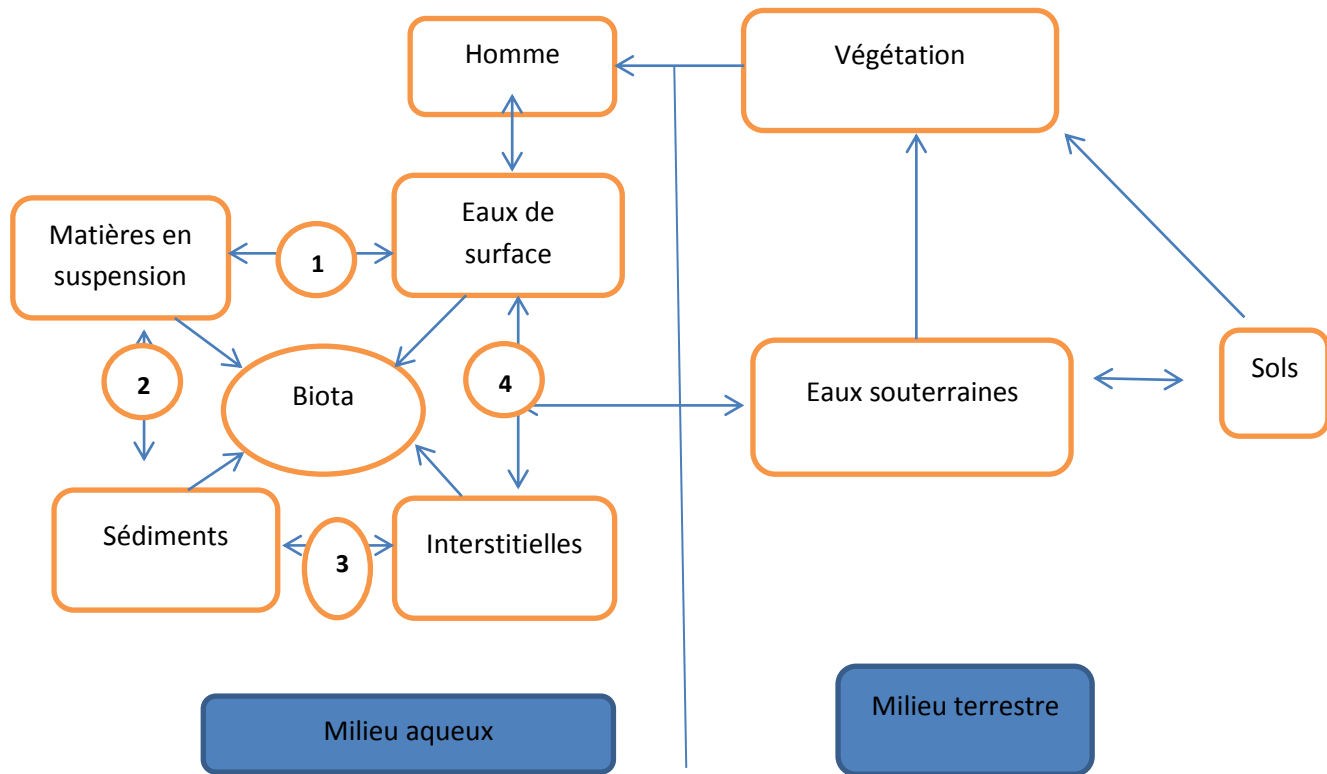


Figure 18 : Schématisation du cycle hydrologique des métaux traces en milieu aqueux (d'après Salomons et Förstner, 1984)

Les échanges entre sédiment et eau sont particulièrement importants. Concrètement, les ETM des sédiments et des eaux interstitielles peuvent se retrouver en solution sous forme particulaire ou dissoute lors des opérations de dragage qui entraînent un brassage des sédiments et modifient les paramètres physico-chimiques du milieu dont les conditions d'oxydo-réduction et le pH (Eggleton et Thomas, 2004).

IV.2.3.1- Caractéristiques physico-chimiques, utilisations et sources de pollution Des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie...(Miquel, 2001).

Les métaux lourds sont caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g.cm^{-3} .

Les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols. Ils sont fixés dans les roches sous forme d'oxydes ou de silicates, et sont diffusés dans l'environnement avec l'érosion.

IV.2.3.1.1. Le plomb

Le **plomb** est issu d'un minerai : la galène. Son utilisation est directement liée à la métallurgie notamment sous l'empire romain (monnaie, canalisations, vaisselle) puis lors de la révolution industrielle. Pendant la première moitié du siècle, le plomb est utilisé dans l'industrie, l'imprimerie et les peintures, puis dans la seconde moitié du siècle l'utilisation dominante est liée aux carburants automobiles (ajouté à l'essence comme antidétonant). Cette utilisation est aujourd'hui interdite (arrêté du 23/12/99).

La contribution des sources naturelles à la concentration de plomb dans l'environnement est faible. Par différents processus de désagrégation, les roches libèrent du plomb qui passe dans la biosphère et l'atmosphère, puis finit par retourner à l'écorce terrestre sous la forme de roches sédimentaires. Les sources anthropiques sont directement liées à l'utilisation de ce métal. L'émission du métal est soit concomitante à son utilisation (plomb dans l'essence comme antidétonant), soit retardée par rapport à l'utilisation (plomb dans batteries).

IV.2.3.1.2. *Le cadmium*

Le **cadmium** reste un métal inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle. Il est un constituant mineur de divers minerais de métaux. Lors de la découverte de ses propriétés physico-chimiques, il fait son apparition dans les batteries, dans les protections anti-corrosion (cadmiage) et comme stabilisant dans les plastiques et les pigments.

Le volcanisme est la principale source d'émission dans l'atmosphère, complétée par l'évaporation de surface des océans ainsi que les émissions végétales (Ramade, 1992). Les sources anthropiques sont directement liées à l'utilisation de ce métal : dans les piles et dans les activités minières et métallurgiques.

IV.2.3.1.3. *Le mercure*

Le **mercure** est rare dans le milieu naturel, se trouvant à l'état de traces dans les roches mais à des concentrations justifiant parfois une exploitation. Il est extrait du cinabre (sulfate de mercure) et utilisé depuis l'Antiquité. Il est présent naturellement dans l'écorce terrestre. On le rencontre sous trois états fondamentaux dans l'environnement : les vapeurs de mercure Hg^0 , les composés inorganiques Hg^{2+} et les composés méthylés $\text{CH}_3\text{-Hg}$ et $(\text{CH}_3)_2\text{-Hg}$.

L'activité volcanique associée à l'évaporation des océans est à l'origine de la dispersion des vapeurs de mercure Hg^0 dans l'atmosphère. Sous l'action de la lumière, le mercure Hg^0 peut être oxydé en Hg^{2+} , forme hydrosoluble pouvant retomber sur les sols et rejoindre les eaux de surface. Ensuite dans l'eau, le mercure Hg^{2+} , sous certaines conditions, peut être méthylé par l'action des bactéries aboutissant aux formes alors dites méthylées.

L'homme a profité des nombreuses propriétés du mercure :

- Sa caractéristique de métal liquide a permis son utilisation en instrumentation (thermomètres, baromètres) ;
- le mercure est utilisé dans les processus d'extraction de l'or et l'argent (formation d'amalgames) ;

- Les installations électriques (piles, lampes fluorescentes), les peintures et industries de traitement de pulpes de bois représentent 55% de l'utilisation (Boening, 2000) ;
- le mercure est également employé en agriculture comme fongicide, dans les industries pharmaceutiques comme antiseptique (mercurochrome), en médecine (dans les vaccins), en dentisterie (amalgames dentaires à base d'étain).

IV.2.3.1.4. Le cuivre

Le **cuivre** est un oligo-élément nécessaire à la vie, pouvant présenter des effets toxiques à partir d'un certain seuil de concentration. Dans la nature, on le trouve surtout sous forme de sulfures cuivreux (valence +1) ou cuivrique (valence +2), d'oxydes de cuivre (CuO) ou de carbonates basiques (malchite, azurite). Le cuivre se trouve dans les roches basaltiques, les schistes et à moindre mesure dans le granit. Dans les sols, 98% du cuivre se trouve sous forme complexée à la matière organique.

IV.2.3.2- Toxicocinétique - toxicodynamie

IV.2.3.2.1. Le plomb

Le plomb absorbé par l'organisme par inhalation ou par ingestion est distribué par le sang à différents organes (Pain, 1995): le foie, les reins, la rate, la moelle osseuse et surtout les os. Le plomb est transporté par les hématies (fixé aux groupements thiols), le plomb sanguin ne représentant que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb présent dans l'organisme ; les tissus mous (reins, foie, rate...) en contiennent 5 à 10 % et plus de 90 % est fixée sur les os. Le plomb est principalement (75 %) éliminé dans les urines. 15 à 20 % est éliminé dans les fèces. Le plomb est également excrété dans la salive, dans la sueur, dans les ongles, dans les cheveux..

Au niveau de la moelle, le plomb a une grande affinité pour les groupements thiols et inhibe plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hème. Outre la diminution de l'érythropoïèse par inhibition de la synthèse de l'hème, le plomb possède aussi une toxicité directe sur les hématies circulantes et provoque une hémolyse. Le plomb exerce une action neurotoxique périphérique et centrale. Il interfère avec la synthèse et la libération de l'acétylcholine. L'action neurotoxique pourrait résulter en partie de l'accumulation de l'acide delta-aminolévulinique.

IV.2.3.2.2. Le cadmium

Seulement 5% du cadmium ingéré est absorbé par l'organisme, une déficience en calcium ou en fer pouvant augmenter ce pourcentage. La principale source d'exposition est l'ingestion d'aliments d'origine aquatique.

Le transport du cadmium est assuré par le sang, par fixation à l'hémoglobine des hématies. Le cadmium est ensuite accumulé principalement dans les reins et le foie. L'excrétion est un processus très lent, le cadmium s'accumulant ainsi dans les organismes. Il existe un système de détoxification : l'entrée du cadmium dans les cellules induit la synthèse de métallothionéines, qui le fixent et le rendent non toxique. D'autres substances peuvent activer la synthèse de ces méthallothionéines mais lorsque la synthèse de celles-ci n'est plus proportionnelle à l'accumulation de cadmium, les effets toxiques apparaissent (Klaassen et Liu, 1997).

IV.2.3.2.3. Le mercure

Le mercure sous forme $\text{CH}_3\text{-Hg}$, apporté par les aliments d'origine aquatique, est résorbé à 95% par les intestins.

Chez les mammifères, les formes organiques et inorganiques du mercure présentent une forte affinité pour les ligands portant des groupements thiols (-SH). Ainsi l'ion mercurique (Hg^{2+}) se fixe aux groupements -SH des protéines, de la cystéine ou du glutathion. Le $\text{CH}_3\text{-Hg}$ est associé aux hématies (liaison à l'hémoglobine), diffusant ainsi dans tous les organes et franchissant les barrières hémato-méningée et placentaire.

Cependant la toxicité du mercure est très variable selon la forme chimique :

- le mercure sous forme liquide (Hg^0) est peu toxique car très peu absorbé par voie orale. L'ingestion de mercure quitte le corps en quasi-totalité (plus de 99 %) par les voies naturelles (selles, urine) ;

- le mercure métallique sous forme de vapeur (Hg^0) : le mercure, en chauffant, se transforme en vapeur. Il est alors inhalé, et va, par conséquent, dans les poumons et dans le sang.

Le mercure est alors transporté dans les différentes parties du corps, notamment dans le cerveau, organe cible des intoxications par vapeurs mercurielles

- le mercure sous forme ionisé peut pénétrer dans le corps par voie orale (inhalation) ou cutanée se concentrant dans le foie et les reins ;

-le mercure organique a déjà été absorbé et assimilé par un organisme vivant et se retrouve dans les tissus carbonés de celui-ci. Il peut être à nouveau ingéré par un autre (exemple : mercure absorbé par les poissons et crustacés, concentré dans les parties digestives, elles-mêmes consommées par les humains). Cette forme est très toxique. Le drame de Minamata (Japon) vient du fait que le mercure assimilé par la population autochtone était du méthylmercure, issu des poissons et coquillages. La toxicité du méthyl-mercure se caractérise par des troubles nerveux (parésie, ataxie, rétrécissement du champ visuel) chez l'adulte et des dommages cérébraux et retard d'apprentissage chez les enfants exposés *in utero*. Les premiers effets neurotoxiques décelés chez l'adulte surviennent à partir d'un certain seuil, seuil de

concentration minimale de $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ dans le sang et $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les cheveux ;

-la toxicité des composés inorganiques du mercure dépend de leur solubilité, le chlorure de mercure étant le plus toxique. Ce produit est néphrotoxique, par la mise en place de complexes auto-immuns.

IV.2.3.2.4. Le cuivre

Le cuivre est résorbé par l'estomac et l'intestin grêle après complexation sur les acides aminés ou liaison aux métallothionéines. Il est ensuite véhiculé par l'albumine, par des acides aminés tels que l'histidine ou la thréonine, ou par les hématies (fixé à l'érythrocupréine). Le cuivre est ensuite stocké dans le foie.

Le cuivre joue un rôle très important dans diverses fonctions car il est un cofacteur de nombreuses protéines (métabolisme du fer et hématopoïèse, synthèse de l'élastine et du collagène, fonctionnement de système nerveux central, pigmentation, action anti-oxydante).

IV.3- Les éléments traces métalliques dans les sédiments :

IV.3.1- Formation des sédiments

IV.3.1.1. Origine des particules sédimentaires

Les particules solides constituant les sédiments ont trois origines (Chamley, 2000) :

Terrigène lorsque les particules proviennent de l'érosion des continents, allo chimique lorsque les particules proviennent du bassin sédimentaire lui-même ou ortho chimique qui correspond aux précipités chimiques dans le bassin sédimentaire ou à l'intérieur du sédiment durant la diagenèse.

Les particules d'origine terrigène sont issues de l'altération superficielle des roches selon des mécanismes physique (érosion éolienne et variations de température), chimique (hydrolyse, acidification et salinité) et biologique (activité des microorganismes).

Les particules d'origine terrigène sont issues de l'altération superficielle des roches selon des mécanismes physique (érosion éolienne et variations de température), chimique (hydrolyse, acidification et salinité) et biologique (activité des microorganismes).

Les sédiments de rivière résultent d'une accumulation de particules en suspension au fond des cours d'eau, appelée sédimentation. La sédimentation dépend de trois grands types de paramètres intimement liés : les paramètres hydrodynamiques (débit de la rivière, direction du courant, forme et profondeur des cours d'eau), physiques (taille des particules) et chimiques (conditions de pH et d'oxydo-réduction) (Cojan et Renard, 1997).

IV.3.1.2. Origine des sédiments du Liban

Dans les zones méditerranéennes, à climat humide modéré comme le Liban, l'érosion physique ainsi que la corrosion chimique jouent un rôle important, surtout dans les régions montagneuses où les pluies sont abondantes. Par suite, les fleuves, les autres cours d'eau, le ruissellement diffus et les vents transportent de grandes quantités de matériel dissous et particulaire à la mer et constituent des sources importantes de sédiments terrigènes.

La nature détritique des sédiments marins côtiers du Liban a été signalée par plusieurs auteurs qui ont remarqué une grande influence des apports fluviaux des principales rivières du Liban sur la minéralogie des sédiments marins (Beydoun, 1976; El-Kareh, 1984). En effet, l'importance de l'érosion sur le matériel sédimentaire apparaît nettement au niveau des canyons et des gorges visibles sur le flanc ouest du Mont-Liban.

Des études géophysiques récentes à terre et en mer montrent que ce réseau de canyons se prolonge sous l'eau jusqu'au pied du talus continental où se sont accumulées des épaisseurs considérables de sédiments vraisemblablement d'origine terrigène (Elias *et al.*, 2007). Notons que l'impact de l'érosion côtière sur la composition chimique des sources karstiques le long du littoral libanais a été mis en évidence dans l'étude effectuée par Saad *et al.* (2005). Ces derniers ont détecté des enrichissements en Ca et en Mg au niveau de ces eaux, ce qui est lié, selon ces auteurs, à la dissolution des roches carbonatées abondamment présentes au niveau de la côte libanaise.

Il est important dans ce contexte de donner un rappel de la géologie de ce massif montagneux.

Le Liban constitue le segment central de la plateforme carbonatée de la marge levantine (Dubertret, 1955). Une multitude de niveaux géologiques attestent de la présence d'importantes épaisseurs de dolomite (carbonates de Ca et de Mg) ou de marnes (roches carbonatées à forte teneur en silicates) ou de craie (CaCO₃ quasi pur).

Exceptionnellement, il existe au cœur de la série stratigraphique un niveau de grès (roche détritique issue de l'agrégat ion et la cimentation des grains de sable) souvent ferrugineux qui peut atteindre au niveau du Liban Central et Sud une épaisseur d'environ 200 m.

Enfin, des épanchements de roches volcaniques existent aussi à deux niveaux différents de la stratigraphie. Les basaltes du Jurassique sont exposés dans presque tous les bassins versants des principales rivières du pays alors que les roches volcaniques (principalement basaltiques) d'âge Miocène à Quaternaire du plateau d'Akkar couvrent une grande superficie aux pieds du massif d'Akkar et continuent en Syrie vers Homs. L'épaisseur de la série stratigraphique du Mont-Liban est estimée à environ 6 km à terre, dont plus que 4 km sont déjà érodés des hauts plateaux du Mont-Liban (Daeron, 2005).

Donc et suite à l'érosion du continent, on s'attend à ce que les particules sédimentaires transportées par l'eau de pluie et les fleuves sous formes de particules en suspension soient particulièrement riches en carbonates d'autant plus que les roches carbonatées sont les seules à atteindre le littoral libanais (Sanlaville, 1977).

Outre les sédiments ayant comme origine le Mont-Liban, la dénudation de l'île de Chypre par l'eau de pluie et les rivières constitue une source potentielle de sédiments (Emelyanov et Shimkus, 1986).

L'atmosphère peut avoir une importante contribution aux sédiments marins, les aérosols constituent les vecteurs principaux de cette contribution (Nriagu, 1989).

Par suite, nous pouvons conclure d'après la littérature que les sédiments étudiés sont largement détritiques provenant principalement de l'érosion du continent avec une possible légère contribution des apports biotiques marins.

IV.4- Propriétés physico-chimiques des sédiments

IV.4.1-Granulométrie des sédiments

Les sédiments sont habituellement décomposés en deux principales fractions, la fraction grossière et la fraction fine.

La fraction grossière présente une granulométrie supérieure à 50 μm et est divisée en sous fractions Norme Afnor, NF X 31-107) :

- > 2 mm : débris végétaux ou agrégats
- entre 2 mm et 200 μm : sables grossiers
- entre 200 et 50 μm : sables fins et limons

La fraction fine présente une granulométrie inférieure à 50 μm se divise également en sous fractions Suivantes :

- entre 50 et 20 μm : limons grossiers
- entre 20 et 2 μm : limons fins
- < 2 μm : colloïdes ou argiles

La connaissance de la granulométrie est particulièrement importante car les fractions fines et en particulier les argiles assurent la cohésion des sédiments en raison de leurs propriétés électriques et leur structure en feuillets. Les ETM se trouvent préférentiellement adsorbés sur les fractions fines, car celles-ci présentent de très grandes surfaces spécifiques comportant de nombreux sites d'adsorption. Les fractions fines peuvent être constituées de composés actifs pour les ETM tels que les hydroxydes ou les matières organiques. Ainsi, dans les sédiments de la Seine, (Carpentier *et al.* 2002b) ont montré que le Cr, le Fe, l'Al, le Mn et le Ni étaient majoritairement présents sur les fractions fines.

IV.4.2. Composition minéralogique des sédiments

Les minéraux, de par leurs propriétés physico-chimiques, sont capables de réagir avec les ETM présents dans le milieu environnant. En fonction de la répartition des ETM au sein d'un sédiment, ils seront faiblement ou fortement adsorbés donc plus ou moins mobilisables en fonction des conditions chimiques du milieu.

IV.4.2.1. Les minéraux primaires et secondaires

- Les silicates primaires

Les silicates primaires proviennent de la destruction physique de la roche mère. On les trouve principalement dans le sable et les limons fins ainsi que dans les argiles.

La structure des silicates primaires est basée sur des tétraèdres de silice SiO_4

qui peuvent se trouver soit sous forme d'unité isolée soit liés entre eux par leurs sommets de façon à former des chaînes simples ou doubles, des couches ou des réseaux tridimensionnels (Sposito, 1989).

Des substitutions isomorphiques de Si par Al, Al par Fe(III) et Mg par Fe ou Al se produisent simultanément aux substitutions de nombreux éléments traces.

L'attaque chimique des silicates primaires contribue à la libération d'espèces majeures telles que le Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} .

. Les cations métalliques Co^{2+} se trouvant dans les silicates primaires à l'état de traces sont libérés par érosion (Sposito, 1989).

- Les argiles

Les argiles sont des silicates d'alumine de formule générale $(n \text{ SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O})$.

La structure cristalline des argiles est disposée en feuillets constitués d'un empilement de couches tétraédriques de SiO_4 et de couches octaédriques de Al^{3+} . La substitution des ions Si^{4+} et de couches octaédriques de Al^{3+} par des ions divalents ou trivalents au sein des feuillets est une propriété fondamentale des argiles permettant d'expliquer leur affinité pour les éléments traces métalliques. Par cette substitution, les argiles sont chargées négativement. Cependant, il existe Cu_2O et Zn_2O aussi d'autres charges négatives à la surface des feuillets dues par exemple à des fonctions hydroxyles. Ces charges sont capables de former des liaisons avec les éléments métalliques cationiques.

- Les oxydes et hydroxydes

Par leur grande abondance dans la lithosphère et leur faible solubilité aux pH des sols, l'aluminium, le fer et le manganèse constituent la plupart des oxydes, oxy hydroxydes et hydroxydes (Sposito, 1989).

Les oxydes de fer se présentent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et d'oxy-hydroxydes et leur structure est composée de Fe, O et/ou OH. Les hydroxydes de fer possèdent des groupements hydroxyles –OH sur leur surface, ce qui leur confère des propriétés acidobasiques. Ils seront donc très fortement impliqués dans les mécanismes d'adsorption des cations métallique en solution.

Le fer peut se trouver sous forme divalente FeO , $\text{Fe}_3(\text{OH})_2$, mais également être sous forme trivalente (Fe_2O_3) (Cornell et Schwertmann, 2003). Les composés ferriques les plus communément rencontrés dans les systèmes environnementaux sont (Cornell et Schwertmann, 2003) : la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), qui est la forme hydroxyde la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, la ferrhydrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) qui est un oxyde de fer amorphe très répandu dans les environnements de surface et l'hématite (Fe_2O) qui est une forme cristalline très répandue dans les sols et les roches et est extrêmement stable d'un point de vue thermodynamique.

IV.4.2.2. La matière organique :

La matière organique est constituée de biomolécules telles que les acides organiques, les amines ou les polysaccharides produits par les microorganismes ainsi que les substances humiques. Toutes ces molécules présentent certaines caractéristiques qui seront déterminantes pour leur interaction avec les ETM (Sposito, 1989) telles que l'existence d'une grande variété de groupements fonctionnels réactifs (carboxyliques, carbonyles, amines, phénoliques, alcooliques...) et un caractère anionique sur le réseau macromoléculaire ayant des effets sur la réactivité des groupes fonctionnels.

L'adsorption des cations à la surface des minéraux et matières organiques est contrôlée par les charges de surface qui dépendent du pH (Park, 1965). Le point de charge nulle permet de caractériser la capacité d'adsorption des ETM sur la surface en fonction du pH.

Il s'agit de la valeur de pH pour laquelle le nombre de charges protoniques de surface positives et négatives se compense. Les ions s'adsorbant sur une charge opposée à la leur, l'adsorption ne devient significative qu'à un pH voisin ou supérieur au pH de point de charge nulle.

Cependant, les interactions entre ETM et groupes minéralogiques sont beaucoup plus complexes et ne se limitent pas à des phénomènes d'adsorption. En effet, les ETM peuvent également être co- précipités à la surface des minéraux ou bien des substitutions de cations dans les réseaux cristallins peuvent se produire, comme nous allons le voir dans le cas des oxydes.

CHAPITRE II:

MATERIELS ET METHODES

Partie 1 : Descriptions des sites :

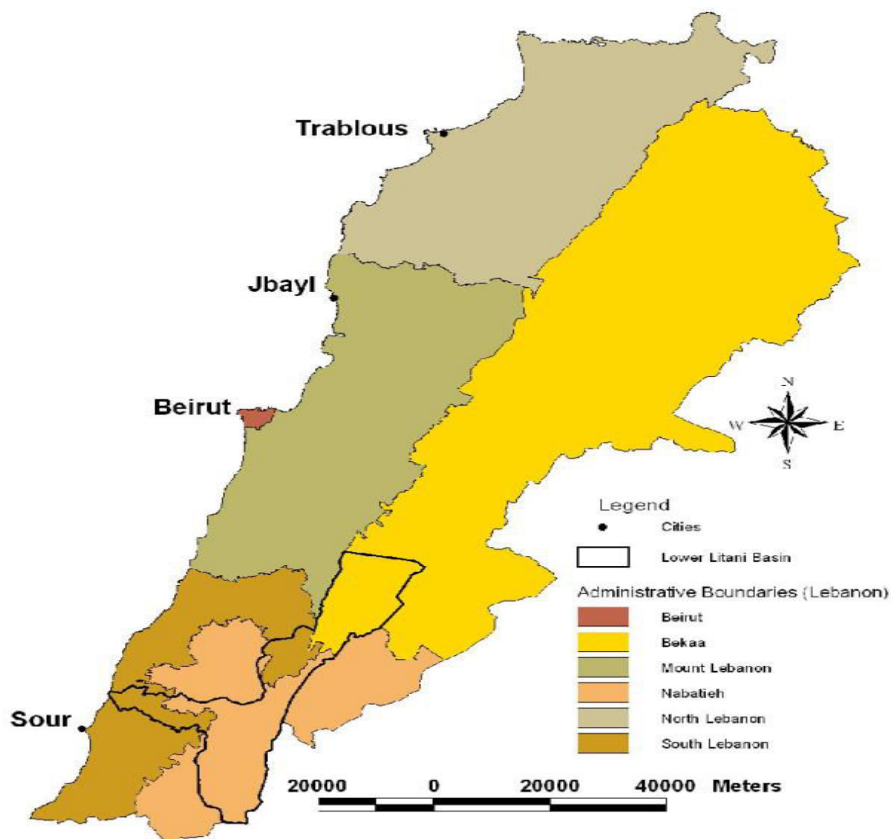
I.1-Sites d'études

Le Litani s'écoule 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 mer méditerranée, 7 km au nord de Tyr (Liban sud).

La zone d'étude se situe dans le bassin inférieur du Litani est caractérisé par une altitude maximale qui atteindra 500-600 m. Le bassin inférieur du Litani situé en dessous du Lac a une superficie totale de 616 km².

Et, qui commence à Qelia situé à l'ouest de Bekaa, zone à une altitude de 500m, où les tendances sont dans une direction nord-sud. Près de Deir Mimess et à une altitude de 480 m, la rivière Litani change de direction vers une orientation est-ouest, et l'altitude de la rivière Litani diminue progressivement de 300m à 50m, jusqu'à ce qu'elle atteigne la mer dans la zone Qasmieh. La région qui concerne notre étude couvre 28% du bassin versant du Litani.

Dans notre étude, nous avons choisi la partie inférieure du bassin du Litani au sud du Liban (carte 12) et qui résulte d'une importance hydrologique parce que cette partie du Litani est commune entre les trois provinces (Muhafazat) : Sud, Bekaa et Nabatiyeh, les six régions à étudier et en tenant compte de l'importance socio-économique, des activités agricoles et la présence des différents affluents dans ces régions. Quatre sites touristiques importants ont été identifiés sur la rivière Litani, à des endroits où la rivière est facilement accessible (tableau11), (carte 13).

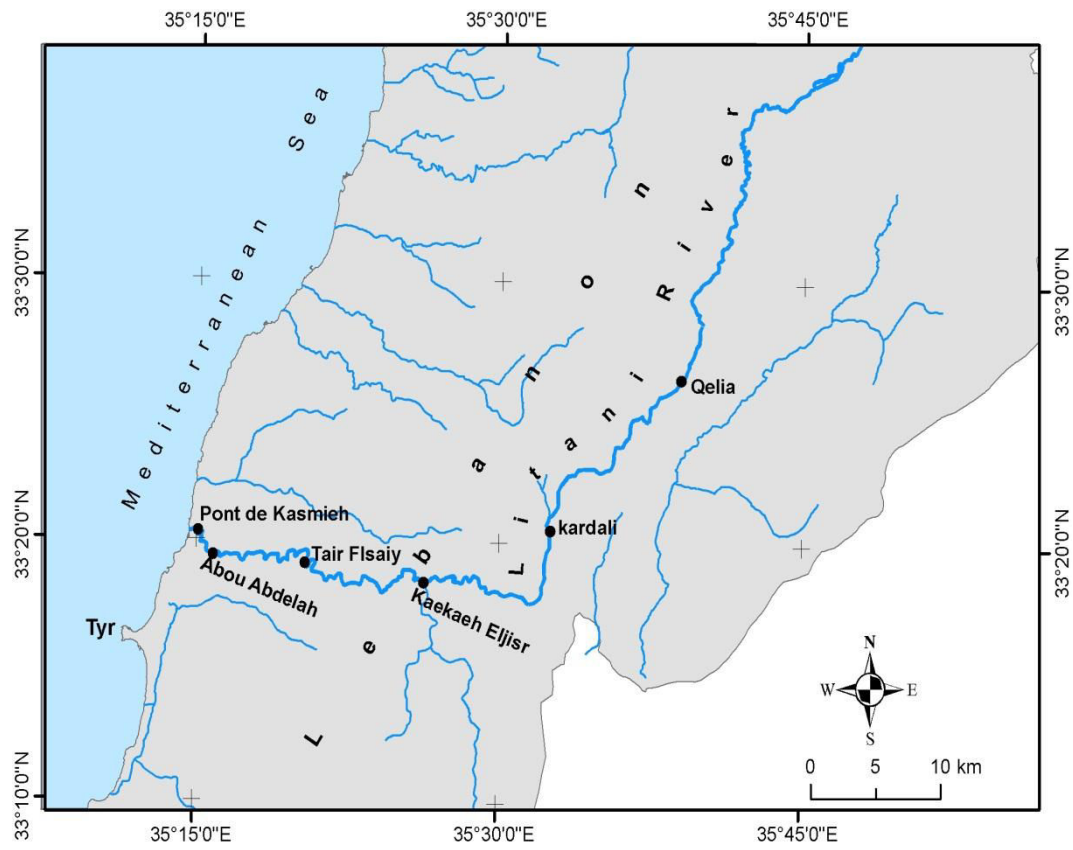


Carte 12: Le bassin inférieur du Litani encadré en noir (Khoury et al, 2006).

CHAPITRE 2

Tableau 11: Les coordonnées et les descriptions des sites

Sites		Coordonnées			Types d'activités économiques	Descriptions des activités
		Latitudes	Longitudes	Altitude		
Qelia	S1	33° 26' 21" N	35° 38' 55" E	510m	Site de la carrière et des zones touristiques stations de pompage	3 carrières, 4 restaurants, cultures du champ (végétaux)
Khardali	S2	33° 20' 34" N	33° 32' 34" E	257m	Agriculture et zone touristique.	5 restaurants, cultures du champ, pisciculture
Kakaeyat Eljisir	S3	33° 18' 31" N	35° 26' 18" E	159m	Agriculture et zone touristique.	18 restaurants, cultures des agrumes et avocats
Tair Flsaiy	S4	33° 19' 10" N	35° 20' 27" E	172m	Zone touristique	15 restaurants et il Ya des cultures des agrumes et des végétaux
Abou Abdellah	S5	33° 19' 26" N	35° 15' 50" E	15m	Les sites de végétation	Cultures d'agrumes et des bananes et il ya 4 restaurants, charbon,
Qasmieh	S6	33° 20' 22" N	35° 15' 04" E	3m	Zone Urbain, canal d'irrigation et zones agricoles.	Cultures d'agrumes et des bananes et il y a 8 restaurants, hôtels, 2 stations des fuels, usine d'aluminium, canal d'irrigation principales qui distribue l'eau pour le Project Qasmieh Ras Ein.



Carte 13: Carte des Sites d'études sélectionnés

Site 1 (Qelia) :

ce site se situe dans l'Ouest de Békaa (au-dessous du lac de Qaraoun) à 510 m d'altitude, et sur une surface de 500 hectare ayant un nombre l'habitants de 1474 avec 321 maison il est à une distance de 107 km du Beyrouth. Les eaux de ce site proviennent de la nappe Phréatique du Bekaa. La réalisation non surveillée et non contrôlée des puits artésiens et L'exploitation excessifs de la nappe phréatique, provoque une chute de débit et une sécheresse durant l'été. Qelia qui est située au nord de Blat est caractérisé par des flancs très raides, où le lit de la rivière n'est pas facilement accessible. Une contribution à la rivière Litani d'un ruisseau Éphémère existe à la fin de ce segment.

En été, période caractérisée par un faible débit, une activité touristique caractérise ce site.



Photo 1 : Qelia

Site 2 (khardali) :

Situé à 257 m d'altitude, un village ayant un nombre d'habitants 150000 ; nous avons choisi cette station pour évaluer la qualité de l'eau dans un point principal qui a un débit élevé et qui présente plusieurs effluents. Ce site est caractérisé par des activités agricoles et touristiques. Les conditions lumineuses permettent avec le substrat calcite qui caractérise cette station, un bon développement des macrophytes qui couvrent et envahissent la source en dehors de la période sèche.



Photo 2 : Khardali

Site 3 (Kakaeyat Eljisir) :

Se situe à 159 m d'altitude et avec une surface de 20000 hectares, et un nombre d'habitants de 3671, ce site est caractérisé par une activité touristique et agrotouristique importante. Pendant la période de précipitation, l'eau est troublée (mélange eau sédiment), tandis qu'elle est claire pendant la période sèche.



Photo 3 : Kakaeyat Eljisir

Site 4 (Tair Flsaïy) :

se situe à 172m d'altitude et à 65 km de Beyrouth et une surface de 513 hectare. Cette station qui a un nombre d'habitants de 15000 se trouve entourée par des fermes (poulets, vaches, moutons), et des terrains cultivés par le blé, et les agrumes. Tous les villages de cette région jettent leurs eaux usées dans cette station.

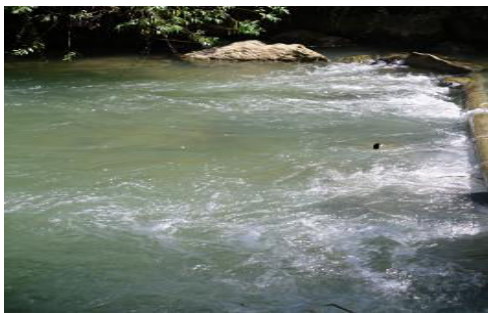


Photo 4 : Tair Flsaïy

Site 5 (Abou Abdellah) :

Se situe à 78 km de Beyrouth, avec une surface de 697 hectares, ce site est caractérisé par la présence d'une déchetterie ainsi qu'un camp de bédouin installé en rive droite du site, ce camp rejette ses eaux usées et ses déchets domestiques au niveau de cette station, Il se trouve tout de même des terres agricoles au niveau de ce site.



Photo5 : Abou Abdellah

Site 6 (Qasmieh) :

Ce point du Litani est situé au bord de la rivière et sur le principal la route de Beyrouth, près de la sortie à la mer.

C'est une région croissante de banane, avec l'irrigation de goutte. Ce site est considéré comme le collecteur de toutes sortes de pollution, ce site est caractérisé par une forte activité agricole banane et agrume ainsi que par la présence des nappes à côté de la rivière.



Photo 6 : Qasmieh

Partie 2. Traitements et méthodes d'analyse de l'eau

I.1- Mode d'échantillonnages

I.1.a-Mode d'échantillonnage de l'eau

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

Les échantillons ont été conservés dans des glacières jusqu' au laboratoire, où ils doivent être analysés dans les jours qui suivent, Sur chaque site d'échantillonnage, environ 2000 ml d'eau brute est prélevée (Jurdi, 2001).

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

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

Les eaux brutes étaient placées dans des glacières (in situ) puis transférées au laboratoire. La filtration était réalisée le lendemain en laboratoire (Jurdi, 2001).

Cinq cent millilitres d'eau brute sont récupérés afin d'analyser la concentration totale en éléments

trace. La température des eaux est mesurée in situ, au thermomètre à mercure. Dès le retour

au laboratoire les échantillons sont placés dans l'obscurité en chambre froide à une température avoisinant les 5°C. Filtration, acidification, obscurité, température de 5°C évitent aux eaux d'évoluer, ainsi les mesures en éléments trace et en cations peuvent être réalisées quelques mois après la campagne.

Par contre, il est fortement conseillé de mesurer les anions et le COD et le BOD dans les semaines qui suivent. Après une série de tests nous avons opté pour les mesurer en laboratoire dès le lendemain.

I.1.b- mode d'échantillonnage des sédiments

Notre choix s'est porté sur les surfaces de façon à ne pas récupérer les métaux d'origine anthropique qui sont stockés essentiellement dans les premiers mètres des sols et de granulométrie relativement fine. La séquence de traitement d'un sédiment se déroule de la façon suivante.

1) Séchage

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

2) Homogénéisation

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

3) Tamisage

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

4) Dissolution

Il s'agit d'oxyder la partie organique et de dissoudre la matrice minérale du sédiment par une série d'attaque. (Annexe 5).

II-Conservation des échantillons

Avant l'analyse pour la conservation des échantillons d'eau, ceux-ci sont traités puis stockés à l'abri de la lumière à 5°C. on ajoute 500 µL d'acide nitrique ultra-pure (dans 1 mL d'échantillon) pour les échantillons destinés à la mesure des métaux car l'acide limite l'adsorption des métaux sur les parois et la matière organique, tue et empêche le développement de microorganismes qui pourraient capter les métaux.

Les sols et sédiments tamisés sont stockés, après séchage, à l'abri de la lumière à 25°C sans traitement particulier.

II.1- Conditionnement du matériel et prélèvement destiné au stockage et à l'analyse des eaux et des sédiments :

Le matériel destiné au stockage et à la préparation des eaux en vue de leur analyse est soigneusement lavé en salle blanche, selon le protocole résumé dans le Tableau 12,13 afin d'éviter tous risques de contamination de nos eaux (désorption/adsorption d'éléments sur les parois, contacts atmosphériques).

CHAPITRE 2

Tableau 12: Techniques de stockage des eaux étudiées

		STOCKAGE					
	Elément	Cations	Anions	Alcalinité	COD	Traces	Traces
	Phase	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	<0.22µm	totale
Récipient	Nature	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille	Bouteille
	Volume	125ml	60ml	60ml	60ml	60ml	60ml
Lavage	Acide	HCl1N	H ₂ O UP	H ₂ O UP	Acetone	HCl 1 N	HCl 1 N
	Temps	24h	24h	24h	24h	24h	24h
Rinçage	Liquide	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP	H ₂ O UP
	Répétition	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois	3 fois
Filtration	Type	Frontale	Frontale	Frontale	Frontal	Frontale	Non
Appareil	Volume	250ml	250 ml	250 ml	250 ml	250 ml	Non
	Matériaux	PC	P C	P C	PC	P C	Non
Filtre	Porosité	0.22µm	0.22 µm	0.22µm	0.22µm	0.22 µm	Non
	Matériaux	AC	AC	AC	AC	AC	Non
Conservation	PH	≈2	≈2	≈2	≈2	≈2	Non
	Acide	HNO ₃ Bid	Non	Non	HClBid	HNO ₃ Bid	Non
	T°	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C	5°C
	Lumière	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.	Obsc.

II.2-Mode opératoire:

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

Pour les tests avec le pH-mètre et le conductimètre:

- On rince plusieurs fois le récipient avec l'eau de la rivière.
- On remplit les récipients avec les échantillons d'eau.
- On met les électrodes dans l'eau pendant à puis on note le pH et la conductivité.
- On note finalement la valeur dans la fiche d'analyse physico-chimique.

La température, le pH et la conductivité sont déterminés sur le terrain, alors que leurs doubles devront être analysés au Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques, Université Libanaise- Liban, sont transportés ultérieurement de la même manière.

- (1) L'appareil à filtration est également lavé au moins pendant 24h à l'acide chlorhydrique 1N, puis rincé à l'eau ultra pure et séché à l'étuve.
- (2) Le tube en pyrex pour le COD est enveloppé par le papier aluminium tout de suite après la filtration.

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

PC : Polycarbonate; AC : Acétate de cellulose; HNO₃ Bid : HNO₃bidistillé 10-12N;

HCl Bid : HCl bidistillé 10-12N.

II.3- Méthodes Analytiques

D'une manière schématique, on peut décrire le processus d'analyse physico-chimique selon le Logigramme (figure 19) suivant :

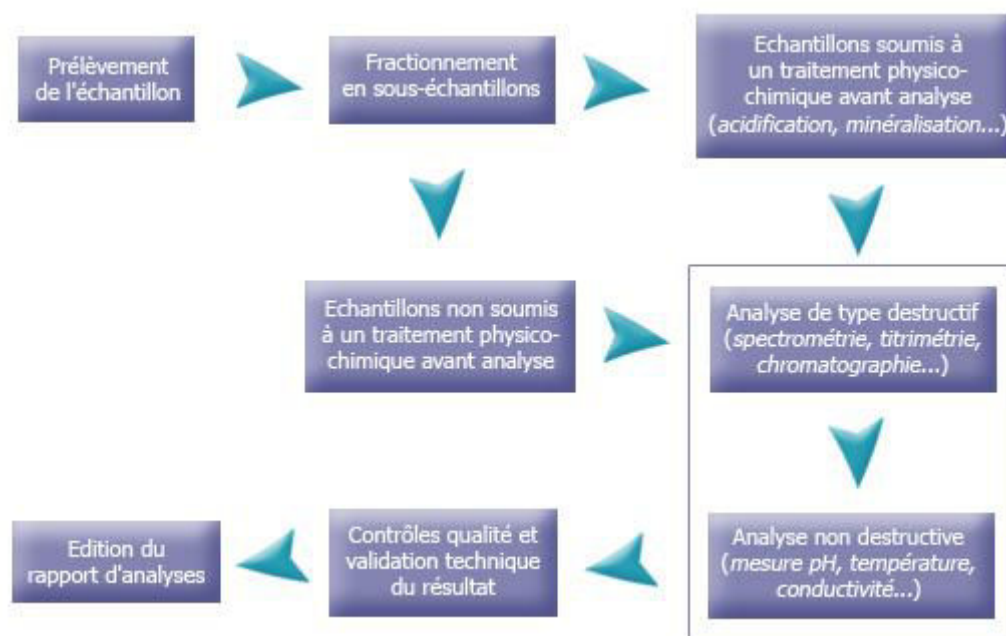


Figure19 : Logigramme d'analyse physicochimique de l'eau

CHAPITRE 2

Table 1.3 : Les méthodes analytiques des analyses

Paramètres	Abréviation	Unit	Méthodes analytiques
pH	pH	pH	pH Mètre Model HI 98103
Température	T	°C	Thermomètre
Conductivité Électrique	Ec	$\mu\text{m sec}^{-1}$	Electrometric Hatch Model 44600 ($0.1\mu\text{S cm}^{-1}$)
Total Dissolve Solide	TDS	mg/l	Electrometric Hatch Model 44600 (0.1 mg L^{-1}).
Nitrate	NO ₃	mg/l	Spectrophotomètre Méthode: EPA 352.1
Nitrite	NO ₂	mg/l	Spectrophotométrie : EPA 354.1
Ammoniacal	NH ₄	mg/l	Spectrophotométrie
Phosphates	PO ₄	mg/l	ISO 6878:2004
Sulfate	SO ₄	mg/l	Spectrophotométrie: AOAC 973.57.
Calcium	Ca	mg/l	Photomètre de flamme
Magnésium	Mg	mg/l	FlammePhotomètre
Chlore	Cl	mg/l	Titrimétrie
Potassium	K	mg/l	FlammePhotomètre
Sodium	Na	mg/l	FlammePhotomètre
Analyse des métaux	Fe, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, K, Ni, Mn, Pb	mg/l	Atomique Absorption Spectrophotomètre (AOAC 974.27).

II.4-Paramètres physico chimiques de l'eau

La température, le pH et la conductivité influencent la distribution des polluants, affectent leur devenir dans la rivière et contrôlent leur spéciation et donc leur répartition entre les phases dissoute et particulaire. Ces mesures sont donc nécessaires pour comprendre l'évolution d'autres paramètres (Annexe 4) représente une fiche d'analyse sur le terrain.

II.4.1-Température

La température de l'eau de surface varie en fonction de la température ambiante d'une part et celle de la saison d'autre part. La température de l'eau est un paramètre de confort pour les usagers. Elle permet également de corriger les paramètres d'analyse dont les valeurs sont liées à la température (conductivité notamment).

De plus, en mettant en évidence des contrastes de température de l'eau sur un milieu, il est possible d'obtenir des indications sur l'origine et l'écoulement de l'eau. La température doit être mesurée sur le site et dans le laboratoire. Les appareils de mesure de la conductivité ou du pH possèdent généralement un thermomètre intégré.

II.4.2- pH

Le pH est conditionné par l'environnement, il est acide dans les eaux des aquifères sableuses ou granitiques et alcalin dans les aquifères calcaires. Ce pH de l'eau conditionne ensuite les équilibres physico-chimiques du milieu.

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

II.4.3- Conductivité

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

II.4.4- TDS

Le TDS : signifie la totalité des solides dissous et représente la concentration totale des substances dissoutes dans l'eau. Le TDS est composé de sels inorganiques et de quelques matières organiques. Les sels inorganiques communs trouvés dans l'eau incluent le calcium, le magnésium, le potassium et le sodium qui existent tous sous forme des cations et d'autres sous forme d'anions comme les carbonates, les nitrates, les bicarbonates, les chlorures et les sulfates. Ces minéraux peuvent provenir d'activités humaines. Les eaux de ruissellement agricoles et urbaines peuvent provoquer un surplus de minéraux dans les sources d'eaux comme les bassins d'eaux usées, eaux usées industrielles et le sel qui est utilisé pour dégivrer les routes. La méthode normalisée pour déterminer le TDS consiste à faire évaporer une quantité connue d'un échantillon d'eau en le chauffant à °C. Il suffit ensuite de peser le résidu de solides obtenu.

II.5 -Pour les anions majeurs : Chlorure, Nitrates, Nitrites, Sulfates, Phosphates.

Les mesures des anions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NO_2^- , PO_4^{3-} , ont été réalisées à l'Université libanaise (Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques, Université Libanaise- cette méthode spectroscopique étant linéaire dans le domaine des concentrations des éléments sur lesquels nous travaillons (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ,...), les surfaces de chaque pic étaient comparées à celles d'un étalon multi élémentaire pour en déduire la concentration en chaque élément dans l'échantillon.

La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Étalonnage / Étalon en temps qu'échantillon

5 échantillons / Étalonnage / 5 échantillons / Étalonnage /

Étalon en temps qu'échantillon..... La précision sur la mesure est de l'ordre de 2 à 5%.

II.6- Mesures des éléments traces

Les concentrations en éléments traces (ppm) dans l'eau ont été mesurées par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique. Les échantillons sont placés dans une enceinte pressurisée afin d'éviter au maximum toute contamination. La méthodologie de préparation des échantillons et des standards utilisés par le laboratoire sont présentés dans l'annexe 4. (Codex adopted- AOAC official méthodes 974.27).

II.6.1- Spectrométrie d'absorption et émission atomique: mesure des cations et des anions majeurs

Les concentrations en cations majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ , K^+ ont été mesurées par spectrométrie absorption/émission atomique avec un appareil Perkin-Elmer 5100 ZL.

Le principe de cet appareil est le suivant :

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

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

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

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

(température, courants d'air sur la flamme ...) et moins sensible quand elle fonctionne en émission atomique.

CHAPITRE 2

En tenant compte de la grande variété des eaux étudiées et des limites de fonctionnement de l'appareil (limites de détection et de saturation, sensibilité optimale, linéarité des courbes d'étalonnage), nous avons travaillé, la majorité du temps, avec des étalons dont les concentrations en ppm étaient comprises entre 0,1 et 0,6 pour le magnésium, 0,6 et 5 pour le calcium, 0,5 et 2 pour le potassium et enfin entre 1,5 et 15 pour le sodium. Pour se ramener à cette gamme de concentrations, en ce qui concerne le magnésium et le calcium, toutes les eaux ont été diluées d'un facteur allant de 12 à 30 selon leurs richesses. Concernant le potassium et le sodium seuls les « sites 3 et 6 » ont été dilués d'un facteur 5. Dans le cas de (site 6) beaucoup plus chargées, les taux de dilution étaient plus élevés d'un facteur 2 pour le calcium et le magnésium mais en revanche plus faible d'un facteur 1,25 à 2,5 pour les autres éléments.

La machine ayant un meilleur taux d'ionisation pour des solutions dont le pH est compris entre 2 et 3, à l'identique des échantillons de terrain, l'eau dés-ionisée destinée à leur dilution a été acidifiée au même taux ($\text{pH} \approx 2$), avec le même acide (HNO_3 bi-distillé 12N) afin de ne pas modifier leur pH lors de la dilution. Cette solution d'eau ultra pure acidifiée sera utilisée par la suite pour faire le blanc machine. La séquence d'analyse se déroule de la façon suivante : Blanc/Etalon1/Etalon2/Etalon3/Blanc (terrain+chimie) /Étalon international/8 échantillons. Après cette séquence on passe un des trois étalons (de préférence l'étalon 2), si la concentration mesurée s'écarte de plus de 5% de sa concentration réelle, on recommence une séquence d'étalonnage. On renouvelle systématiquement l'étalonnage tous les 20 échantillons. Le premier blanc de cette séquence sert à régler la ligne de base du signal de sortie, c'est à dire à mesurer le bruit de fond de la machine, il faut qu'il soit le plus stable possible et le plus proche du zéro de DO. Les étalons sont des solutions multi-élémentaires (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) préparées à partir des solutions mono-élémentaires de chaque élément et d'eau ultra pure acidifiée à $\text{pH} \approx 2$ avec de l' HNO_3 bi-distillé à 12N. Ceci a pour but de se rapprocher le plus possible des matrices de base des échantillons analysés. Lors de la dilution des solutions (échantillons et étalon), on rajoute systématiquement 1% (en masse) d'une solution d'acide de Lanthane dans celles-ci (soit environ $2\mu\text{l}$ de La^{3+} à 1000 ppm dans 20 ml de solution). Cet ajout de lanthane permet de palier aux interférences spectrales entre le magnésium et le calcium. Pour chaque échantillon l'appareil effectue trois mesures consécutives de DO, calcule les concentrations d'après la courbe d'étalonnage ($\text{DO} = f(\text{concentrations})$) puis leur moyenne et la déviation standard. Il exclut automatiquement les mesures dont la DO dépasse de 25% celle de

l'étalon le plus concentré, au-dessus de laquelle la courbe de régression de l'étalonnage n'est plus valide. Ce paramètre est ajustable, nous l'avons délibérément fixé à 25%. L'erreur sur la mesure est en général inférieure à 2%, mais toujours en dessous de 5%.

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

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

II.6.2- Mesure par oxydation catalysée du carbone organique dissous

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

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

III- L'Analyses chimiques de la phase solide

Cette partie d'analyse a été effectuées en France au LEM laboratoires.

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

La CEC correspond à la quantité de cations échangeables d'une argile (cations inter foliaires et de bordure). La détermination de cette valeur pour les argiles de départ et les produits de réaction permet d'obtenir des informations sur la présence de cations en surface de l'argile, sur ses capacités d'hydratation et de gonflement.

III .1.1- Principe

La CEC est déterminée par dosage de la concentration résiduelle en un réactif resté en solution

après déplacement des **cations échangeables** par ce réactif. Les cations présents en solution

après échange sont analysés et une seconde valeur de CEC est obtenue par sommation des cations dosés. La CEC s'exprime en milliéquivalents pour 100 g de matière.

III .1.2- Conditions expérimentales et préparation des échantillons

Le réactif classiquement utilisé est le **chlorure de cobaltihexamine** ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) de masse

molaire 267,5 g.mol⁻¹ (Morel 1957, Mantin et Glaeser 1960). Une solution mère à 16,6.10⁻³ mol/L est préparée ; la cobaltihexamine représente dans cette solution 50 meq.L⁻¹. La masse d'échantillon utilisée est déterminée, d'après Orsiny et Remy (1976), de façon à ce que la quantité de cobaltihexamine consommée par l'échantillon soit comprise entre 65 et 90 % de la quantité initiale.

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

III .1.2.1- Dosage par spectrophotométrie UV-Visible (CECA472-Co)

L'ion cobaltihexamine restant dans le surnageant est dosé par colorimétrie (bande d'absorption à 472 nm) en se référant à une droite d'étalonnage établie à partir de solutions étalons.

Pour chaque échantillon, les mesures sont doublées puis la moyenne est établie sur les deux essais.

III .1.2.2- Dosage chimique des cations en solution (CEC Cat)

Le dosage des cations Na, K, Ca, Mg, Fe, Al et Si dans le surnageant est réalisé par **absorption atomique**, sur un appareil Perkin Elmer AA800 au LEM. La CECC correspond à

CHAPITRE 2

la somme des contributions de chacun des cations dosés.

Les valeurs de CECA472-Co ne sont pas prises en compte dans l'interprétation des résultats.



Photo 7.Préparation des échantillons



Photo 8. Centrifugeuse

III .2- Diffraction des rayons X (DRX)

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

III .2.1- Principe

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde comprise entre 0, et 10 Å. Quand un faisceau de rayons X rencontre un matériau, une partie du faisceau pénètre dans

le matériau (transmission et absorption) et l'autre partie du faisceau est diffusée, c'est-à dire réémise sous forme de rayons X dans des directions différentes de celle du faisceau incident. Un faisceau diffracté peut être considéré comme un faisceau constitué d'un grand nombre de rayons diffusés qui s'additionnent les uns aux autres (interférences constructives).

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

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

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

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

III .2.2.1- Échantillons sous forme de poudre

La poudre est versée dans un porte-échantillon rotatif puis aplanie avec une lame de verre afin d'obtenir une surface plane et parallèle au bord du support. Lors des analyses avec standard interne, 5g d'échantillon est broyé manuellement dans un mortier en agate avec, 3g de zincite (Zn O) pendant 5 min puis disposé de la même manière dans un porte-échantillon.

Les diffractogrammes X présentés dans la partie purification sont réalisés après mise à l'équilibre des poudres à l'atmosphère. Les diffractogrammes X des produits de réaction acquis sans standard sont réalisés immédiatement après la sortie de l'échantillon conservé sous atmosphère anoxique et anhydre afin de limiter au maximum les phénomènes d'oxydation.

Enfin, les analyses en présence de standard nécessitant un temps d'analyse long (48h) pendant lequel l'hydratation de sédiment peut varier, les mélanges sont au préalable équilibrés pendant 24h à l'atmosphère ambiante.

III .2.2.2- Préparations

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

La dispersion de sédiment est facilitée par agitation à l'aide d'un agitateur à pales pendant min et sonication pendant 5 min. La suspension est ensuite laissée à décanter pendant 32 min puis, suivant la loi de Stokes, les 3cm supérieurs de la suspension sont récupérés à l'aide d'une seringue. La suspension est centrifugée à 46 200 g pendant 45 min et le culot est dispersé dans 5 mL d'eau ultra-pure. La pâte obtenue est étalée sur trois lames de verre et laissée sécher à l'air ambiant. L'analyse diffractométrie des préparations orientées est, dans les conditions naturelles, insuffisante pour distinguer entre elles certaines espèces argileuses dont les espacements inter foliaires sont voisins ou variables. Ces préparations sont donc soumises à des traitements qui modifient l'espacement inter foliaire de manière contrôlée. La première lame qui ne subit aucun traitement et est appelée "N" (normal). La deuxième lame est placée dans un dessiccateur qui contient une source d'éthylène-glycol liquide. Après un vide de 3 heures, la lame est saturée à l'éthylène-glycol sous phase vapeur pendant 12 heures (lame "EG").

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



Photo 9.Appareil du broyage

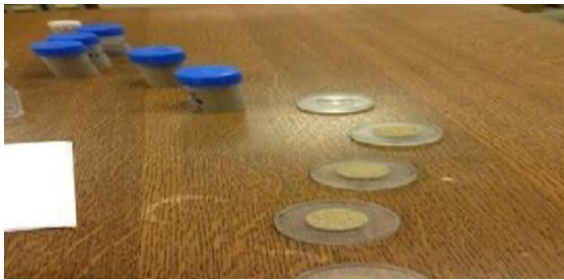


Photo 10. Echantillonne après broyage



Photo 11.L'appareil de DRX

III.3- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse spectroscopique infrarouge consiste à mesurer les quantités de rayonnement absorbées par l'échantillon en fonction de la longueur d'onde incidente. Les modifications des liaisons moléculaires des argiles et l'apparition de nouveaux types de liaison après réaction peuvent ainsi être mises en évidence sur les échantillons et permettent l'identification de nouvelles phases ou de la disparition de phases primaires.

III.3.1- Principe

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

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

III.3. 2-Préparation des échantillons

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

III.3.2.1- Conditions expérimentales

Les mesures sont réalisées en réflexion diffuse et en transmission au département ont été réalisées par Spectroscopie Infra- Rouge Appliquée dans l'université Libanaise (École doctorale, Laboratoire des Matériaux, Université Libanaise- Liban). Les valeurs sont présentées dans (l'annexe 4). Les spectres sont enregistrés sur un spectrophotomètre Bruker IFS- équipé d'un détecteur MCT sur une gamme de 4000 à 600 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Un spectre est obtenu par l'accumulation de 200 mesures pendant environ 2 minutes. Les spectres infrarouges sont présentés après soustraction des bandes de la vapeur d'eau et du CO₂ atmosphérique. Les attributions des bandes sont effectuées à partir d'ouvrages de référence (Farmer 1974 ; Russel et Fraser 1994).

III.4- Sediment pH, TDS and EC analysis

5g approximativement des sédiments secs est maître en suspension dans l'eau distillée en agitant pendant 5 min. en attendant 1 h puis on mesure le pH, TDS et EC.

III.5- Normes de Qualité de l'eau Potable

Les normes de qualité de l'eau potable sont déterminées par World Health Organisation WHO en 2006 et les normes libanaises en 1999, suivant le (tableau 14) ci- dessous :

Tableau 14: Normes de qualité de l'eau potable

	Eléments	Normes du WHO 2006	Normes Libanais 1999
Paramètres Chimiques (ppm)	Ammonium	0,5	0,5
	Nitrate	50	45
	Nitrite	3 ppm (exposition à court terme) Et 0,2 ppm (exposition à long terme)	0,05
	Phosphate	< 10	< 10
	sulfate	25	25
	Potassium	-	12
	Chlorure	250	250
	Cadmium	0,005	0,005
	Cuivre	1	1
	Manganèse	0,1	0,05
	Fer	0,3	0,3
	Plomb	0,05	0,05
	Zinc	5	5
Paramètres Physiques	TDS (ppm)	< 500	< 500
	EC (µS/cm)	-	1500
	pH	6,5 – 8,5	6,5 – 8,5

IV- Analyses statistiques des données :

Il existe plusieurs méthodes statistiques qui permettent de résumer l'information contenue dans une matrice de données. Parmi celles-ci, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) permet :

(1) de réduire le nombre de variables, et (2) de détecter une structure dans les relations entre variables, ce qui revient à ordonner les variables. Par conséquent, l'ACP est utilisé comme une méthode de synthèse des données (on dit encore "réduction"), ou de détection de structure.

Dans notre cas, nous avons exploité les deux potentialités de cet outil statistique.

IV.1-Principe de l'Analyse en Composantes Principales

La réduction des données à l'aide d'une analyse factorielle se base sur la logique de rotation des axes. Dans un espace à deux dimensions, lorsque deux variables x et y sont corrélés, elles définissent un nuage de points ayant une forme, une structure particulière.

Pour étudier la structure de ce nuage, on le réduit de plusieurs points de vue. On recherche par exemple la tendance centrale, en prenant la moyenne de toutes les variables x et la moyenne de toutes les variables y . L'utilisation de l'Analyse en Composantes Principales implique une stratégie déterminée d'analyse de données.

IV.2-Interprétation d'une ACP

L'extraction des axes factoriels (encore appelés composantes principales ou plus simplement facteurs) permet d'obtenir une meilleure représentation des distances entre les variables d'une part et les échantillons d'autre part.

REFERENCES

- **Abdallah C, Bou Kheir R, Khawlie M, Faour G, 2006.** Comparative analysis of drainage networks extracted from DEMs and conventional approaches in Lebanon. *Lebanese Science Journal*, 7(1), 49-62.
- Abd-el-Al Ib, 1948.** Le Litani, étude hydrologique. République Libanaise (RL). Service hydraulique, Beyrouth, 210 p.
- Abd eL-Al Ib, 1953.** Statics and dynamics of water in the Syro-Lebanese limestone massif. Ankara symposium on arid zone hydrology, Ankara, Turkey, UNESCO, 60-76.
- Administration Centrale de la Statistique ACS,1997.** Recensement des Immeubles et Etablissement.
- Administration Centrale de la Statistique ACS,2005.**
- Aminot A et Kerouel R, 2004.** Hydrologie des écosystèmes marins. Paramètres et analyses Éd. Ifremer, 336 p.
- Aminot A, Chaussepied M, 1983.** Manuel des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO : 395p.
- Alzieu C,1989.** L'eau : milieu de culture .in aquaculture. 2^{ème} .Ed.Tec et Doc,Tome 1 : p 16- 43004.
- “Contrôle de van physicochimie Chekwaliteit van de vis waters van het Brussels
- Amassian J, 1980.** Note sur la pénurie d'eau au Liban. CDR, Beyrouth, 45 p
- Amery Hussein A, 1993.** la rivière de Litani de Liban, *Geographical Review*, vol. 83 issue 3,p 229, 9p.
- Aka E.L, 2002.** Caractérisation de l'abieque et évaluation des effets potentiels sur les populations riveraines de Nkolbikok à Nkolbisson (Yaoundé). Thèse de Master's of Science en gestion de l'eau. Dschang (Cameroun) : Faculté d'Agronomie et Sciences Agricoles, Université de Dschang.
- Awad S, 2005 .**Conditions d'alimentation et âges des eaux souterraines dans la plaine de la Bekaa (Liban) : études hydrogéologiques et hydrochimiques (isotopes),theses doctorat universite de paris 11.
- Ayoub G, Gannam G, Khoury R,Acra A,Hamdar B, 2000.**the submarine springs in Cheka bay Lebanon ;Delineation of salient features.technical report submitted to the international development research center (IDRC) ,ottaa Canada.
- Azzoug M, Lamanik,K, 2005.** Contribution à l'évaluation de la contamination bactériologique des eaux littorales : cas de l'émissaire de l'hôpital de bainem. Mémoire d'ingénieur, option environnement littoral. ISMAL. 50p.
- Baize D, 1997.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA Editions.409p.
- Barré H, Greau-Hoveman L, Houeix N, Lepot B, Lehnhoff C et Schneider M, 2008.**
Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les

REFERENCES

installations classées et autres installations. Verneuil-en-Halatte, Oise, INERIS: 611 p.

-**Beaux J.F, 1997.** L'environnement. Paris : Nathan.

-**Beydoun Z, 1977.** Petroleum prospects of Lebanon: re-evaluation. *American Association of Petroleum Geologists*, 61, 43-64.

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

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

-**Beydoun Z.R, 1976.** Observations on geomorphology, transportation, and distribution of sediments in Western Lebanon and its continental shelf and slope regions. *Mar. Geol*, 21 (14): 311-324.

-**Bchitou R, (2001).** « Le suivi des métaux lourds dans les eaux et les sédiments du moyen Sebou : Elaboration d'un plan d'expérience afin d'éliminer le chrome », Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Université Mohammed V-Agdal Rabat.

-**Bliefert et Perraud , 2001.** Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, De Boeck Université,478.

-**Brew G, Barazangi M, Al-Maleh A.K. , Sawaf T,2001.** Tectonic and geologic evolution of Syria. *GeoArabia*, 6: 573-615.

-**Brune A, Frenzel P et Cypionka H, 2000.** Life at the oxic-anoxic interface: microbial activities and adaptations. *FEMS Microbiology Reviews*; 24: 691-710.

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

-**Boening D.W, 2000.** Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 40: 1335-1351.

-**Carpentier S, Moilleron R, BeltranC, Herve, Det Thevenot, D,2002b.** Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *The Science of The Total Environment*; 299: 57-72.

-**Chamley, H, 2000.** Bases de sédimentologie. Paris, Dunod.178 p.

-**Choueri E, 2002.** Stratégie et politique agricole, étude de l'existant annexe II, ressources hydrauliques et pratiques de l'irrigation, 59 p

-**Camusso M, Balestrini, R. et Binelli, A, 2001.** Use of zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) to assess trace metal contamination in the largest Italian subalpine lakes. *Chemosphere*; 44: 263-270.

REFERENCES

- Catafago S , Jaber B, 2001.** Rapport d'étude PNEU-Plan bleu. Analyses des stratégies et prospective de l'eau du Liban, rapport: monographie de l'eau du Liban.
- Citepa, 2007.** Emissions dans l'air en France métropolitaine- Substances relatives à la contamination par les métaux lourds, CITEPA, 28 p.
- Cawse P. A,1980.** Deposition of Trace Elements from the Atmosphere in the UK. Inorganic Pollution and Agriculture. London, Ministry of Agriculture Fisheries and Food, HMSO.22-46
- Cojan I. et Renard, M,1997.** Sédimentologie. Paris, Masson.418 p.
- Coumair F, 2005.**Géopolitique de l'eau au Liban. Etudes Géopolitiques publiées par l'Observatoire d'études géopolitiques.
- Comair F, 2010.** Water Resources in Lebanon, Documentation provided by Dr Comair, DG of Water and Electrical Resources, MOEW to ECODIT, November, 2010.
- Commoner B, 1970.** Threats to the integrity of the nitrogen compounds in soil, water, atmosphere and precipitation; global effect of environmental pollution. London : Singer
- Cornell R. M et Schindler P. W. 1987.** Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution. Clays and Clay Minerals; 27: 402-410.
- Daeron M, 2005.** Rôle, cinématique et comportement sismique à long terme de la faille de Yammouneh. Thèse à l'Institut de Physique du Globe de Paris. 180p.
- Daniel J.S., Yaacov N et Galili E, 1998.** Clay mineral distributions to interpret Nile cell provenance and dispersal: III. Offshore margin between Nile delta and northern Israel. *J. Coas. Res.*, 14 (1): 196-217.
- Davis S.N, DeWiest R.M., 1966.** Hydrogeology. John Wiley and Sons, N.Y., 463p.
- Darwich T, Gradoussouv B, Sfeir S, Abdelnour L.1988.** Particularités régionales de la pédogenèse en méditerranée orientale .Leb.Sci.Bull (4) pp.65-74
- Dar Al-Handasa, 2001.** Hydro Agricultural Development of South Lebanon. Irrigation and Water Supply. Conveyor 800. Part II Update of technical report.
- De Vaumas E, 1954.** Le Liban, étude de géographie physique. Firmin-Didot, Paris, 257
- Diaw E.B, Ackerer P, Boivin P,Laval F, Maeght L.J, 2002.** Etude expérimentale des transferts d'eau provoques par l'irrigation sur des parcelles en moyenne vallée du fleuve Sénégal– Revue des Sciences de l'eau, 15, 4, pp 721-736.
- Doummar J, Massoud M. A , Khoury R, Khawlie M,2008.** Gestion optimal des ressources d'eau: Cas de partie inferieure de la rivière de litanie, Springer Science + Business Media B.V.
- Dubertret L, 1950.** Etude géologique préliminaire d'une retenue sur le Litani, 4^{ème} congrès des ingénieurs des pays arabes, Beyrouth 19,22 Juillet .

REFERENCES

- Dubertret L, 1945.** Cartes géologiques du Liban à l'échelle de 1/50 000. République Libanaise, Ministère des Travaux publics, Beyrouth, Liban.
- Dubertret L, 1953.** Carte géologique au 1/50 000 de la Syrie et du Liban. 21 feuilles avec notice explicative. Ministère des Travaux publics. L'imprimerie Catholique, Damas et Beyrouth.
- Dubertret L, 1955.** Carte géologique de la Syrie et du Liban au 1/200 000. 21 feuilles avec notices explicatives. République Libanaise, Ministère des Travaux publics. L'imprimerie Catholique, Beyrouth, Liban, 47p.
- Dubertret L, 1966.** Liban, Syrie et bordure des pays voisins. Première partie. Tableau avec carte géologique au millionième, Not. et Mém., VIII : 251-358.
- Dubertret L, 1955.** Carte Géologique du Liban au 1/200000^e. République libanaise, ministère des travaux publics 74p
- Durum W.H .Hem J, dand Heidel,S.G, 1991.** Reconnaissance of selected minor elements in surface water of united states .US Geo .survey Circ.643.washington DC.
- Duffus J, 2001.** Heavy Metals "A meaningless term." Chemistry International; 23
- El Kareh G, 1984.** Contribution à l'étude des sédiments côtiers du Liban (essai de corrélation des paramètres granulométriques). Thèse à l'Institut National Polytechnique de Lorraine. 561p.
- Elias A, Tapponnier P, Singh S, King G.C.P, Briais A, Daeron M, Carton H, Sursock A, Jacques E, Jomaa R et Klinger Y, 2007.** Active thrusting offshore Mount Lebanon: source of the tsunamigenic A.D. 551 Beirut-Tripoli earthquake. *Geology*, 35 (8):755-758.
- Emelyanov E.M. et Shimkus K. M., 1986.** Geochemistry and sedimentology of the Mediterranean Sea. D. Riedel Publ. Co. Dordrecht, Holland, 553p.
- Eggleton J. et Thomas, K. V, 2004.** A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*; 30: 973-980.
- FAO, 2008.** Aquastat. Global information system on water and agriculture. Lebanon. www.fao.org/nr/water/aquastat/countries/lebanon/index.stm
- Farmer V.C., 1974.** Layer silicates. In *Infrared Spectra of Minerals*, Farmer V.C. ed., Mineralogical Society, London, pp. 331-363.
- Francis R, 2011.** Assesment of the upper litany basin, Bari university, Italy, master thesis.
- Fernandez Espinosa A. J, Ternero Rodriguez M, Barragan de la Rosa, F. J. et Jimenez Sanchez J. C, 2002.** A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmospheric Environment*; 36: 773-780
- Foster I. D. L. et Charlesworth S. M, 1996.** Heavy metals in the hydrological cycle: trends and

REFERENCES

explanation. *Hydrological Processes*; 10: 227-261.

-**Förster J, 1993.** The influence of atmospheric conditions and storm characteristics on roof runoff pollution: studies with an experimental roof system. VIth International Conference on Urban Storm Drainage, Niagara falls, Ontario, Canada.

-**Gangbazo G et Babin F, 2000.** Pollution de l'eau des rivières dans les bassins versants agricoles, *Vecteur Environnement*, vol. 33, no 4, p. 47-57.

-**Gannam G, Ayoub G, Acra A, 1998.** A profil of the submarine springs in lebanon as a potential water resource .*water inter*, 23 :278-286.

-**Garnaud S, 1999.** Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant. *Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*; 396 p. + annexes

-**GESAMP (Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection), 2001.** Protecting the Oceans from Land-Based Activities. Land-based Sources and Activities Affecting the Quality and Uses of the Marine, Coastal and Associated Freshwater Environment. Reports and Studies No.71. Nairobi, United Nations Environment Programme <http://gesamp.imo.org/no71/index.htm> [Geo-2-238]

-**Goyer R. A. et Clarkson T. W, 2001.** Toxic effects of metals. *Casarett and Doull's Toxicology-The Basic Science of Poisons*. Klaassen, C. D., McGraw-Hill Professional: 1275 p.

-**Haddad N, 2001.** Surveillance de la qualité de l'eau de la rivière Litani *Lebanese Science Journal*, volume 2, Issue 1, P81-87.

-**Hajjar Z, 1997.** L'eau du Liban et la paix au Moyen-Orient, Beyrouth, Dar-ilm-lilmalayin, 396 p (arabe).

-**Hajjar Z, 1993.** Short study for assessment of rehabilitation requirements of QRA and south Bekaa irrigation schemes. *Bureau Cadres*, Beyrouth, 80 p.

-**Hakim B, 1985.** Recherches hydrologiques et hydrochimiques sur quelques karsts méditerranéens au Liban, en Syrie et au Maroc. *Publications de l'Université Libanaise. Section des études géographiques*, tome II, 701p.

-**Hassen, A, Saidi, N, Cherif, M. et Boudabous, A, 1998.** Resistance of environmental bacteria to heavy metals. *Bioresource Technology*; 64: 7-15.

-**Hebert S, Legre S, 2000.** Suivi de la qualité de l'eau des rivières et petits cours d'eau. *Direction du suivi de l'état de l'environnement, Ministère de l'Environnement Gouvernement du Québec*, 5.

-**Hillier S, Sangha CM, Plunkett, B et Walden, P, 1999.** Long term leaching of toxic trace metals from Portland cement concrete. *Cement and Concrete Research*; 29: 515-52

-**Himmi N, Fekhaoui, Foutlane A, Bourchic H, El mmaroufy M, Benazzout T, Hasnaoui M, 2003.**

REFERENCES

- Relazione plankton-parametri fisici chimici in un bacino dimaturazione (laguna mista Beni Slimane – Morocco. Rivista Di Idrobiologia. Universitadegli studi di perugia, Dipartimento di Biologia Animale ed Ecologia laboratoire Di Idrobiologia “G.B. Grassi”, 110–111p.
- Jan R.Dojlido and Gerald A. Best, 1993.**chemistry of water and water pollution.
- Jaber B, 2002.** Water problems of Lebanon. National Congress on Water Strategic Studies Center. Beirut (in Arabic), 67p.
- Khawlie M, 2000.** Environmental problems related to water resources in Lebanon and requirements for sustainability. Workshop on: Integrated Management & Sustainable Use of Groundwater & Soil Resources in the Arab World. ACSAD, BGR, LAS, Damascus, 17-20/7/2000, 17p.
- Khair K, Khawlie M, Haddad F, Barazangi M, Seber D, Chaimov T, 1993.** Bouguer gravity and crustal structure of the Dead Sea transform fault and adjacent mountain belts in Lebanon, Geology, V.21, P739-742.
- Klaasen C.D, LIU J, 1997.** Role of metallothionein in cadmium-induced hepatotoxicity and nephrotoxicity. Drug. Metab. Rev., 29: 79-102.
- Karam F, Karaa K.2000.** Recent trends towards developing a sustainable irrigated agriculture in the Bekaa valley of Lebanon, Options méditerranéennes: Série B. Etudes et Recherches 31: 65-86.
www.ressources.ciheam.org/om/pdf/b31/01002077.pdf
- Khoury R, Doummar J, Khawlie M, Doumit A, Chaaban A, Abdallah C, 2006.**« Using the Water Resources Model (WRM) for Optimization : the Lebanon Lower Litani River Case Study », WatMed3, Tripoli, Liban, November pp 6
- Konstantinidis K. T, Isaacs N, Fett, J, Simpson S, Long D. T. et Marsh, T. L, 2003.** Microbial diversity and resistance to copper in metal-contaminated lake sediment. Microbiol Ecology; 45: 191-202.
- Korthals G. W, Ende, A. v. d, Megen, H. v, Lexmond, T. M, Kammenga, J. E. et Bongers, T, 1996.** Short-term effects of cadmium, copper, nickel and zinc on soil nematodes from different feeding and life-history strategy groups. Applied Soil Ecology; 4: 107-117.
- La Lettre Eau, mai 1998.** n° 7. France Nature Environnement, Paris. Commoner, B, 1970. Threats to the integrity of the nitrogen compounds in soil, water, atmosphere and precipitation; global effect of environmental pollution. London : Singer
- Lebanese Norm for Drinking Water, 1999.** , n° 161, ICS 13.060.20.
- Leroy J. B, 1999.** La pollution des eaux. 4^e édition. Paris : Presses Universitaires de France ISBN-13: 978-2130445494, 1999.
- Legret M. et Pagotto C, 1999.** Evaluation of pollutant loadings in the runoff waters from a major

REFERENCES

rural highway. The Science of The Total Environment; 235: 143-150.

-Leynaud G, 1968. Les pollutions thermiques, influence de la température sur la vie aquatique. B.T.I. Ministère de l'agriculture, 224-881.

-LICEC 2004, Contrôle Hoofdstedelijk Gewest", rapport effectué pour le compte de l'IBGE

-Lovley D. R,1991. Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. Microbiological reviews; 55-259-287.

-LNCSR-LMoA, 2002. Land cover/use map of Lebanon at a scale of 1:20,000. Lebanese National Council for Scientific Research and Lebanese Ministry of Agriculture.

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

-Martin J.M. et Meybeck, M,1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. Marine Chemistry; 7: 173-206.

-Mathias E, 2007. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France au titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontalière à longue distance et de la directive européenne relative aux plafonds d'émissions nationaux (NEC), CITEPA: 219 p.

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

-Mc Michael A.J, 2001. Human Frontiers, Environments and Disease: Past Patterns, Uncertain Futures. Cambridge, Cambridge University Press.

-Meinzer E, 1923. Outline of groundwater hydrology with definitions: USGS Water Supply Paper, 494p.

-Meyer L.D. et Wischmeier H.W,1969. Mathematical simulation of the process of soil erosion by water. Trans.Am.Soc.Agric.Engrs, 12(6): 754-758.

-Miquel G, 2001. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Sénat n°261, 346 p.

-MOEW, 2010. Ministry of Environment. Climate change: Technical annex to Lebanon's First National Communication. Assessment of Lebanon's vulnerability to climate change. Final Report. UNDP; GEF

-Moudallal S, 1997. Les ressources hydrauliques au Liban. 1st edition, DAR EL FEKR EL ARABI (Éditeur), Beyrouth, Liban, 62 p

-Morette 2000, dans précis d'hydrologie (collection des précis de pharmacie sous la direction de M.M

REFERENCES

Janot).

-**Mouabad A et Pihan J.C, 1993.** Le test comportemental de *Dreissena polymorpha* : un outil biologique de prévision et d'évaluation de la toxicité en milieu d'eau douce. *Hydroécologie Appliquée*; 1: 97-109.

-**Murray C.J.L, Lopez A.D, 1996.** The Global Burden of Disease, Cambridge MA, Harvard University Press.

-**Nader F, Swennen R. , Ottenburgs R, 2003.** Karst-meteoric de dolomitization in Jurassic carbonates, Lebanon. *Geologica Belgica*, 6(1-2): 3-23.

-**Nagy P, Bakonyi G, Bongers T, Kádár I, Fábíán Met Kiss I, 2004.** Effects of microelements on soil nematode assemblages seven years after contaminating an agricultural field. *Science of The Total Environment*; 320: 131-143.

-**Nriagu J. O, 1989.** A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*; 338: 47-49.

-**Nakhlé , 2003.** Le mercure, le cadmium, et le plomb dans les eaux littorales libanaises. Apports et suivi au moyen de bio indicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes) thèse université paris VII 246 p

-**ONL, 2010.** Office National du Litani. www.litani.gov.lb.

-**ONL, 2011.** Office National du Litani. www.litani.gov.lb.

-**ONL, 2012.** Office National du Litani. www.litani.gov.lb.

-**OPTIMA (Optimisation for Sustainable Water Resources Management) , 2006.** Specific targeted research or innovation project, D09.1 Case Study: Lower Litani Basin – Lebanon.

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

-**Pacyna J. M, 1995.** The origin of Arctic air pollutants: lessons learned and future research. *Science of The Total Environment Ecological Effects of Arctic Airborne Contaminants*; 160-161: 39-53.

-**Pain D.J, 1995.** Lead in the environment. In: Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A., Cairns J. (eds). *Handbook of ecotoxicology*, CRC Press, Boca Raton, 356-391.

-**Park, G. A. 1965.** The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*; 65: 177-198.

-**Peter T.J, Biggs S.J, Weeir L.K. , Keating A.B, 2003 .**Nitrate in ground waters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia- *Agriculture, Ecosystems and environment*,

REFERENCES

94, pp 49-58.

- Plassard J, 1971.** Carte pluviométrique du Liban à l'échelle de 1/200 000. République Libanaise. Ministère des travaux publics. Direction Générale de l'Aviation Civile.
- PNUD, 1970.** Etudes des souterraines du Liban. New York, 64 p.
- Ponikarov F, 1967.** The Geology of Syria. Syrian Arab Republic. Ministry of Industry.
- Pouget R, 1995.** Réhabilitation du périmètre d'irrigation de Qasmieh-Ras-el Ain au Sud-Liban. Mémoire de fin d'études. Institut d'Agro Développement International. Cergy-Pontoise, France.
- Procédés reconnus destinés au traitement de l'eau potable, Office fédéral de la santé publique(OFSP),2010.** www.publicationsfederales.admin.ch.
- Raad D, 2005.** Analyse évolutive des facteurs agro et socio-économiques du périmètre irrigué de Qasmieh-Ras-el-Aïn au Liban-Sud. Thèse de Doctorat. Université Michel de Montagne-Bordeaux III-Bordeaux, France.
- Raad D, 2010,** « L'Efficiencie de l'Irrigation par Goutte à Goutte sur les Arbres dePaulownia dans la Plaine Côtière D'Akkar », Almouhandes Journal, , n 24, pp. 98.
- Radoux D, Heincn E, Kinct-Denoël C, Tihange E, Simar L. J, 1984.** "Precise localization of antigens on follicular dendritic cells ." Cell Tiss. Res. 235: 267–274.
- Ramade F, 1992.** Précis d'écotoxicologie. Ed. Masson, Paris, 300 p.
- Russell J.D, Fraser A.R, 1994.** Infrared methods. In Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical.
- Rodier J, 1996.** L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. Paris :Dunod: 8e edition.
- Renouard G. 1955.** Oil Prospects of Lebanon. American Association of Petroleum Geologists Bulletin, 39: 2125-2169
- Saad Z, Kazpard V, Slim K. et Mroueh M, 2005.** A hydrochemical and isotopic study of submarine fresh water along the coast in Lebanon. J. *Environ. Hydrol.*, 13 : 1-16.
- Sabbagh N., 1964.** Géologie des gisements ferrières du Liban. Thèse à la faculté des Sciences de Grenoble.137p.
- Sabagh G.N., 1966.** Géologie des gisements ferrières du Liban. Thèse Doctorat d'Université, Grenoble, 153p.
- Sabbag N ,1964.** Geologie des gisements ferrières du Liban. thèses a la faculté des sciences Grenoble.137 pages.
- Salomons W. et Förstner, U,1984.** Metals in the hydrocycle. Berlin, New-York, Springer Verlag.349 p.
- Sanlaville P, 1977.** Etude géomorphologique de la région du littoral du Liban. Tome I et II.

REFERENCES

Université Libanaise.

- Shaban A, 2003.** Étude de l'hydrologie au Liban Occidental: Utilisation de la télédétection. Ph. D. dissertation. Bordeaux 1 Université. 202p.
- Shaban A, Khawlie M, Abdallah C, 2006.** Use of remote sensing and GIS to determine recharge potential zones: the case of occidental Lebanon. *Hydrogeology Journal*. Vol.14 (4), 433-443.
- Shaaban A, 2010.** Report about geology and hydrology of Litani.
- Smith K.R, Corvalán C.F, Kiellstrom T, 1999.** How much global ill health is attributable to environmental factors? *Journal of Epidemiology*, pp 573-584.
- Shair & partner 2004.** Rapport république libanaise- conseil du développement et de reconstruction, octobre .schéma directeur d'aménagement du territoire libanaise les réalités physiques incontournables. DAR-IAURIF, bureaux d'études Dar al Handaseh (shaair&partner)et l'institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile de France (IAURIF)
- Sharma N. P , Dambaug T, Hunt E, Grey D, Okaru V, Rothberg D, 1996.** African water resources: challenges and opportunities for sustainable development. World Bank technical paper n° 331. Washington (USA): World Bank.
- Science-Policy interfacing in support of the water framework directive implementation SPI-Water,2007** deliverable 20 A description of the selected non-EU river basin litani (Lebanon),December 2007.
- Starmach,K,Wrobel S and Pastmak,K,1978.**hydrobiology (in polish),PWN,WARS ZARWA.
- Spokes L. J et Jickells T. D, 2006.** Speciation of metals in the atmosphere. Chemical speciation in the environment. Ure, A.etDavidson, C. M., Blackwell Science: 452 p.
- Sposito G, Lund, L. J. et Chang, A. C,1982.**Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pd in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*; 46, : 260–264.
- Sorme L et Lagerkvist R, 2002.** Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *The Science of the Total Environment*; 298: 131-145.
- Turlan T, 2002.** Géologie et paléontologie au Liban. Minéraux et fossiles, le guide des collectionneurs, pp304
- Renouard G. 1955.** Oil Prospects of Lebanon. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 39: 2125-2169.
- Saad Z, Kazpard V, Slim K. et Mroueh M, 2005.** A hydrochemical and isotopic study of submarine fresh water along the coast in Lebanon. *J. Environ. Hydrol.*, 13 : 1-16.
- Sabbagh N., 1964.** Géologie des gisements ferrières du Liban. Thèse à la faculté des

REFERENCES

Sciences de Grenoble.137p.

-**Sabagh G.N., 1966.** Géologie des gisements ferrifères du Liban. Thèse Doctorat d'Université, Grenoble, 153p.

-**Sabbag N ,1964.** Geologie des gisements ferrifères du Liban. thèses a la faculté des sciences Grenoble.137 pages.

-**Salomons W. et Förstner, U,1984.** Metals in the hydrocycle. Berlin, New-York, Springer-Verlag.349 p.

-**Sanlaville P, 1977.** Etude géomorphologique de la région du littoral du Liban. Tome I et II. Université Libanaise.

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

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

-**Shaaban A, 2010.** Report about geology and hydrology of Litani

-Smith K.R, Corvalán C.F, Kiellstrom T, 1999. How much global ill health is attributable to environmental factors? Journal of Epidemiology, pp 573-584.

-**Shair & partner 2004.** Rapport république libanaise- conseil du développement et de reconstruction, octobre .schéma directeur d'aménagement du territoire libanaise les réalités physiques incontournables. DAR-IAURIF, bureaux d'études Dar al Handaseh (shaair&partner) et l'institut d'aménagement et d'urbanisme de la région Ile de France (IAURIF).

-**Sharma N. P , Dambaug T, Hunt E, Grey D, Okaru V, Rothberg D, 1996.** African water resources: challenges and opportunities for sustainable development. World Bank technical paper n° 331. Washington (USA): World Bank

-**Science-Policy interfacing in support of the water framework directive implementation SPI-Water,2007** deliverable 20 A description of the selected non-EU river basin litani (Lebanon),December 2007.

-**Starmach,K,Wrobel S and Pastmak,K,1978.**hydrobiology (in polish),PWN,WARS ZARWA.

-Spokes L. J et Jickells T. D, 2006. Speciation of metals in the atmosphere. Chemical speciation in the environment. Ure, A.etDavidson, C. M., Blackwell Science: 452 p.

-**Sposito G, Lund, L. J. et Chang, A. C,1982.**Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pd in solid phases. Soil Science Society of America Journal; 46, : 260–264.

-**Sorme L et Lagerkvist R, 2002.** Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. The

REFERENCES

Science of the Total Environment; 298: 131-145.

-**Turlan T, 2002.** Géologie et paléontologie au Liban. Minéraux et fossiles, le guide des collectionneurs, pp304

-**UN 1970.** Carte hydrogéologique du Liban au 1/1000000me, UN, Beyrouth, Liban.

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

-**USAID, 2005.** Lebanon's Basin Management Advisory Services: Technical Survey Report. Summer Conditions.

-**Veyret Y, Pech P, 1993.** L'homme et l'environnement. Vendome (France) : Imprimerie des presses universitaires de France.

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

-**Winton E.F and Mc Cabe L.J, 1980.**..Studies relating to water mineralization and health.J Amer,Water Works Assoc.62,26

-**World health organization (WHO), 2006.** Aproposal for Updating lebanese Norm of Drinking Water (1999) based on WHO Guidelines.

CHAPITRE III :

RESULTAT ET DISCUSSION

Article I:

Evaluation of the physicochemical
characteristics of water in the lower Litani
basin, Lebanon

Introduction et problématique de l'article I

Au Liban, l'eau est un problème vital et primordial du fait de la variabilité des ressources (lacs, rivière, nappe phréatique...), de la qualité du sol et de l'absence d'une gestion intégrée de cette ressource. Dans ce cadre, et compte tenu du manque d'études concernant la qualité d'eau des rivières Libanaises, nous avons retenu l'étude physico-chimique et microbiologique de l'eau du Litani vue son importance culturelle, historique, écologique et économique. Le projet avait comme objectifs de:

- Caractériser la composition physico-chimique et microbiologique des eaux de la rivière et de ses principaux affluents afin d'évaluer la qualité;
- Étudier la variabilité spatiale et temporelle de la qualité de l'eau durant les saisons
- Évaluer dans quelle mesure la qualité actuelle de l'eau peut affecter la vie aquatique et les usages tel l'approvisionnement en eau, la baignade et les activités nautiques en comparant avec les normes
- Attribuer les solutions adéquates.

Plusieurs sources de pollution affectent ces eaux de surface : activités domestiques, activités agricoles, activités industrielles et les activités d'irrigation périodique. Ces sources de pollution n'ont pas été étudiées annuellement ni pendant les saisons que ce soit du point de vue quantitatif ou qualitatif (teneurs et normes).

Ce travail est structuré en trois parties. Dans cette partie les paramètres physico-chimiques (TDS, pH, EC, T, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_3^+ , NO_3^- , PO_4 , K, BOD₅,

COD), métaux lourdes (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr, Al, Ba, Pb, Mn) des six prélèvements effectués sur différentes régions et à trois intervalles de temps ont été étudiés.

Ensuite, nous avons estimé, en trois saisons, en été, en printemps et en hiver, la variation de ces paramètres. L'analyse des résultants se fait par analyse de composants principale ACP pour identifier les principaux facteurs responsables de la pollution des eaux.

EVALUATION OF THE PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF WATER IN THE LOWER LITANI BASSIN, LEBANON

Abstract

The Litani River is the longest and largest river in Lebanon, with a length of about 170 km and basin of 2186km². The estimated average discharge rate varies from 8 to 9 m³/s (SOER 2001). This perennial river drains towards the southern Bekaa plain and crosses the southern periphery of the Mount Lebanon ranges, and thus discharges into the Mediterranean Sea at Qasmieh region, north of Tyre City. The river basin is hydrologically classified into two units. These are: the Upper and the Lower Litani River Basins. The aim of this study is to evaluate the physicochemical characteristics of water in the Lower Litani River Basin (LLRB). It concerns with analyzing six representatives sites which are investigated over three seasons of the year 2011 (i.e. rainy, mid-rainy and dry seasons).

The assessment of variables was investigated by volumetric and spectroscopic assay. The PCA (*principal component analysis*) method was used to interpret the elemental concentrations in the river water. Results show that among 18 variables, which were evaluated to characterize their physic-chemistry and metals, there are only 4 (Fe, NO₂⁻, CaCO₃, Cu) that were determined the type of environmental studied; Three groups were identified and differentiated by PCA according to the seasons. The first group includes all statements made in the mid rainy season and has a dialogue rich in Fe and NO₂, and low in NH₄ and EC. The second group formed in dry season, and surveys show physicochemical characteristics opposite to those in the first group, the third group formed in mid rainy, and showed the low concentration of K⁺, PO₄³⁻ and Cl⁻.

However, no critical pollution has been reported in this part of the river; except the high concentration of Fe and NO₂⁻ in all investigated sites due to the reject of wastewater and to the distribution of touristic activities in the LLRB.

Keywords: physicochemical, heavy metals, river water, PCA, LLRB, Lebanon.

Introduction

Globally, demands for freshwater resources are increasingly developed due to population growth, and thus in the increased per capita, which is influenced also by industrial, tourist and agricultural activities, as well as due to the large chaotic settlements built along watercourses. This is accompanied with poor maintenance of the municipal sewage disposal system (Hao *et al.* 2008).

Rivers are the most important surface water resources used for different human domestic, agricultural and industrial purposes. Hence, it is important to have reliable information on trends of water quality for effective water management approaches (Hajar 2008).

Water resources in Lebanon are limited and even being decreased lately. The whole region, including Lebanon is witnessing a drastic change in climate that has led to significant drought over the past three years. In addition, water quality deterioration has reduced the effective availability of fresh water for drinking as well as for irrigation. (USAIDS 2005, Haddad N 2001).

The Litani Basin has an area of 2.186 km² extends between the geographic coordinates: latitude 33°50′–34°50′ N and longitude 35°15′–36°25′ E and has an annual average discharge of about 700 millions m³/year (Abd EL-Al 1953). According to this study, the average discharge of the LBL during the year's 2011 is 164.946 m³/year, the (Figure 1), show the monthly water flow of the three selected station in LLBR, The high levels of water flow in this year is observed from February till May, while a low flow is present from September to August. For that we can conclude that during the mid rainy season, we have decreasing in the concentration of pollutant and this is confirmed with the result of the data.

It also shows a January discharge lower than that of the average year despite having a peak monthly water flow twice that of the average water year.

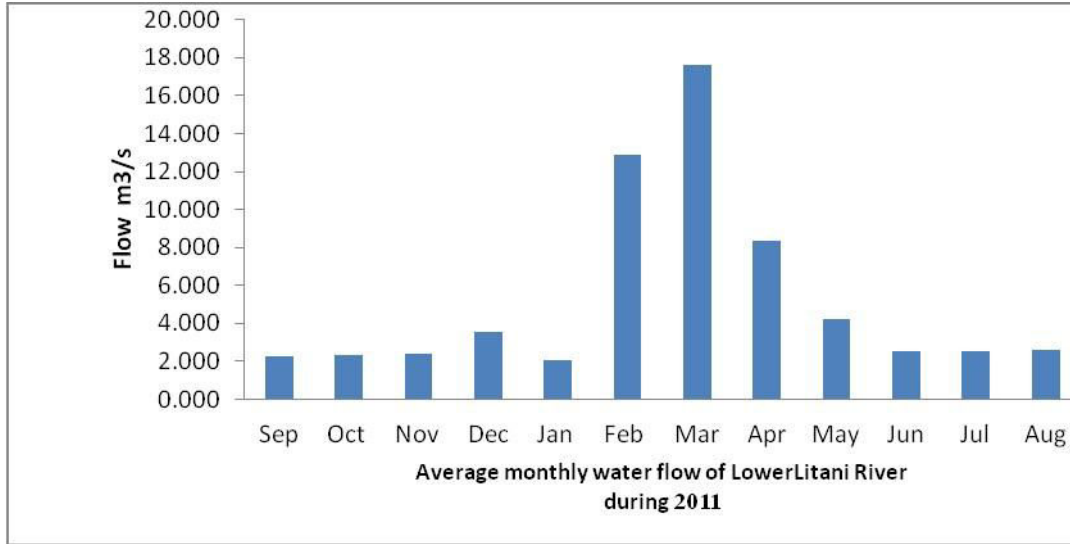


Figure 1: Average monthly water flow of lower litany river during 2011

The average annual precipitation on the LLRB ranges between 800 mm and 1200mm (ONL 2012). The evaporation coefficient is estimated to reach 68.2% due to the dry nature of the climate in southern Bekaa region (Nimah at al 1999).

The Litani River Basin (LRB) can be divided into two major hydrologic units. These are the upper and lower units which are separated by the artificial lake of Qaraoun (Amery 1993; FAO1994; Hamed at al 2008). The Qaraoun dam has been constructed in 1956, with a 110m long and 61m height (Jurdi at al 2001), and thus forming the Qaraoun Lake (Figure 2).

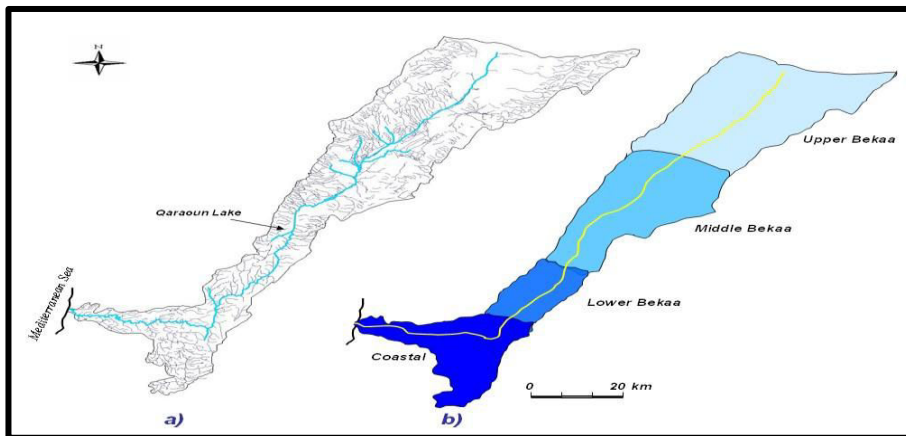


Figure 2: map of the Litani River Basin (a) and its sub-units map (b)

CHAPITRE 3

The investigated area in this study is the LLRB, extends from the Qaraoun Lake, downstream to the Qasmieh outlet at the Mediterranean Sea, and thus compassing has a total surface area of 616 km². The Litani River altitude gradually decreases from 300 to 50 m, until it reaches the sea outlet. Three principal geological formations exist in the area of study, with carbonate rocks as the major lithological component. They are attributed to the Jurassic, Cretaceous, and Eocene ages (Beydoun 1972 ,Beydoun 1988, BouKheir at al 2006).

There are 23 surveyed major springs in LLRB. Some of these springs do not belong to the Litani Basin, but they contribute significantly to the river water; especially in the region of Khardale, and at Qasmieh. Monitoring discharge data related to such contribution is not available (Khoury at all 2008).

The demographic change in the area of the LLRB is characterized by an abrupt decrease in population size from year 1980 until year 1994 because of the political conflicts that have prevailed during this period (Doumar at all 2008). Now the Lower Litani River Basin (LLRB) encompasses eight district or administrative caza (Bekaa West, Marjeyoun, Nabatieh, Saïda, Tyre, Jezzine, Hasbaya, and Bent Jbail) hosting a population of about 133,000 capita living in 104 communities (Statistics 2005, Raad 2005).

Accordingly, water for agriculture occupies the most amount of consumed water and estimated at 65-70% of the total water use. The agricultural activities are not equally developed all along the LLRB. The Bekaa plain, as the flat terrain of the LLRB and with fertile soil, is considered as the most important irrigated areas of the LLRB. The crops consist mainly of banana and citrus found at the coastal stretches from both sides of the Litani River, in addition to olive trees, fruit tress, vineyards, and protected agriculture existing in the Inner LLRB (Khoury et all, 2006).

According to the Litani River Authority (LRA), the lower part of the Litani River is used to supply an irrigation open canal for agriculture use (the so-called El-Qasmieh Canal) with a capacity of about 26 Mm³ of water for the areas located along the coast, in the neighborhood of the outlet of Qasmieh. Domestic consumption ranged from 2000 and 4000 m³/day (FAO 1970). There are currently 1281 subscribers to the Qasmieh water conveyor, which is providing water for an area of 3,220 hectares of citrus and banana. Additionally, a volume of 13.5 Mm³ of water

CHAPITRE 3

is provided from the Qaraoun Lake, which is located outside the area of study to fulfill the water shortage existing in the summer.

Many others activities occur in the LLRB such as: Progressive urbanization (metals such as Fe, Zn, Cu, Pb, bacteria), Tourist pollution (bacterial, metals: Pb, Fe, ..). The study area shows us that there is no major infrastructure on the Litani River Lower Basin. All the pollutants and wastes are directly rejected into the river without any treatment near the selected sites.

2: Materials and Methods:

2.1- The study area

This study covers the LLRB and it targets to monitor the seasonal variations in water quality at the selected six sites (figure 3 and table 1). These sites are described as: S1 (Qelia), S2(Kardali), S3 (Kakaeyat aljisir), S4 (Tair Flsaiy), S5 (Abou Abdellah), S6 (Qasmieh).

Table1: Coordinates and description of different sites

Sites		Coordinate			Sites description
		Latitude	Longitude	Altitude	
Qelia	S1	33°2 21 N	35° E	510m	Quarry site and Touristic zones pumping stations.
Khardali	S2	33°20 N	33° 2 E	257m	Agriculture and touristic zone.
Kakaeyat Eljisir	S3	33°1 1 N	35°2 1 E	159m	Touristic and agriculture zone.
Tair Flsaiy	S4	33°1 10 N	35°20 2 E	172m	Touristic zone.
Abou Abdellah	S5	33°1 2 N	35°1 0 E	15m	Vegetated sites.
Qasmieh	S6	33°20 22"N	35°1 0 "E	3m	Urban, irrigation canal and agricultural zone.

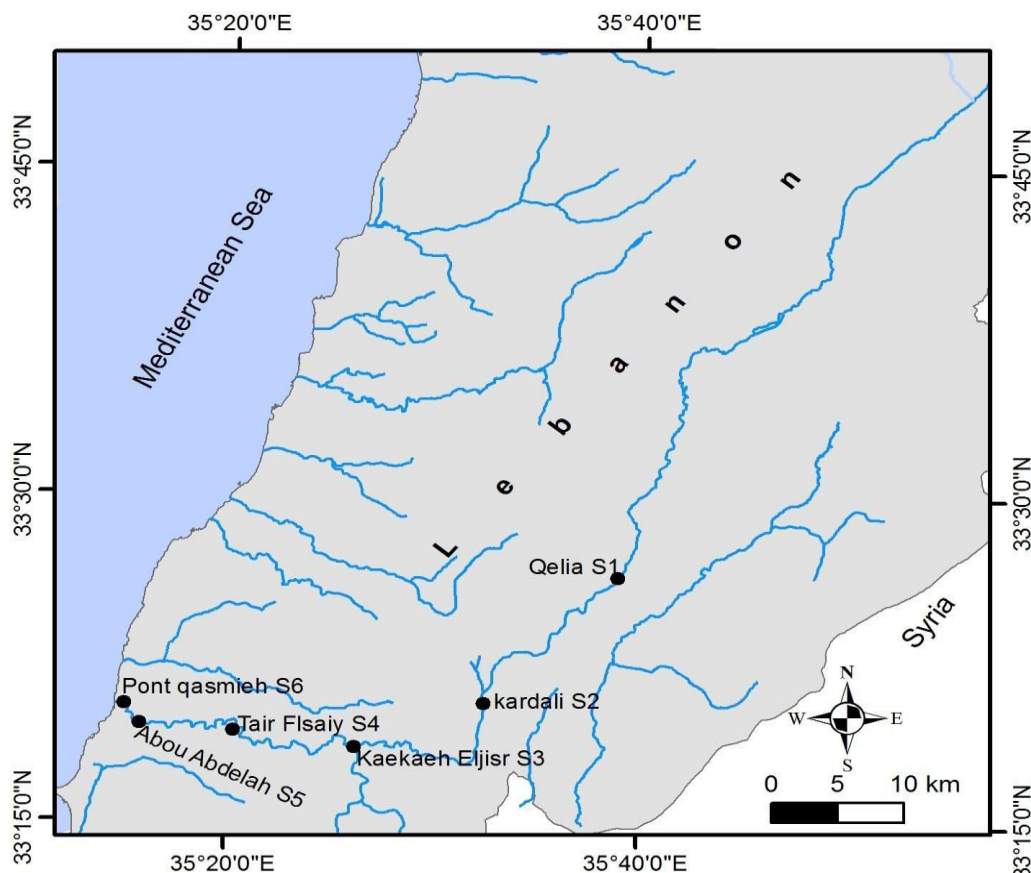


Figure 1: The study area of the Lower Litani River Basin.

2.3. Sample and data collection

Eighteen water samples were collected in a 1-l polyethylene bottles soaked overnight with 10% (v/v) nitric acid was used for water sampling collection. Water samples (300 ml) were also collected in borosilicate glass bottles for bacteriological analysis. The samples were filtered through Wathman Millipore of 45mm. Each sample was divided into two small bottles. The method of sampling and collection are in accordance with Standard Methods APHA, AWWA, WPCF (1992). The samples were transported to the laboratory in portable coolers. Thus, temperature, pH, Eectrical Conductivity and Total Dissolve Solid were estimated directly at the sampling sites. While the other nutrients parameters were measured in the laboratory.

Water samples collection was conducted thrice during 2011 in the rainy season (February), the early rainy season (May) and the dry season (September). This is performed in accordance with standard methods followed by (WHO 2006).

Samples were analyzed for water quality indicators including: temperature (T), pH, total

dissolved solids (TDS), conductivity (EC), bio-chemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), nitrate (NO_3^-), nitrite (NO_2^-), phosphates (PO_4^{3-}), sulfates (SO_4^{2-}), potassium (K^+), sodium (Na^+) and calcium carbonate (CaCO_3).

Since concentrations of nearly all metals determined during the sampling year including (Cr, Cu, Ni, Fe, Cd, Mg, Mn, Al, Ba, Zn, PO_4^{3-}), thus they were analyzed by Atomic Absorption.

2.4. Physico-chemical analysis

2.4.1. In-situ analytical methods

Parameters sensitive to environmental changes were measured *in-situ*. A field digital pH meter (Model no. HI 98129, HANNA instruments) was used to measure both pH and temperature of water at <1.0 m depth. Electrical conductivity (EC) was measured using a digital EC/TDS meter (Model no. HI 98129, HANNA instruments,).

2.4.2. Laboratory analysis

The following steps were applied in the laboratory analysis:

-Alkalinity, as calcium carbonates CaCO_3 , was determined by phenolphthalein method (ISO 7980:1986).

-IRI spectrophotometer Method EPA 352.1, was used to measure Nitrate. Nitrites was determined by EPA 354.1; and the total Phosphates (ISO 6878:2004), the Sulfate was determined by AOAC 973.57.

The Analytical methods used for monitoring parameters were:

- Aluminum, Barium, Cadmium, Chromium, Copper, Iron, Lead, Manganese, Sodium, Potassium, Nickel, Zinc were investigated by Atomic Absorption Spectrophotometric method, (Spectrophotometer (RAYLEIGH –MFX-210) with an air/acetylene flame and background correction and a deuterium lamp to remove solid impurities before testing (AOAC 974.27).

-Arsenic, Selenium Mercury was determined by Hydride generator Mercury vaporizer unit.

-The biochemical oxygen demand was analyzed within 5 days after sampling, BOD5 as oxygen (EPA 405.1) and the chemical oxygen demand, as oxygen (ISO 6060:1989).

2.4.3 – Software used in analysis

The statistical analysis of the physicochemical parameters was performed using the SPSS software (SPSS for Windows, version 16, correlation matrix), and the spad v 55 software for data analysis by Principal Component Analysis (PCA).

3: Results and Discussion

Table 2 shows the physic-chemical (mg/l) characteristic results with seasonal variations of water in the LLRB.

Table 2: Physico-chemical characteristics of water in LLRB

Parameter	Average values (range)			WHO (2006)	Libnor (1999)
	Rainy season	Mid rainy season	Dry season		
PH	8.4-7	8-7.7	9-8.5	6.5-8.5	6.5-8.5
T	17.8-16	23.3-17.4	27.5-19	15.57-21.10 °C	15.57-21.10 °C
EC	599-467	719-495	857-415	Max 1500µs/cm	Max 1500µs/cm
TDS	300-233	352-248	502-273	< 00 mg/l	< 00 mg/l
NH ₄ ⁺	0.028-0.002	11.2-0	8-2	Max 0.5 ppm	< 00 mg/l
NO ₃ ⁻	0.15-0.06	22.1-8.7	39-21	Max 50 ppm	45 ppm
NO ₂ ⁻	0.15-0.06	0.4-0.2	0.3-0	Max 0.1ppm	0.05 ppm
PO ₄ ³⁻	0.77-0	0	0	Max 1 ppm	1 ppm
K ⁺	55.46-25.91	4.3-2.7	8-1	Max 12 ppm	12 ppm
Cl ⁻	800-200	32-0.5	31-12	Max 250 ppm	200 ppm
SO ₄ ²⁻	29.9-19.6	0.03-0	0.07-0.03	Max 250 ppm	250 ppm
CaCO ₃	400-300	385-330	400-200	Max 200 ppm	200 ppm
Na ⁺	9-0	9.6-0	6-1	Max 150 ppm	150 ppm
Cr	0.54-0.07	0.02-0	0.05	0.05 ppm	0.05 ppm
Cu	0.05	0.05	0.1-0.08	1 ppm	1 ppm
Fe	7.1-0.8	7.1-0.8	9-3	0.3 ppm	0.3 ppm
Mg	1.5-0.7	1.5-0.7	3-1	50 ppm	50 ppm
BOD ₅	5	5	5	25 ppm	25 ppm
COD	20	20	53-20	25 ppm	25 ppm
Zn	ND	ND	ND	5 ppm	5 ppm
Pb	ND	ND	ND	0.01 ppm	0.01 ppm
Al	ND	ND	ND	0.2 ppm	0.2 ppm
Ba	ND	ND	ND	0.5 ppm	0.5 ppm
Ni	ND	ND	ND	0.02 ppm	0.02 ppm
Mn	ND	ND	ND	0.05 ppm	0.05 ppm
Cd	ND	ND	ND	0.005 ppm	0.005 ppm
Water flow	5 23	8 179	2 426		

ND: Not detected

CHAPITRE 3

The results of the physico-chemical properties obtained in this study are fluctuated with the standard values of water quality given by WHO (2006) and Libnor (Lebanese Institute for Norms, 1999) to categories the sites according to their characteristics and degree of pollution.

Table 3: Coefficient values of physical and chemical parameters of water samples of LLBR

Matrice de correlation																			
	PH	T	TDS	EC	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CaCO ₃	Na ⁺	Cr	Cu	Fe	Mg ²⁺	BOD5	COD
PH	1.00		0.52																
T	0.40	1.00																	
TDS	0.52	0.44	1.00	0.75															
EC	0.00	0.09	0.75	1.00	0.49														
NH ₄ ⁺	0.18	0.18	0.45	0.49	1.00	0.56													
NO ₃ ⁻	0.60	0.54	0.64	0.23	0.56	1.00													
NO ₂ ⁻	0.43	0.74	0.47	0.14	0.27	0.64	1.00												
PO ₄ ³⁻	-0.10	-0.47	-0.39	-0.24	-0.40	-0.53	-0.53	1.00											
K ⁺	-0.27	-0.65	-0.52	-0.30	-0.58	-0.77	-0.83	0.65	1.00										
Cl ⁻	-0.52	-0.58	-0.43	-0.21	-0.55	-0.70	-0.82	0.48	0.82	1.00									
SO ₄ ²⁻	-0.42	-0.66	-0.53	-0.28	-0.62	-0.79	-0.81	0.59	0.90	0.88	1.00								
CaCO ₃	-0.60	-0.49	-0.45	0.07	-0.15	-0.51	-0.37	0.30	0.28	0.36	0.34	1.00							
Na ⁺	-0.28	-0.31	-0.27	0.00	0.34	-0.06	-0.21	0.00	0.00	0.01	0.00	0.43	1.00						
Cr	-0.21	-0.51	-0.41	-0.26	-0.50	-0.62	-0.61	0.22	0.71	0.64	0.85	0.17	-0.03	1.00					
Cu	0.63	0.29	0.59	0.11	0.04	0.52	0.17	-0.18	-0.10	0.01	-0.08	-0.51	-0.38	0.03	1.00				
Fe	0.38	0.45	0.51	0.31	0.79	0.75	0.44	-0.46	-0.57	-0.52	-0.67	-0.41	0.02	-0.59	0.42	1.00			
Mg ²⁺	0.43	0.48	0.40	-0.08	0.13	0.56	0.36	-0.19	-0.30	-0.23	-0.37	-0.73	-0.17	-0.33	0.53	0.43	1.00		
BOD5	0.36	0.48	0.22	0.10	0.21	0.31	0.24	-0.16	-0.19	-0.19	-0.24	-0.03	-0.15	-0.17	0.35	0.42	-0.11	1.00	
COD	0.38	0.5	0.55	0.45	0.32	0.35	0.26	-0.18	-0.19	-0.21	-0.26	-0.25	0.21-	0.19-	0.45	0.52	0.10	0.8	1.00

1: The correlation of parameters

The correlation parameters will be discussed according to the priority of importance for each parameter:

a-Physicals parameters

pH: The pH values of water range are 8-9 of LLRB in the three seasons and it is almost basic.

The Libnor (1999) limits of pH for drinking water are 6.5-8.5. The pH of LLRB water samples in rainy season was found to be in the range of 7 to 8.4 and in early rainy 7.7 to 8 and in a range of 8.5-9 in the wet season as shown in Table.1. pH showed high positive correlation with, TDS ($r = 0.52$, $p < 0.05$), nitrate ($r = 0.6$, $p < 0.01$), copper ($r = 0.652$, $p < 0.01$).

Temperature: The variation of temperature of LLRB ranged between 1 °C and 2 °C; respectively (Table-2). During the present data, there was no great difference between the temperature of the rainy and wet season.

Temperature showed positive correlation with nitrate ($r = 0.54$ and $p < 0.05$), nitrite ($r = 0.74$ and $p < 0.05$) that significant of the biodegradation that is increase by temperature, perhaps temperature showed negative correlation with Phosphate ($r = -0.47$ and $p < 0.05$), Sulfate ($r = -0.58$ and $p < 0.01$), Potassium ($r = -0.65$ and $p < 0.05$), Chloride ($r = -0.58$ and $p < 0.01$), Cr ($r = -0.51$ and $p < 0.05$) negative correlation with other physico-chemical parameters which are given in Table 3.

EC: is an excellent indicator of TDS, which is a measure of salinity that affects the taste of potable water (Razmkhah et al. 2010).

The Electrical Conductivity of water sample of LLRB in rainy and Mid rainy and wet seasons was observed to be in the ranges of 467-599 and 495-719 and 415-857 $\mu\text{S}/\text{cm}$; respectively as shown in Table 2. EC showed positive correlation, with Ammonium ($r = 0.49$ and $p < 0.05$), TDS ($r = 0.75$ and $p < 0.01$), with other physicochemical parameters which are given in Table 4.

TDS: refer to any minerals, salts, metals, cations or anions dissolved in water. This includes any material presents in water other than the pure water (H_2O) molecule and suspended solids.

The correlation between TDS and all the chemical and heavy metals is high and significant with EC ($r = 0.75$, $p < 0.01$), NO_3^- ($r = 0.64$, $p < 0.05$), NO_2^- ($r = 0.74$, $p < 0.05$), which is due to the high concentration of ion and this suggests that the contamination is higher in summer because the water volume is not enough to dilute the pollutants. TDS shows significant and moderate correlation with EC ($r = 0.469$, $p < 0.05$) pH ($r = 0.52$, $p < 0.05$), and negative correlation with K ($r = -0.52$, $p < 0.05$), SO_4 ($r = -0.53$, $p < 0.05$).

b: Chemicals parameters:

-Nitrite:

In general, the increase in pollution inputs downstream gives a sufficient indication of the quality deteriorating of water due to entry of wastewater into the river. The concentration of nitrite in the LLRB in rainy and mid rainy was found to be in a range of 0.06-0.15 and 0.2-0.4 and in the wet season is between 0-0.3 ppm which is high according to Libnor (max 0.1ppm).

Nitrite showed positive correlation with nitrate ($r = 0.64$ and $p < 0.05$), phosphate ($r = 0.53$ and $p < 0.05$) due to the sewage and domestic wastewater discharges, and showed a negative correlation with Sulfate ($r = -0.81$ and $p < 0.01$), potassium ($r = -0.83$ and $p < 0.01$), Chloride ($r = -0.82$, $p < 0.01$) negative correlation with other physico-chemical parameters which are given in Table 4.

-Nitrate: nitrate/ammonium correlation can indicate the inputs of sewage and municipal solid wastes (Chettri et al 1995), as well as fertilizers and other agricultural sources. Nitrate showed positive correlation with ammonium ($r = 0.56$, $p < 0.05$), nitrite ($r = 0.64$ and $p < 0.05$), Fe ($r = 0.79$ and $p < 0.01$), Copper ($r = 0.52$ and $p < 0.05$) and showed negative correlation with phosphate ($r = -0.53$ and $p < 0.05$), Sulfate ($r = -0.79$ and $p < 0.01$), potassium ($r = -0.77$ and $p < 0.01$), Chloride ($r = -0.70$, $p < 0.01$), Chromium ($r = -0.60$, $p < 0.01$). The high concentration of nitrate > 35 ppm appears in mid rainy and dry season and this might be related to the use of

CHAPITRE 3

fertilizers in the neighboring fields. The leaching of nutrients and nitrate uptake by denitrification perhaps attributed to lower nitrate in rainy season. Presence of nitrate in the river samples is suspected to originate from overland runoff from crops irrigation and the intensive uses of fertilizers maybe repartition of words.

-CaCO₃ = Hardness

Calcium is an important micronutrient in an aquatic environment. Hardness of the river water is of considerable significance in connection with the discharge of the sewage and industrial effluents containing pollution, as indicated by variations in the concentration of the hardness of water (Rai.H,1974).

CaCO₃ showed positive correlation with, Cr ($r = 0.17$ and $p < 0.05$) and showed negative correlation with Cu ($r = -0.51$ and $p < 0.05$), Mg²⁺ ($r = -0.73$ and $p < 0.01$). The high alkalinity (200-400ppm) in the river is attributed to soils and dissolution of minerals (Chidya at al 2011,May at al 2007).

-Sulfate:

Sulfate is widely distributed in nature and may be present in natural waters. The main source of sulfur is the rocks present near the water-bodies and biochemical action of anaerobic bacteria. Sulfate showed positive correlation with Chromium ($r = 0.85$ and $p < 0.01$) and showed negative correlation with Fe ($r = -0.52$ and $p < 0.01$). The sulfate contents found in river waters are probably a consequence of the morphology of soils irrigated by the river, which are formed mainly by limestone and marl. The sulfate/potassium association ($r = 0.9$, $p < 0.01$) can indicate inputs of sewage and municipal solid wastes as well as fertilizers. In addition, the correlation of Copper and iron ($r = 0.39$, $p < 0.05$), Chromium and Sulfate ($r = 0.83$, $p < 0.01$) can be explained by industrial discharges from dying and tanning, minerals processing and electroplating

-Chloride:

Main sources of chloride in river waters are sediments, sewages and trade and industrial effluents (Hourri at al 2007). Also, one source can be due to the sewage derived with urine, which is rich in chloride content i.e. 4500-5000 ppm chloride 45/. The WHO suggested the standard of chloride is 250 ppm as a normal level. The concentration of chloride in LLRB samples in three seasons was found to be in the range of 200-800 mg/l and as shown in Table1,

Chloride showed positive correlation with sulfate ($r = 0.88$, $p < 0.01$),

Chromium ($r = 0.48$, $p < 0.05$). This is due to the sewage and domestic wastewater discharges in the region. It also showed negative correlation with iron ($r = -0.52$, $p < 0.01$).

Principal component analysis

Principal component analysis, as a technique for variable reduction, dispense with non-homogeneity in sampling data, missing value and periodic trends in data and identifies temporal variation in water physic-chemicals characteristics and effective factors factor on it. It also extracts the most important parameter in polluted sites (kunwar at al 2004, Singh C 2006, Razmkhah at al 2010).

In this way diagonal of the correlation matrix transforms the original P correlated variables into P uncorrelated variables (orthogonal) variables called principal's components (PCs), which are weighted as linear combinations of the original variables.

Projection of the original variables on the sub space of the PCs are called loading and coincides with the correlation coefficients between PCs and variables (Reid at al 2009, Viallee at al 2011).

Loading, Eigenvalues, percent of cumulative and percent of variance of five retained PCs are Presented in the table 4.

CHAPITRE 3

Table 4: Factor loadings of elements data in the water samples

Variables	F1	F2	F3	F4	F5
PH	0.59	-0.48	0.22	-0.15	-0.35
T	0.75	-0.12	0.27	0.37	0.17
TDS	0.74	-0.26	-0.32	-0.36	0.29
EC	0.39	0.06	-0.71	-0.23	0.47
Ammonium	0.63	0.35	-0.50	-0.15	-0.30
Nitrate	0.89	-0.01	0.05	-0.18	-0.23
Nitrite	0.80	0.18	0.34	0.15	0.16
Phosphate	-0.61	-0.18	-0.06	0.07	-0.24
Potassium	-0.85	-0.41	-0.10	-0.02	-0.06
Chloride	-0.82	-0.33	-0.22	-0.03	0.06
Sulfate	-0.90	-0.36	-0.12	-0.05	0.00
CaCO ₃	-0.54	0.42	-0.41	0.36	0.07
Sodium	-0.31	0.47	-0.38	-0.03	-0.51
Chromium	-0.68	-0.37	-0.03	-0.12	-0.03
Copper	0.39	-0.77	-0.05	-0.26	-0.13
Iron	0.83	0.03	-0.24	-0.05	-0.32
BOD5	0.43	-0.42	-0.28	0.69	-0.16
COD	0.54	-0.52	-0.46	0.39	0.06
Eigenvalues	8.20	2.49	1.84	1.27	1
% Variance	45.54	13.83	10.23	7.10	6.08
% cumulative	45.54	59.37	69.59	76.70	82.77

PC1 (F1) explains **45.54 %** and is contributed by must variables pH, T, TDS, NO₂⁻, NO₃⁻, K⁺, Cl⁻, Fe and NH₄⁺. PC2 (F2) explains 13.88 % of variance and include pH, NH₄⁺, Na⁺, CaCO₃, Cu. PC3 (10.23%) is negatively contributed to EC. PC4 (7.10% of variance) is only contributed by BOD5 and finally PC5, which explains 6.08% of the variance is not contributed by any element. Because most of the variables are highly contributed by PC1, and PC2, PC3 and PC4 are contributed to by anthropogenic and mineral pollution; therefore PC1, PC2 and PC3 explained 69.59% of the total data and for that we take it in consideration during this study.

3.4: Factorials axes C1, C2, and C3

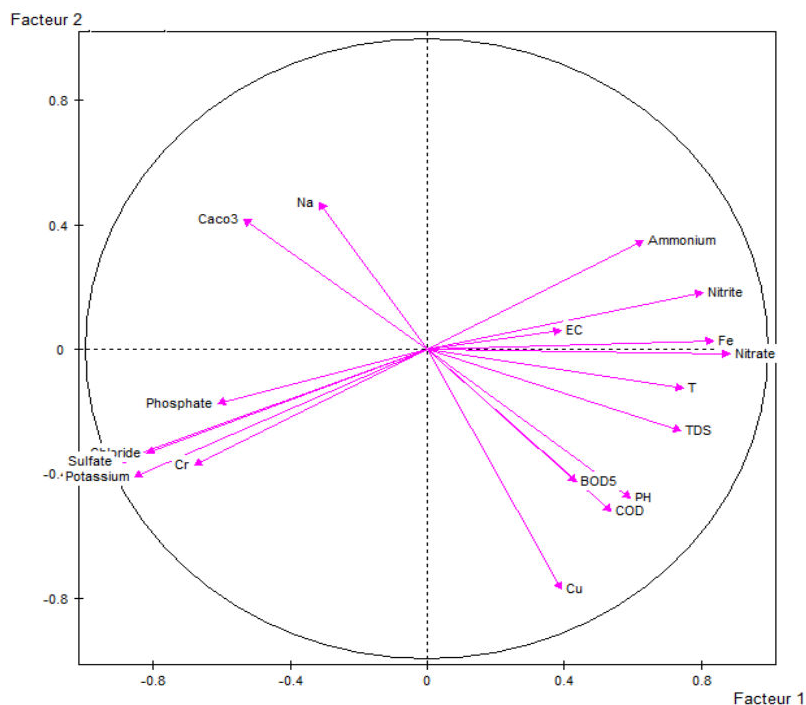


Figure 3: Circle of correlation of different variables in C1 and C2

This circle shows (fig.3) that C1 which explains 45.54%, of total variance has strong positive correlation with T, TDS, NO_3^- , Fe, NO_2^- , and NH_4^+ and moderate positive correlation with pH, EC, and this axis is negatively correlated to K^+ , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , and Cr. The higher concentrations of TDS observed in C1 is related to Ca and conductivity, which is an indication of anthropogenic pollution due to domestic wastes. The first principal component C1 is associated with a combination of various hydro geochemical processes which can be interpreted as a minerals component of the river water.

However, the variables that contribute in a major way the constitution of the C2 axis which explain 13.83 are the Na^+ , CaCO_3 of positive side towards negative Cu. the presence of Na^+ ion suggests ion exchange on the clay materials. The process of dissolution of Na^+ and Cl^- ions Indicates a higher rate of weathering in the area .

This circle shows that pH, COD and BDO5 were strongly associated due to the effect of bacterial activity.

The correlation between Chloride, Phosphate, Sulfate and potassium is due to the addition of fertilizers to these cultivated sites.

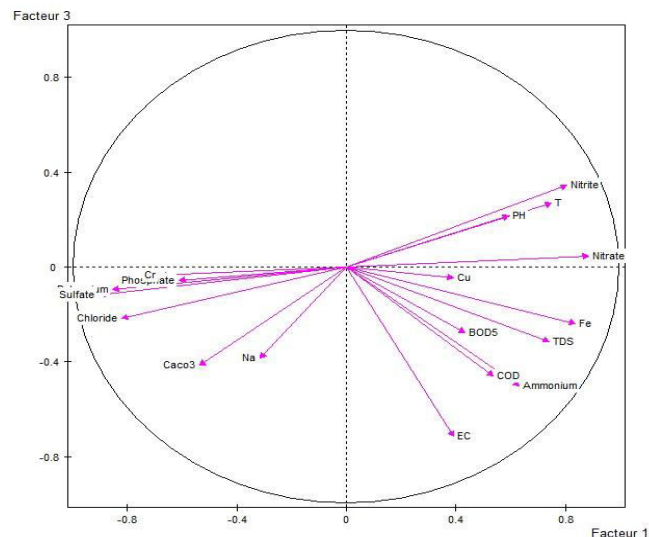


Figure 4: Circle of correlation of different variables in C1 and C3

This circle shows that F3 which explained 10.23% has negative correlations with Ec, CaCO₃ and Na. the correlations between COD, Ammonium was due to the reject of wastewater without treatment in the river.

In conclusion we deduce that among 18 variables and only 11 variables were participate in the formation of axes C1, C2 and C3

3.5: Analysis of factorial designs C1 X C2

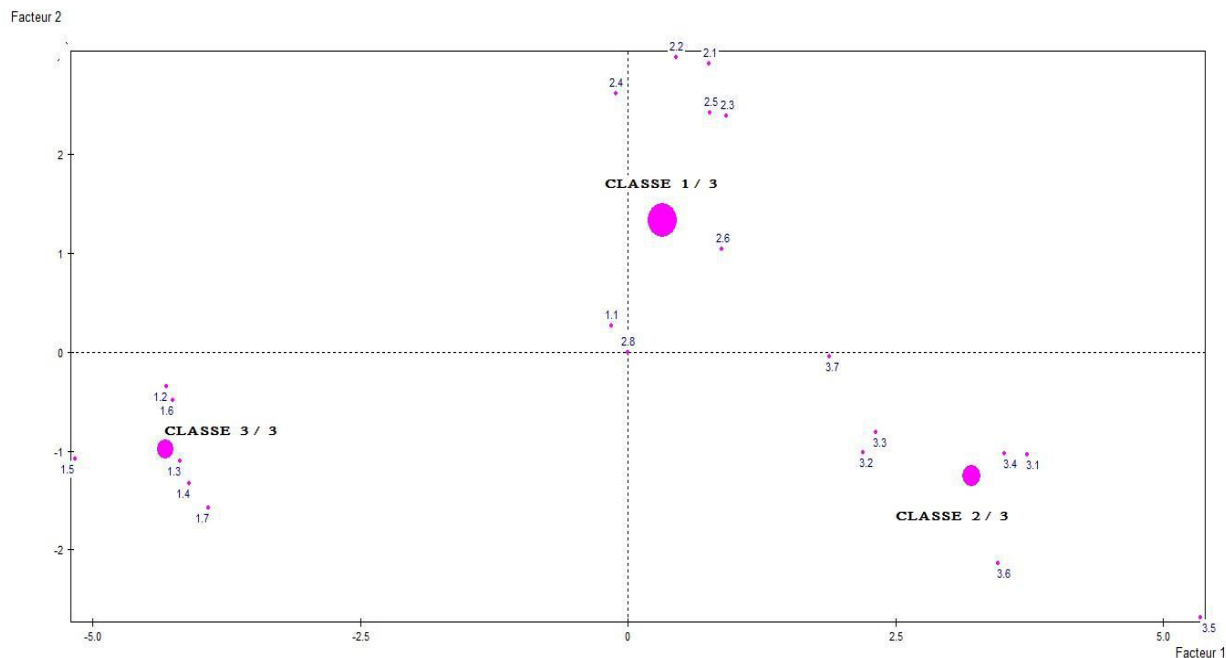


Figure 5: Factorial map C1 x C3

Analysis of the factorial map C1xC2 (figure 4) allows to distinguish three groups of identified. The first class (1/3) has found in positive side of the axis C2, and was done during the winter season and was characterized by the presence of ammonium and nitrite in opposite situation, the third class (3/3) was negative correlated to C1 and C2 and characterized by high concentration of potassium, sulfate, phosphate and Chloride due to the excessive use of fertilizers. The second class (2/3) has found in negatives side in the axis of C1 corresponding to the spring samples and characterizes by the presence of high values of COD, BOD5, Cu which indicates the anthropogenic pollution due to the reject of domestic water.

The effect of the factor "Season" is not being blocked. Similarly, if one considers the significance of the physicochemical axis C1 we deduce that the statements of the class 2/3 and 3/3 are characterized by high concentration in Fe and nitrite because of the presence of cultivated land and wastes water and low concentration of nitrate and potassium. Furthermore, the significance of the C2 axis permits to note the existence of identified with high concentrations of CaCO_3 and moderate concentration of sulfate and chloride. And high conductivity of the site 3,4.

Conclusion:

Evaluation of surface water quality was determined for the Lower Litani River Basin (LLRB) to evaluate its combined physicochemical data for the samples collected over the three period of time in 2011.

The present study suggests that the principal component analysis determines the assemblages of water quality, which are an indication of genetic processes and the origin of pollutants with respect to domestic, agricultural sectors and small industrials activities.

Analysis is useful for sustainable development through planning and for implementing remedial measures within time to mitigate the adverse effects of the poor quality of water on human health.

This study provides an informative data and helps to understand the physicochemical proprieties and their pollution in and the influences the ecology of (LBL).

The major sources of pollutants are local anthropogenic activities, agricultural runoff due to a high level of NO_2^- , Fe and CaCO_3 originated from the calcite.

Univariate descriptive statistics for the observed variables were conducted for each sampling event. An effort was made to extract more information from the datasets through the use of the multivariate analysis techniques PCA and CA revealed some specific features of the data structure. Three principal components were identified

The first PC (F1) shows high loadings of NO_2^- , NO_3^- , K^+ , Cl^- and Fe. Either these elements have a common ground of variance or they are inter-correlated. The concentration of NO_2^- in the water is also anthropogenic (e.g. irrigation return flow, fertilizers, and domestic wastes).

The high loadings of Fe, K^+ are attributed to the fact that they exist in the main soil forming such components. The oxides and hydroxides of Fe are one of the main soil parameters governing processes of absorption and desorption of trace elements. NO_2^- to the present of domestic water and NO_3^- and K^+ to the excessive use of fertilizers.

However, no critical pollution has been reported in this part of the river; except the high Concentration of Fe and NO_2^- in all investigated sites.

CHAPITRE 3

References:

- 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.
- Amery H (1993) The Litani River of Lebanon. Geographical Review, Jul93, Vol. 83 Issue 3, p229, 238
- Beydoun, Z (1972) A new evaluation of the petroleum prospects of Lebanon with special reference to the Pre-Jurassic. 18th Arab Pet. Cong., Algeria, 80(B-3).
- Beydoun, Z (1988) The Middle East: Regional Geology and Petroleum Resources. Scientific Press Ltd., London, 296p.
- Bou Kheir R, Cerdan O, Abdallah C (2006) Regional Soil Erosion Risk Mapping in Lebanon, Geomorphology, pp. 347-351
- Chettri M, Smith G (1995) Nitrate pollution in ground water in selected districts of Nepal, Hydrogeol. J. 371-76.
- Chidya R., Sajidu.M.I , Mwatseteza J, Masamba,W.R.L(2011) Evaluation and assessment of water quality in Likangala River and its catchment area Physics and Chemistry of the Earth 865-871
- DoummarJ, Massoud M.A, Khoury R, Khawlie M (2008) optimal resource management :case of lower litani river,Lebanon,water resource management 2343-2360
- FAO (1994) Irrigation rehabilitation and modernization project: preparation report. FAO Investment Centre/World Bank Cooperative Programme Report No. 5/94 CP-LEB 8, Rome
- Jurdi M ,Korfali S I,KarahagopianY ,Davies B (2001) evaluation of water quality of the qaraoun reservoir,Lebanon:suitability for multipurpose usage ?.
- Haddad,N (2001) Surveillance de la qualité de l'eau de la rivière Litani lebanese Science Journal, P81-87.
- Hao et al., (2008), Irrigation performance measures: efficiency and uniformity". J. Irrig. Drain. Eng., ASCE, 123: 423-442.
- Hajar L, Haidar-Bustani M, Khater C,Chedadi R (2009)« Environmental changes in Lebanon during the Holocene: Man vs. Climate Impacts », Journal of Arid Environments.1-10.

CHAPITRE 3

- Hamed A, Mark S (2008) Assessing Water Quality Management Options in the Upper Litani Basin, Lebanon, Using an Integrated GIS-Based Decision Support System, Environmental Modeling and Software 1327-1337
- Hourri A, El-Jeblawie S (2007) Water quality assessment of Lebanese coastal rivers during dry season and pollution load into the Mediterranean Sea, Journal of Water and Health. 615-620.
- Khoury R. Doummar J. Khawlie M. Doumit A. Chaaban A. Abdalah C (2006) Using the Water Resources Model (WRM) for Optimization : the Lebanon Lower Litani River Case Study, WatMed3, Tripoli, Liban, November, pp. 6.
- Karaa K. Karam,F. Tarabey N (2001) Attempts to determine some performance indicators in the Qasmieh Ras –El-An irrigation schema (Lebanon) series B n° 52
- Koukal B, Dominik J, Vignati D, Arpagausa P,Santiag S, Ouddane B, Benaabidate L (2004) Assessment of water quality and toxicity of polluted Rivers Fez and Sebou in the region of Fez (Morocco) Environmental Pollution 166-170
- Kunwar P.Singh M, Amrita M, Dinesh M, Sarita S (2004) Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—a case study, Water Research 3982-3990
- Lebanese Norm for drinking water (1999), n 161, ICS 13.060.20.
- May A, Massoud M, Mark D, John N (2006) Factors influencing development of management strategies for the Abou Ali River in Lebanon II: Seasonal and annual variation Science of the Total Environment 31– 41.
- Nimah M.N. J. , Haddad dandan M.(1999), Modélisation de la qualité de l'eau de la rivière Litani ; dans l'espace et le temps, Thesis.
- Office National du Litani(ONL) 2012, www.litani.gov.lb.
- Raad D (2005) Analyse évolutive des facteurs agro et socio-économiques du périmètre irrigué de Qasmieh-Ras-el-Aïn au Liban-Sud , Thèse doctorat d'agronomie et socio-économiques, Bordeaux, Université de Michel de Montaigne Bordeaux III, pp. 361.
- Razmkhah H, Abrishamchi A, Torkian A (2010) Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case study on Jajrood River (Tehran, Iran) Journal of Environmental Management 852–860
- Reid M, Spencer K (2009) Use of principal components analysis (PCA) on estuarine sediment datasets: The effect of data pre-treatment, Environmental Pollution 350-370
- Rai H (1974) Limnological observation on the different rivers and lakes in the Ivory Coast, Hydrobiologia , 301-317.-

CHAPITRE 3

- Singh C (2006) Pattern characteristics of Indian monsoon rainfall using principal component analysis (PCA) Atmospheric Research 317–326
- USAIDS (2004-200) Gestion de l'eau de litani, Liban litani water quality management, Water Projects program , Litani river authority.
- Vialle C, Sablayrolles C , Lovera M., Jacob S , Huau, M., Montrejaud-Vignoles, M. (2011) Monitoring of water quality from roof runoff: Interpretation using multivariate analysis water research 765 - 775
- Ministry of Environment and the Lebanese Environment and Development Observatory. ECODIT, Beirut, Lebanon (2001) SOER (State of the Environment Report) p 240. [http:// www.moe.gov.lb](http://www.moe.gov.lb)
- World health organization (WHO) (2006) Aproposal for Updating Lebanese Norms of drinking water

Article II:

Metal concentrations in river water and bed
sediments of the Lower Litani River Bassin,
Lebanon

Introduction et problématique de l'article II:

L'appréciation de la qualité des eaux de surface de la partie inférieure du Litani qui se base dans le premier article par la mesure de paramètres physico-chimiques et chimiques, indicateurs d'une plus ou moins bonne qualité de l'eau. Ces données peuvent être complétées par l'analyse des sédiments (boues), qui constituent une "mémoire" de la vie de la rivière, notamment des épisodes de pollution par les métaux lourds, ces éléments permettent d'évaluer le degré de pollution des cours d'eau et d'apprécier leur capacité à s'auto-épurer.

Les métaux se trouvent à de faibles concentrations, généralement de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre. Ces derniers temps, la présence de métaux lourds contaminants, et spécialement de métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant. Différents métaux lourds, comme le zinc, le cuivre, le manganèse et le fer, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants, y compris l'homme. On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement. D'autres éléments, comme Pb et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques, même à faibles concentrations.

La contamination de l'environnement aquatique par des métaux de provenance localisée, peut avoir des effets toxiques aigus ou chroniques, sur la vie aquatique à l'intérieur de la zone concernée.

Dans les conditions environnementales, les métaux sont relativement peu solubles dans l'eau et restent majoritairement associés à la phase solide. Les concentrations en éléments métalliques dans la phase aqueuse sont comparativement bien moindres par rapport à celles dans la phase solide. Ainsi le dépôt des particules au fond du lit des cours d'eau conduit potentiellement à une accumulation des éléments.

Le sédiment constitue le principal compartiment de stockage des métaux dans les systèmes aquatiques. Les contaminants sont adsorbés sur les particules en suspension puis accumulés dans

CHAPITRE 3

les sédiments. Un sédiment se caractérise essentiellement par sa composition minérale, matières organiques, sa granulométrie, sa teneur en eau. Les métaux lourds piégés dans le sédiment sont en général en équilibre avec l'eau inertielle, mais une perturbation de l'environnement rend possible la remobilisation des métaux. Cette remobilisation peut être induite par différents mécanismes : variation de pH, variation d'EH, et finalement variation des concentrations en ligands dissous.

Dans cette étude, la distribution de métaux (Cu, Fe, Cd, Mg, Zn, Pb, Al, Ba, Ni, Mn, Ag et Cr) entre l'eau et les sédiments ont été déterminés ensuite nous avons essayé d'identifier les sources possibles de ces métaux (c'est-à-dire géologique et/ou anthropogénique).

Article II: Metal concentrations in river water and bed sediments of the Lower Litani River Bassin, Lebanon

Abstract:

The distribution of pollutants in the Litani River is almost severe. It resulted from domestic, sewage, agricultural and industrial sources. In this study, the distribution of metals (Cu, Fe, Cd, Mg, Zn, Pb, Al, Ba, Ni, Mn, Ag and Cr) were measured in river water and the bed sediments of the Lower Litani River Basin (LLRB). The impacts of metals on the water quality were monitored during the rainy, mid rainy and dry season in the year 2012. The objectives of this study were first to identify possible sources of metals (i.e. geological and/or anthropogenic) and then to characterize the chemical behavior of these metals in water and bed sediments. Water and bed load sediments were sampled at six sites along the LLRB main watercourse. The metal concentrations in the river sediments were remarkably high, but varied between different sampling sites, and the concentrations in water were mainly within the permissible limits. The metal contents in bed sediment were highest during closure of summer period. By applying the principal component analysis applied to total and extractable metal contents as a tool for studying metal pollution in the LLRB, it was useful to distinguish between anthropogenic and natural sources,

Keywords: river water, sediment, zinc, contamination, seasonal variations.

Introduction:

Most environmental regulations have established limitations for the total heavy metal concentration in water, thus they must not exceed some quality criteria for the protection of the environment and human life. Sediments act as a major source of heavy metals (Caccia et al., 2003) and also as a source of Contaminants. Thus, the determination of the extent of pollution by a given heavy metal requires that the pollutant metal concentration must be compared with an unpolluted reference material.

Lebanese rivers are subjected to pollution from many sources (Jurdi et al., 2002) and development of an effective water usage strategy requires effective pollution remediation and, in turn, better information on the geochemical properties of the rivers and their capacities for self Purification.

The Litani River drains nearly one fifth of the waters of Lebanon and has a 2170 km² watershed that extends between latitudes 33°50' N and longitudes 35°15' E. Geomorphologically, the Litani River Basin is divided into two sub-basins, with the upper one stretching from the Bekaa plain to the Qaraoun dam and the lower part extended from the Qaraoun dam to reach the coast (Rammal., 2007). The LLRB consists of one primary river course and eight secondary branches; It encompasses eight districts or administrative Caza hosting a population of about 133,000 persons (Khoury et al., 2006). Previous research in our laboratory show that The major sources of pollutants are local anthropogenic activities, agricultural runoff due to a high level of NO₂⁻, Fe and CaCO₃ (Nehme et al 2012).

For much of the year pollutants enter the fluvial system will be incorporated into bed sediments by precipitation and sorption over the surface layer of static bed sediments.

Sediments are a habitat and major nutrient source for aquatic organisms. Sediment analysis is important in evaluating qualities of total ecosystem of a body of water, in addition to water sample analysis practiced for many years because it reflects the long term quality situation independent of the current inputs (Adeyemo et al., 2008).

Heavy metals are among the most common environmental pollutants, and their occurrence in water and sediments indicates the presence of natural or anthropogenic sources. The main natural sources of metals in waters are chemical weathering of minerals in rocks and soil leaching. The

CHAPITRE 3

anthropogenic sources are associated mainly with industrial and domestic effluents, urban storm, water runoff, landfill, atmospheric sources and inputs rural areas (Kabata-Pendias & Pendias 1992, Biney et al. 1994, Zarazua et al., 2006).

The aim of the current study is to clarify the spatial and temporal variations in metals concentrations including Copper (Cu), Iron (Fe), Cadmium (Cd), zinc (Zn), Plomb (Pb), Magnesium (Mg), Aluminum (Al), Barium (Ba), Nickel (Ni), Manganese (Mn), Silver (Ag), Chrome (Cr), in surface water and bed sediment in LLRB in Lebanon. Furthermore, the role of pollution sources in the LLRBL on the water quality was assessed as well as the relationships between metal concentrations was analyzed.

2. Materials and methods

2.1. The study area

For water and bed sediments sampling, six sampling sites were selected along the LLRB (Table 1) describe the major activities. This was done during the rainy, mid rainy, dry seasons of 2012.

These sites were selected because they receive considerable amounts of waste water from the surrounding industrial areas, as well as from intensively cultivated agricultural areas and domestic wastes from towns and villages.

Table1. Location and description of the study sites in LLRB

Sampling site	Symboles	Latitude	Longitude	Major activities
Qelia	S1	33° 1 N	353 '55'E	Quarry site and Touristic zones pumping stations.
Kardali	S2	33° 03 N	33°3 3 E	Agriculture and touristic zone.
Kaekaeyat eljir	S3	33°1 31N	35° 1 E	Touristic and agriculture zone small village
Tair flsaïy	S4	33°1 10N	35° 0 E	Touristic zone.
Abou abdellah	S5	33°1 N	35°15 50 E	Vegetated sites with citrus tree
Qasmieh	S6	33° 0 "N	35°15 0 "E	Road with high traffic density, irrigation canal and agricultural zone with banana.

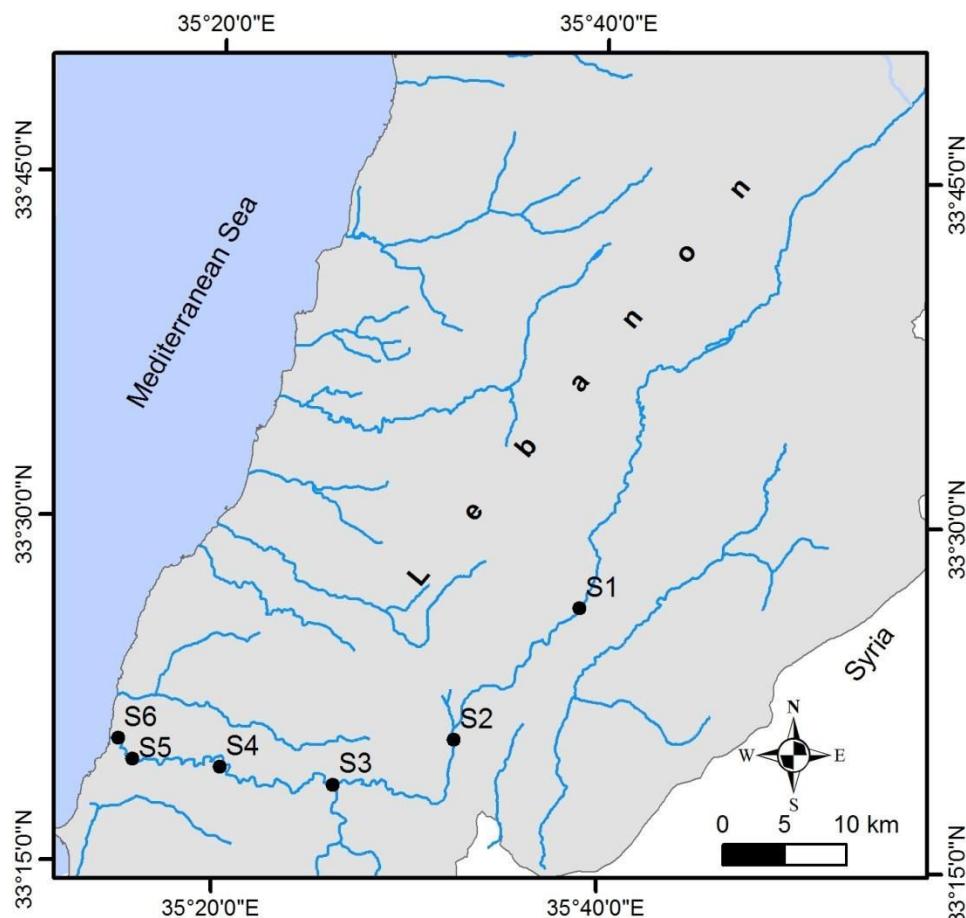


Figure 1: The study area of the Lower Litani River Basin (LLRB).

2.2. Water and bed sediment sampling, chemical and statistical analysis

Six water and bed sediment samples were collected once in three times before, during rainy, mid rainy, dry periods from February to September 2012.

For the water, six water samples were collected in a 1-l polyethylene bottles soaked overnight with 10% (v/v) nitric acid was used for water sampling collection.

The samples were filtered by filtration system through membrane filter of pore size 0.45 μm before analyses using Standard Methods (APHA 1992).

The method of sampling and collection are in accordance with Standard Methods APHA, AWWA, WPCF (1992). The samples were transported to the laboratory in portable coolers. Thus, pH, electrical Conductivity and Total Dissolve Solid were estimated directly at the sampling sites. While the other nutrients parameters were measured in the laboratory.

Samples were analyzed for water quality indicators including: pH, total dissolved solids

CHAPITRE 3

(TDS), conductivity (EC),

The concentrations of (Cu, Fe, Cd, Mg, Zn, Pb, Al, Ba, Ni, Mn, Ag and Cr) were measured using the Atomic Absorption Spectrophotometric method, (Spectrophotometer (RAYLEIGH – MFX-210) with an air/acetylene flame and background correction and a deuterium lamp to remove solid impurities before testing (AOAC 974.27).

Bed sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by (Littlejohn et al., 99) in which 0.5 g of each sample was placed in Teflon vessel with 5 ml HNO_3 (65%), 2 ml HF (40%) and 2 ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls- 200 mega).

(An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA, 1995).

Correlation coefficients were calculated between all pairs of the measured element concentrations.

Multivariate statistical analyses such as Pearson correlation analysis, Factor analysis (FA) were performed to reflect the degree of dispersion distribution of different metals. Pearson's correlation analysis was carried out by using SPSS16 2007.

3. Results and Discussion

3.2. Metals in water

The means of element concentrations in the water samples are presented in Table 2. The results showed that, most of the heavy metal concentrations are in surface water of LLRB.

CHAPITRE 3

Table 2. The element concentrations measured from the water samples (mg/l).

Metal mg/l	Period	S1	S2	S3	S4	S5	S6	WHO (2006)	Libnor (1999)
Cu	RS	0.02	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
	MRS	0.03	0.05	0.1	0.05	0.02	0.2		
	DS	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		
	Mean	0.03	0.10	0.12	0.10	0.09	0.15	1 mg/l	1 mg/l
Fe	RS	1	6	3	2	7	6		
	MRS	1	11	1	1	2	2		
	DS	0.02	0.08	0.09	0.04	0.04	0.08		
	Mean	0.67	5.69	1.36	1.01	3.01	2.69	0.3 mg/l	0.3 mg/l
Cd	RS	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	MRS	0.01	0	0	0.01	0.02	0.02		
	DS	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	Mean	0.01	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.005 mg/l	0.005 mg/l
Mg	RS	1	1	1	1	1	1		
	MRS	1	1	1	1	1	1		
	DS	2.02	2.87	1.62	3.26	11.37	12.19		
	Mean	1.34	1.62	1.21	1.75	4.46	4.73	50 mg/l	50 mg/l
Zn	RS	0.5	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2		
	MRS	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2		
	DS	0	0.02	0.03	0.03	0.02	0		
	Mean	0.33	0.21	0.18	0.14	0.14	0.13	5 mg/l	5 mg/l
Pb	RS	0.1	0.07	0.09	0.1	0.07	0.1		
	MRS	0.1	0.07	0.09	0.1	0.07	0.1		
	DS	0.01	0.07	0.06	0.05	0.21	0.05		
	Mean	0.07	0.07	0.08	0.08	0.12	0.08	0.01 mg/l	0.01 mg/l
	RS	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05		

CHAPITRE 3

Al	MRS	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.05		
	DS	0.05	0.08	0.07	0.05	0.01	0.01		
	Mean	0.03	0.05	0.05	0.05	0.04	0.04	0.2 mg/l	0.2 mg/l
Ba	RS	0.05	0.05	0.03	0.03	0.02	0.08		
	MRS	0.05	0.05	0.03	0.03	0.02	0.08		
	DS	0.06	0.03	0.03	0.04	0.08	0.12		
	Mean	0.05	0.04	0.03	0.03	0.04	0.09	0.5 mg/l	0.5 mg/l
Ni	RS	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01		
	MRS	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01		
	DS	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01		
	Mean	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02 mg/l	0.02 mg/l
Mn	RS	0	0	0.01	0	0	0.01		
	MRS	0	0	0.01	0	0	0.01		
	DS	0	0.01	0.01	0	0.01	0.01		
	Mean	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.05 mg/l	0.05 mg/l
Ag	RS	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	MRS	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	DS	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02		
	Mean	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01 mg/l	0.01 mg/l
Cr	RS	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
	MRS	0.3	0.1	0.15	0.02	0	0.01		
	DS	0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01		
	Mean	0.13	0.07	0.09	0.04	0.04	0.04	0.05 mg/l	0.05 mg/l
PH	Mean	8.1	8.2	8.4	8.5	8.4	7.8	6.5-8.5	6.5-8.5
TDS mg/l	Mean	299	233.6	279.75	272.5	335	300.7	500 mg/l	500mg/l
Ec μs/cm	Mean	587.5	446.1	473.7	475.5	627.5	561.2	1500 μ s/cm	1500 μ s/cm

(RS): Rainy season; (MRS): Mid rainy season; (DS) Dry season.

The mean values of the elements at different sites showed that Fe is the most abundant element in all points followed by Pb, Cd, Cr, Ag, and Ni. The concentrations of Ba, Ni, Al, Zn, Mg,

CHAPITRE 3

Cu are within the norms (Table 2).

Metals such as Ba, Ni, Al, Zn, Mg, Cu were found within the permissible limits according to WHO (2006) and Libnor (1999). It was found that agricultural and industrial activities are mainly responsible for high levels of the measured elements in river water. The Fe concentrations were highest at the sites of (S2) and (S5) because of the presence of cultivated land and wastes water.

Generally, given heavy metals concentrations were higher during summer closure period, which is due to lower discharging rates of water and the elements adsorb and precipitate on the sediment particles resulting from low pH values and microbial activity (Elewa and Goher 1999).

Table 2. shows that the concentrations of Mg and Zn during the rainy season were higher than those after the dry period, because of the increased consumption of this element by the phytoplankton (Emerson and Lewis 1939).

Table 3. Correlation coefficient matrix for metals of water during the period of 2012

Matrix	Cu	Fe	Cd	Mg	Zn	Pb	Al	Ba	Ni	Mn	Ag	Cr
Cu	1.00											
Fe	0.29	1.00										
Cd	0.85	0.45	1.00									
Mg	0.46	0.22	0.64	1.00								
Zn	-0.83	-0.20	-0.95	-0.59	1.00							
Pb	0.09	-0.05	0.54	0.65	-0.51	1.00						
Al	0.58	0.34	0.55	-0.27	-0.57	-0.09	1.00					
Ba	0.37	0.10	0.16	0.65	-0.11	-0.11	-0.47	1.00				
Ni	0.02	0.87	0.66	-0.27	0.14	-0.35	0.40	-0.15	1.00			
Mn	0.64	-0.34	0.39	0.23	-0.59	-0.18	0.30	0.36	-0.40	1.00		
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cr	-0.69	-0.32	0.90	-0.67	0.94	-0.52	-0.45	-0.18	0.02	-0.54	0.00	1.00

CHAPITRE 3

Much correlation occurs during this study, Cd was significantly positively correlated with Cu ($r = 0.85$) and Fe ($r = 0.45$) (Table 3) and this is due to the same source origin of contamination. The major sources of these elements in fresh water include atmospheric deposition, manufacturing processes related to chemicals and metals, is the discharges of municipal waste and domestic wastes and atmospheric deposition.

The correlation was positively between Fe and Zn (0.34); Mg and Mn ($r = 0.40$); Ba and Mn ($r = 0.39$).

The negative correlation between Mg and Zn concentrations because they are not from the same sources of pollution ($r = -0.53$) is may be a result of precipitation of the elements as hydrous metal oxides (El-Sayed and El-Sayed, 1980)

3.3 Principal component analysis:

Despite that the pollution at some sites being explained, multivariate analysis must be applied so as to unambiguously describe the pollution sources for each metal.

Table 4. Factor loadings of elements data in the water samples

Variables	F1	F2	F3	F4
Cu	-0.87	0.11	0.24	0.28
Fe	-0.33	0.72	-0.56	0.24
Cd	-0.97	0.15	-0.08	-0.11
Mg	-0.70	-0.46	-0.53	0.10
Zn	0.97	-0.01	-0.15	0.17
Pb	-0.47	-0.29	-0.48	-0.68
Al	-0.48	0.70	0.49	-0.18
Ba	-0.30	-0.48	-0.28	0.78
Ni	0.06	0.90	-0.29	0.29
Mn	-0.56	-0.32	0.66	0.31
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.94	-0.02	0.03	0.11
Eigenvalues	5.00	2.48	1.75	1.47
% Variance	45.54	22.59	15.96	13.44
% cumulative	45.54	68.12	84.08	97.53

CHAPITRE 3

By applying of the multivariate technique of principal components analysis to the matrix of 12 features (total concentration of Cd, Cr, Ni, Pb and Cu...) and samples of the LLRB, four components were extracted describing approximately 97.53 % of the common variance (Table 4).

Table 4 shows that F1 describe 45.54 % of the common variance and is highly loaded by Zn, Cr, Ni and is the negatively correlated with Mn and Mg.

F2 describes 22.59% of the common variance and is highly loaded by the elements Fe, Al, Cu and Cd. F2 is negatively correlated with Pb, Mn, Ag and Ba. The third factor F3 describes 15.98 % of the common variances of data and positively correlated with Mn, F4 describes 13.44% of the common variances of data and positively correlated with Ba, Mn, Fe, Mg and Cu.

The results in the Figure 4 show that the classification by seasons is not important and this appear in the Figure 4, for examples the class1\3 contain S2 RS, S2 MR, S1 RS and S3 MRS and not all the selected sites of winter selection. This class1\3 was found in positive side of the axis of F11 and have the same character.

The class 3\3 are opposite to F1 and F2 were found in the negative site and the class 1\3 and class2\3 are in the positive site of F1 and F2, the effect of parameters varies by seasons due to the variation in temperature as well as the rainfall periods and the different source of pollution.

Figure 4 shows that the distribution in the first class is characterize by the presence of Zn, Cr, and Ni is characterized by the presence of many industries and the reject of waste water without recycling (Cr),

In the third class were found in the positive site of F2 and negative site of the axis of F1 and which are characterize by the presence of Pb, Mn, Mg and Ba which are the main natural characteristics of the water in the site S4, S5, S6.

Site S1 is characterized by the presence of Zn and Cr, than the site S2 and S3 has the main source of pollution Ni in the opposite site S4, S5 and S6 is characterized by the presence of Pb, Mn, Mg and Ba.

CHAPITRE 3

Fe ,Cu, Cd and Al , is present in the S6, S3 and S4 , this is normal in the sites because all around villages reject their waste without any treatment.

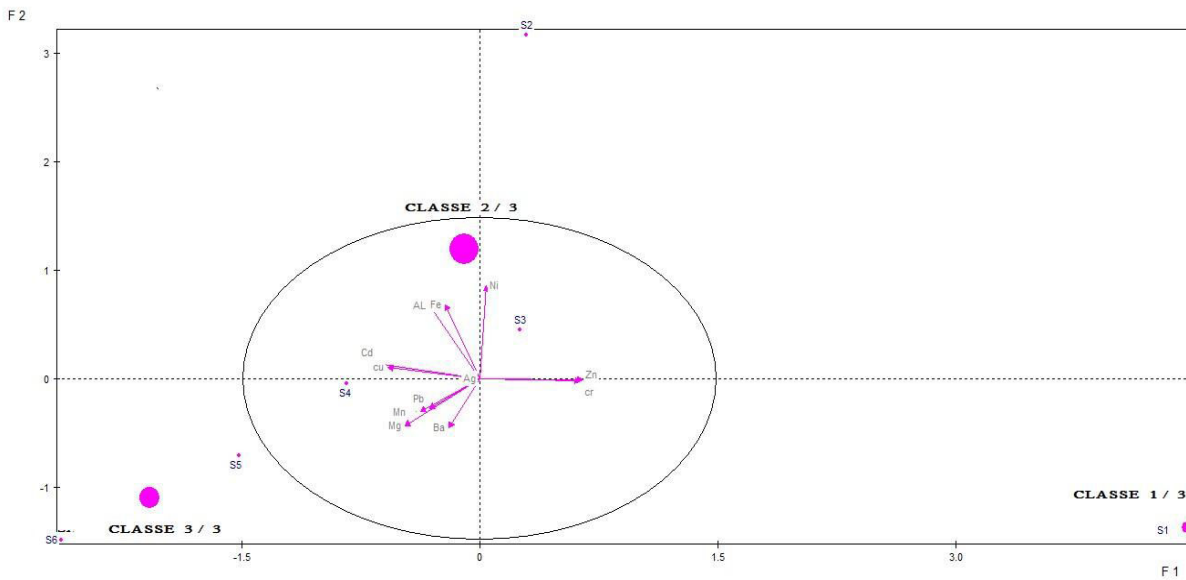


Figure 3: Factorial F1, F2 classification by the mean

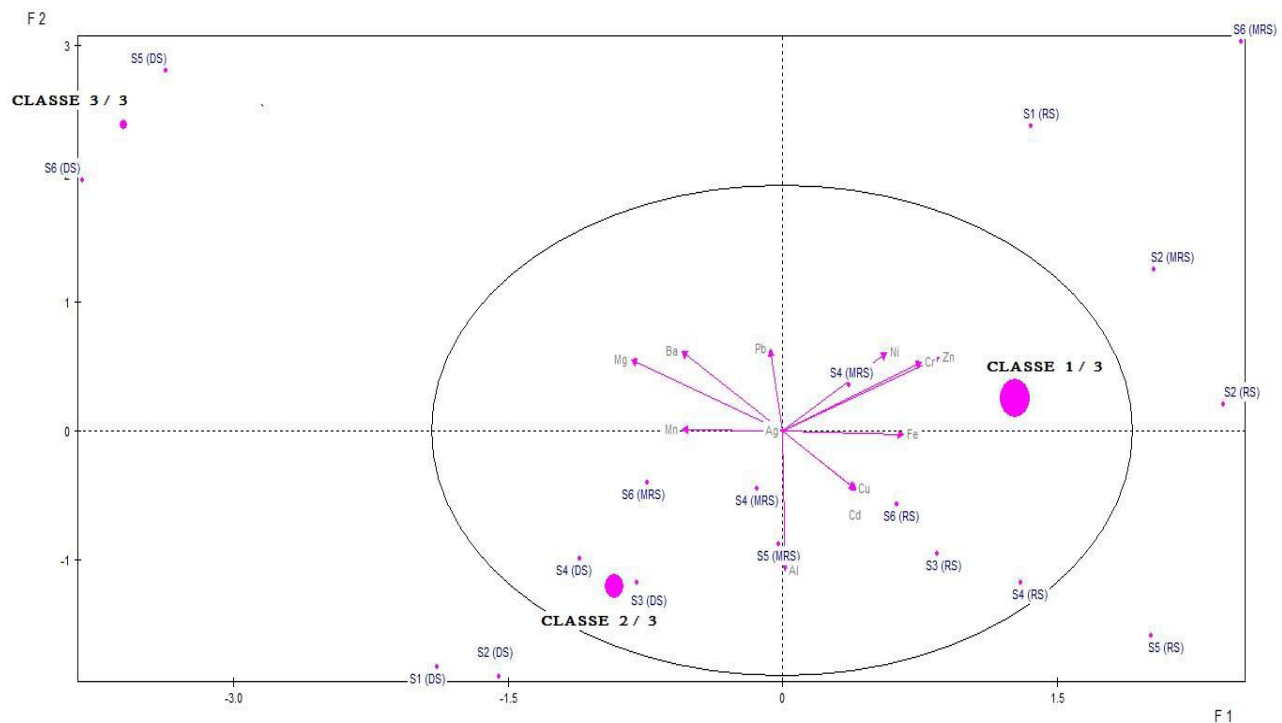


Figure 4: Factorial F1, F2 classification by season.

4- Heavy metals in sediments

Sediment analysis plays an important role in assessing the pollution status of the environment (Mucha et al., 2003) the analysis of heavy metals levels in sediment samples helps in the interpretation of water quality (Heiny & Tate 1997).

Many heavy metals concentrations in sediment; especially in the fine grained sediments which act as a transport agent in the water column, are at least three orders of magnitude higher than the same metals in surrounding water (Biney et al.,1994).

Resulted data from sediments can provide information on the impact of distant human activity on the wider ecosystem. The composition of sediment sequences provides the best natural archives of recent environmental changes.

Determination and speciation of heavy metals pollution is one of a primary target in environmental research (Warren and Zimmerman 1994; Nowack et al.,2001).

CHAPITRE 3

Therefore, the analysis of heavy metals in sediments enables the detection of pollution deteriorating water quality and provides information about the “critical sites” of the water system (Fabbri et al., 2001; Bordes and Bourg 2001).

Variations in the contents of studied elements in the river bed sediment were observed to be as following: Cu: 0-44 mg kg⁻¹, Fe: 980-26000mg kg⁻¹ , Cd: 2-18 mg, Mg: 600-5366 mg kg⁻¹, Zn :2-224 mg kg⁻¹, pb:0-106 mg kg⁻¹, Al: 3200–35962m g kg⁻¹, Ba: 10–680 mg kg⁻¹, Ni: 4–24 mg kg⁻¹, Mn: 30-760 mg kg⁻¹, Ag: 10–34mg kg⁻¹, Cr: 2–60. mg kg⁻¹, respectively, in each time period (Table 4).

The mean concentrations of the heavy metals in sediment in rainy, mid-rainy and dry season were higher than the values recommended in Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin (CBSQG) (Wisconsin Department of Natural Resources, 2003) and ISQGs: Interim freshwater sediments quality guidelines as shown in Table 4.

Table 4. The element contents in bed sediment samples along LLRB (mg.kg⁻¹, dry weight). RS: Rainy season, MRS: mid-rainy season, DS: dry season: After winter period, ISQGs: Interim freshwater sediment quality guidelines, No guideline available: *):

Metal Mg.Kg ⁻¹	Period	S1	S2	S3	S4	S5	S6	CBSQG Mg.Kg ⁻¹	ISQG Mg.Kg ⁻¹
Cu	RS	10	40	20	40	0	0		
	MRS	14	42	100	30	134	60		
	DR	14	0	0	0	0	14		
	Mean	12	28	40	24	44	24	32	35.7
Fe	RS	980	1636	1200	7000	12000	4800		
	MRS	980	14000	20000	10000	20000	26000		
	DS	980	15118	22398	10920	20040	30954		
	Mean	980	10252	14532	9306	17346	20584	*	20000
Cd	RS	2	10	10	10	10	10		
	MRS	2	6	4	10	6	8		
	DS	2	14	32	22	34	36		
	Mean	2	10	16	14	16	18	0.99	0.6

CHAPITRE 3

Mg	RS	1000	1000	600	800	4000	1800		
	MRS	600	800	800	800	4000	4600		
	DR	600	776	1068	666	4566	5366		
	Mean	734	858	822	756	4188	3922	*	*
Zn	RS	80	224	200	60	60	40		
	MRS	80	10	10	6	20	6		
	DS	80	54	2	26	12	68		
	Mean	80	96	70	30	30	38	120	123
Pb	RS	14	88	100	20	100	100		
	MRS	14	0	20	0	20	80		
	DR	14	0	22	0	40	136		
	Mean	14	30	48	6	54	106	35	35
Al	RS	4000	3600	4000	3200	6000	28000		
	MRS	8000	3400	10000	4800	15400	20000		
	DR	8000	3536	10976	5528	15418	35962		
	Mean	6666	3512	8326	4510	12272	27988	*	*
Ba	RS	20	230	60	100	40	40		
	MRS	32	10	24	10	98	680		
	DR	32	28	38	14	98	670		
	Mean	28	90	40	24	78	464	500	750
Ni	RS	4	4	4	4	4	4		
	MRS	4	4	4	10	6	24		
	DR	4	4	4	10	6	24		
	Mean	4	4	4	8	6	18	23	*
Mn	RS	432	760	400	200	400	600		
	MRS	200	324.16	294.06	698.44	486.34	464.1		
	DR	432	30	180	38	272	452		
	Mean	354	372	292	312	386	506	460	*
	RS	10	26	10	10	10	10		

CHAPITRE 3

Ag	MRS	10	10	10	20	10	10		
	DR	14	34	14	20	14	14		
	Mean	12	24	12	16	12	12	*	*
Cr	RS	2	10	10	10	20	40		
	MRS	36	8	38	46	44	60		
	DR	2	10	10	28	20	60		
	Mean	14	10	20	28	28	54	43	37.3

(RS): Rainy season; (MRS): Mid rainy season; (DS) Dry season

The mean concentrations of Cd, Mg, Al, Ba, Ni and Ag were higher in the dry season than in the wet season probably due to the dilution by rainwater which influences concentration and heavy metal mobility.

However, it has been reported that mobility of heavy metals depends not only on the total concentration in the soil and sediments but also on the soil or sediment properties themselves, metal properties and environmental factors.

According to the Table 4, the concentration of iron in Site 1 was not varied during the 3 sampling, but we showed that the effect of season is important because the concentration of Fe increase during the dry season, and thus conduct to conclude that the presence of Fe in sediments is geologically derived.

The high concentrations of Fe that was found in the sediments may be mainly resulted from the natural deposits and industry, where Fe is one of the chemicals used for drilling operations.

Cd may be explained by the fact that Cd in sediments is associated with the carbonate fraction and concentrates on the suspended matter in water (Laxen, 1985).

Domestic and industrial effluents are the major sources of the observed high level of Pb, Zn, Co, Cu, and Cr are mainly precipitated as oxide (Abdo, 2004).

It was concluded that water pH (7.8–8.5) was typical for a river located on a karstic rock exposures, that Fe in the sediments was derived from geological sources, whereas Cu, Pb and Zn

Were anthropogenic in their origin.

CHAPITRE 3

The high concentrations of the studied elements may be attributed to the effect of intrusion of water borne Fe, Mg, Cu, Zn, Pb and Cd derived from agricultural, domestic and industrial effluents, and the small grain size of the sediment facilitates the adsorption of these metals to bed sediments

Table 5. Correlation coefficients for elements in the bed sediment during the three seasons of 2012.

Matrix	Cu	Fe	Cd	Mg	Zn	Pb	Al	Ba	Ni	Mn	Ag	Cr
Cu	1.00											
Fe	0.66	1.00										
Cd	0.69	0.93	1.00									
Mg	0.39	0.76	0.57	1.00								
Zn	-0.28	-0.53	-0.64	-0.63	1.00							
Pb	0.28	0.84	0.64	0.78	-0.31	1.00						
Al	0.03	0.71	0.54	0.79	-0.47	0.94	1.00					
Ba	-0.12	0.65	0.47	0.65	-0.29	0.89	-0.94	1.00				
Ni	-0.17	0.62	0.54	0.62	-0.56	0.77	0.90	0.93	1.00			
Mn	-0.17	0.53	0.27	0.75	-0.26	0.80	0.87	0.92	0.82	1.00		
Ag	-0.09	-0.20	-0.19	-0.41	0.52	-0.35	-0.49	-0.18	-0.28	-0.12	0.00	
Cr	0.04	0.72	0.67	0.73	-0.73	0.79	0.92	0.86	0.96	0.74	-0.47	1.00

Table 5 shows that there are many metals positively correlated together and this explained by their capacity of retention by the sediment. Positive correlation coefficients are observed among the metals Cu, Fe, Cd, pb, Al and other elementals such as Zn which have very low correlation.

High correlation coefficient between Cd and Fe ($r = 0.93$); Cd and Cu ($r = 0.69$); Al and Fe ($r = 0.71$); Cr and Fe ($r = 0.72$) and Fe and Mg ($r = 0.76$).

The oxides can play a role in the retention of trace metals and this explained by their origin from the same source (i.e. industry, urban origin and transport). Thus, Cd, Fe, Mg and Cu appear to be associated with discharges from urban origin, which typically contains large amount of organic matter.

The given elements, such as Cr, Cd and Ni have interacted with organic matter in the aqueous phase and settled resulting in a high concentration of these elements in the sediment (Pardo et al. 1990 and Facetti et al., 1998).

Negative correlation means that the metals do not have common sources and this might be due to the variation in the sources.

4.1. Factors analysis:

The factors analysis is a tool for the recognition of variables structures and for differentiation evaluation of pollution in the sediments. Principal component analysis for the sediments of LLRB is shown in Table 5. It includes loading for the rotated component matrix, eigenvalues for each component, per cent and cumulative per cent of variance explained by each component. It indicates that the three principal components together account for 90.56% of the total variance in the data set, in which the first principal component is 62.96%, second principal component is 17.43%, and the third principal component is 10.17%. The first factor is positive loaded by Zn, Ba, Ag and negatively loaded by Fe, Cd, Mg, Pb, Al, Ni, Mn and Cr.

Ni and Cr are probably associated with industrial effluents. While Cd behaves different source than the other two groups. This metal appears in the most mobilisable fractions in many sampling points and a variety of pollution sources may contribute to the Cd existence in the sediments.

CHAPITRE 3

Table 6 . Factor loadings of elements data in the sediments samples

Variables	F1	F2	F3
Cu	-0.24	0.92	0.23
Fe	-0.86	0.43	-0.27
Cd	-0.73	0.58	-0.14
Mg	-0.86	0.15	0.03
Zn	0.63	-0.34	-0.54
Pb	-0.92	-0.04	-0.23
Al	-0.96	0.23	0.04
Ba	0.89	-0.40	-0.21
Ni	-0.89	-0.34	0.05
Mn	-0.81	-0.47	-0.21
Ag	0.42	-0.11	-0.77
Cr	-0.95	-0.11	0.20
Eigenvalues	7.55	2.09	1.22
% Variance	62.96	17.43	10.17
% cumulative	62.96	80.39	90.56

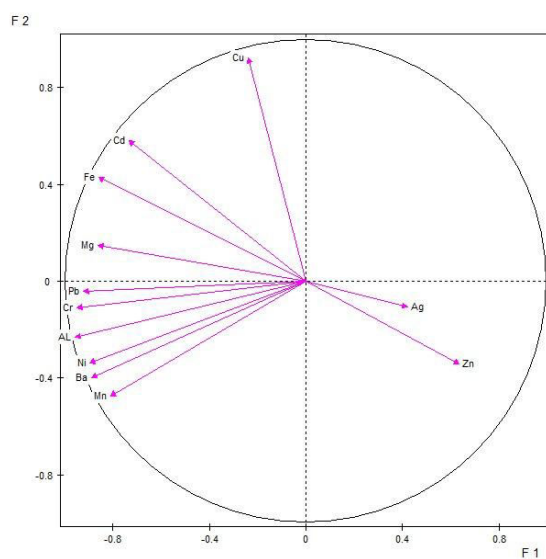


Figure 5: Circle of correlation of different variables in F1 and F2.

CHAPITRE 3

The result shown in the Figure 6 reveals that the classification of class (i.e. season) is not important and this appears in the Figure 3. For examples, the class1\3 contain S1 MRS, S1 DS, and not all the selected sites of winter sampling. This classes1\3 were found in positive side of the axis of F1 and have the same character.

The classes 3\3 are opposite to F1 and F2 were found in the negative site and the class 1\3 and class2\3 are in the positive site of F1.

Figure7 shows that the distribution in the first class is characterized by the presence of Ag and Zn and the second class is characterized by the presence of Cd, Cu, Fe and Mg due to many industries and the reject of waste water without recycling.

In the third class, it was found in the positive site of F2 and negative site of the axis of F1 and which are characterize by the presence of Pb, Mn, Mg and Ba.

Sites S1 and S2 are characterized by the presence of Zn and Ag, then the sites S3, S4 and S5 are characterized by the presence of Cu, Cd Mg and Fe. Which mean that they has the main source of pollution, S6 is characterize by the presence of Pb, Cr, Al, Ni, Ba and Mn.

The nutritional requirements of elements (Cu, Zn etc.) differ substantially between species or elements, and optimum ranges of concentrations are generally narrow,—Given elements (Pb, Cd etc.) exhibit extreme toxicity even at trace levels (Nicolau et al., 2006), which are the Characteristics of the sediment in the study area.

CUADITDE 2

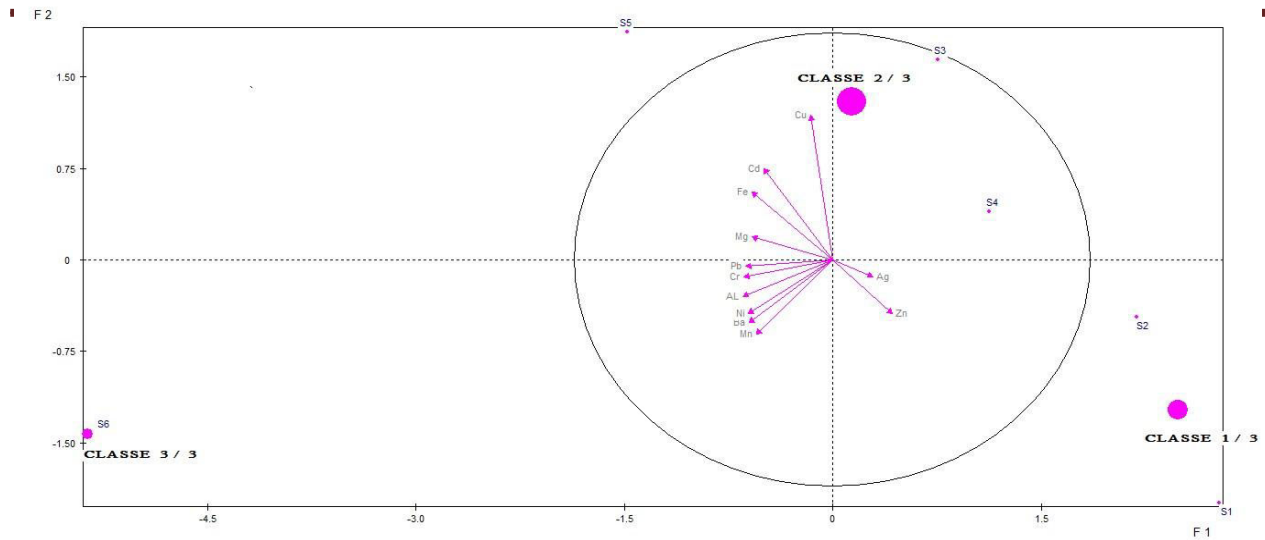


Figure 6: Factorial F1 and F2 classification by the mean.

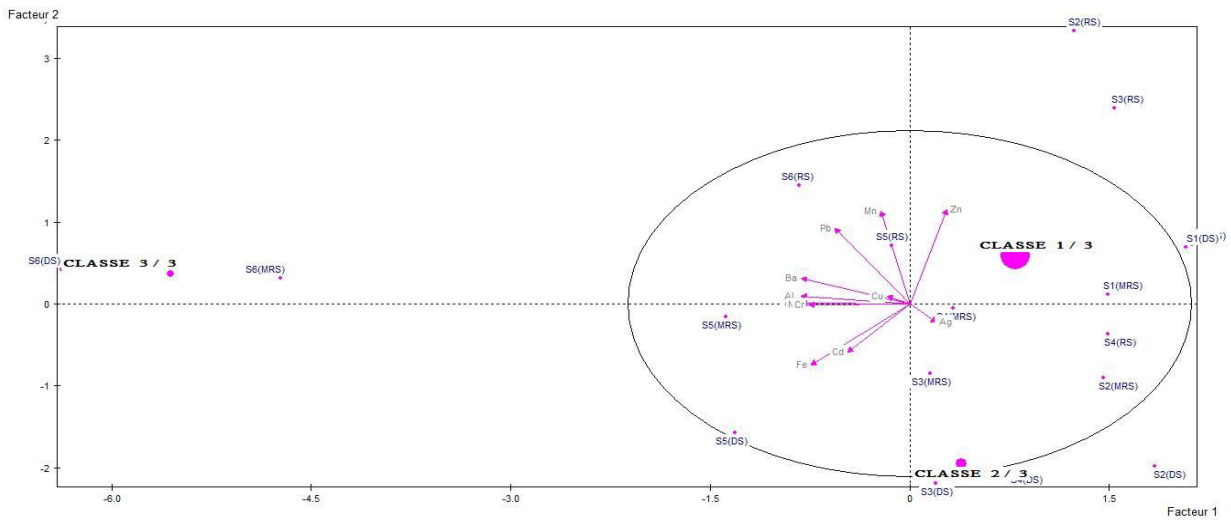


Figure7: Factorial F1 and F2 classification by the seasons.

Conclusion:

The results of water analysis of the LLRB showed that the heavy metals concentrations were mainly within the permissible limits according to the norms introduced by WHO, Libnor.

However, significant local water pollution problems were found (in S1), *which are* due to the increasing swept-out effluents along different drains into the river and extensive water use, and thus the quality of river water is exposed to deterioration. In recent years, the impact of the wastes (i.e. solid and liquid) discharged on ambient water of the LLRB has been significant due to the high self-assimilation capacity of the river water.

The heavy metal concentrations in the river sediments were remarkably high, but varied among sampling sites. The results suggest that special attention must be given to the issue of element re-mobilization, because a large portion of elements in sediments are likely to release back into the water column. Special attention should be paid to mitigate pollution from these sources as their effects may become significant during seasons and years of low water flow in the river. Therefore, periodical monitoring on the LLRB river water quality is needed to record any alteration in the quality and mitigate outbreak of health disorders and the detrimental impacts on the aquatic ecosystem.

However, partitioning patterns highlighted with exception of Zn, Ag (site 1 and Site 2) and Cr, Pb, Al, Ni and Mn (Site 6), Cu, Cd, Fe and Mg (Site 5) metals were mainly associated with the residual fraction and hence, the possibility to affect the water quality is minimal. Whilst, Cd displayed the highest mobility and bioavailability, since it was largely distributed among the non-residual phases and Cd will be mobilized from sediment to water (Goher 1998).

Cu is high on the (Site 5) the latter may confirm the anthropogenic origin of Cu at that point, probably as a consequence of sewage effluents (both domestics and industrials).

Ni and Cr association and its negative correlation with Cu suggest a different source. An anthropogenic origin from urban effluents may be thought in case of Cu.

Principal component analysis applied to total and extractable metal contents as a tool for studying heavy metal pollution of the LLRB, proved useful to distinguish between anthropogenic and geologic sources. By comparing the accumulation of heavy metals in water and sediments, it

CHAPITRE 3

can be concluded that the heavy metals are highly accumulated in sediments of the LLRB than in water, since the sediments act as reservoir for all contaminants and dead organic matter descending from the ecosystem above, the total amounts of heavy metals in the six sampling sites distributed along the sediment of the LLRB course, indicate high pollution by heavy metals, according to the norms [10].

CHAPITRE 3

References :

- 1-Caccia V. G, Millero F. J, Palanques A (2003) the distribution of trace metals in Florida Bay sediments. *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 46, pp. 1420–1433.
- 2- Jurdi M, Korfali SI, Karahagopian Y, Davies BE (2002) Evaluation of water quality of the Qaraaoun Reservoir, Lebanon. Suitability for multipurpose usage, *Environ. Moni. Assess.* 77, P11–30.
- 3- Rammal., H.(2007) A technical Report on the Post-Conflict impact on agriculture of coastal zone of the Litani basin.
- 4- -Khoury R, Doummar J, Khawlie M, Doumit A, Chaaban A, Abdalah C (2006)
Using the Water Resources Model (WRM) for Optimization: the Lebanon Lower Litani River Case Study, *WatMed3*, Tripoli, Liban, November, pp. 6.
- 5- Nehme N, Haidar C, Koubaissy B, Fakhri M, Awad S, Yaacoub A, Toufaily J, Hamieh T, Villeras F
Using Physicochemical and Microbial Parameters To Define the Quality of the Lower Litani River Bassin (LBL) , *CMS8* 2012.
- 6- Adeyemo, O. K, Adedokun, O. A, Yusuf, R. K, Adeleye, E. A (2008) Seasonal changes in physico-chemical parameters and nutrient load of river sediment in Ibadan city, Nigeria. *Global NEST Journal* 10(3): P326 – 336.
- 7- Kabata-Pendias A, Pendias H (1992) *Trace Elements in Soils And plants*, second ed. Florida CRC Press, Boca Raton.
- 8- Biney C., Amuzu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome I.L., Naeve H., Ochumba P.B.O., Osibanjo O., Radegonde V. and Saad M.A.H., (1994) Review of pollution in the African aquatic environment, *FAO*, Rome.
- 9- Zarazua G, Ávila-Pérez P., Tejeda S, Barcelo-Quintal I. and Martínez T, (2006) Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river

CHAPITRE 3

by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, (**61**), P1180-1184.

10- APHA(1) American public health association ‘‘APHA’’ Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 18th edn. 536 pp.

11-APHA(1995) American public health association ‘‘APHA’’ Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 19th edn. 698 pp.

12- World Health Organization (WHO) (2006) A Proposal for Updating Lebanese Norm of Drinking Water (1999) based on WHO Guidelines .

13--Lebanese Norm for Drinking Water (1), n 161, ICS 13.060.20.

14- Elewa, A.A, Goher M.E.M. (1999) Environmental factors affecting the precipitation and dissolution of Fe, Mn, Zn, Cu, Pb and Cd in River Nile at Damietta branch. Bull. Fac. Sci., Zagazig Univ. 21(2): P114–136.

15- Emerson R , Lewis C.M. (1939) Factors influencing the efficiency of photosynthesis, Amer. J. Boto. 26: P808–822.

16- El-Sayed, M.A, El-Sayed M.Kh(1980) Levels of heavy metals in the surface water of a semi-enclosed basin along the Egyptian Mediterranean coast. Vas Hournees Etud. Pollution Commission Internaional pour l’Exploration Scientifique de la Mer. Mediterranee (C.I.E.S.M.), Monaco, 225–233 pp.

17- Mucha, A.P, Vasconcelos, M.T.S.D,Bordalo, A.A (2003) Macro benthic community in the Douro Estuary: relations with heavy metals and natural sediment characteristics. Environmental Pollution 121: P169–180.

18- Heiny J.S. ,Tate C.M. (1997) Concentrations, distributions and comparison of selected trace elements in bed sediment and fish tissue in the South, Platte, River, Basin, USA, 1992–1993. Archives of Environmental Contamination and Toxicology 32: P246–259.

CHAPITRE 3

- 19- Warren, L.A, Zimmerman, A.P (1994) The influence of temperature and NaCl on Cadmium, Copper and Zinc partitioning among suspended particulate and dissolved phases in an Urban River. *Water Resources* 28: P1921–1931
- 20- Nowack B, Kari F.G. , Kruger H.G.(2001) The remobilization of metals from iron oxides and sediments by metal- EDTA complex. *Water Resources* 30: P1922–1935.
- 21- Fabbri P, Gabbianelli G, Locatelli C, Lubrano P, Tormbini, C. , Vassura I (2001) Distribution of mercury and other heavy metals in core sediments of northern Adriatic Sea. *Water, Air and Soil Pollution* 129: P143–153.
- 22- Bordes P, Bourg A (2001) Effect of solid/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb and Zn from polluted river sediment. *Water, Air and Soil Pollution* 128: P391–400.
- 23- Laxen, D.P.H (1985) Trace metal adsorption/co-precipitation of hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Water Resources* 19: P1229–1236
- 24- Abdo, M. H (2004) Environmental studies on the River Nile at Damietta branch region, Egypt. *J. Egypt. Acad. Soc. Environ. Develop.* 5 (2): P 85–104.
- 25- Pardo, R., Barrado, E, Perez, L. &Vega, M (1990 (*Wat Res*, (1990) 24(3), 373–379.
- 62- Facetti, J., Dekov, V.M. & Grieken, R.V (1998) *Science of the Total Environment* 209: 79–86.
- 27- nicolau Nicolau R., Galera - Cunha A. and Lucas Y., (2006), Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river, *Chemosphere*, **63**, 469-476
- 28- Goher, M.A. (1998) Factors affecting the precipitation and dissolution of some chemical elements in River Nile at Damietta branch. M.Sc. Thesis fact. of Sci. Menofia Univ. Egypt, 189 pp
- 29- Wisconsin Department of Natural Resources. (2003). Consensus based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Department of interior, Washington D.C. 20240 pp 17.

Article III:

Sediment characteristics and quality assessment
of the heavy metal Contamination in the Lower
Litani River Basin (LLRB) in the dry season

Introduction et problématique de l'article III

Les sédiments de la rivière du Litani jouent un rôle primordial dans les systèmes aquatiques car ils constituent non seulement des vecteurs importants, mais aussi les principaux réservoirs d'un grand nombre de métaux toxiques, les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes, Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole, l'étude de la répartition des concentrations des différents éléments métalliques ne peut être bien faite que si elle est accompagnée d'une étude caractérisant le sédiment (granulométrie, CEC, FTIR , DRX). Ainsi leur présence dépend de plusieurs paramètres caractéristiques du milieu et en particulier celles liées aux sédiments tels que le pH, le Ec pour détecter la présence des métaux dans les sédiments.

Dans cet article, nous avons déterminé les concentrations de sept métaux lourds (Cu, Fe, Cd, Mn, Cr, Zn, Ni et Pb) dans les sédiments du bassin inférieur du Litani deux fois, durant les saisons sèches de 2011 et 2012, dont l'objectif principal est la caractérisation chimique et minéralogique de sédiments pour évaluer le niveau de la pollution et sa distribution spatiale.

Les sédiments ont été caractérisés par un ensemble de techniques et méthodes pour déterminer leurs propriétés physicochimiques, comme la capacité d'échange cationique (CEC), la granulométrie, La diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). La corrélation de Pearson a été aussi exécutée dans cette étude pour comparer et déterminer la corrélation entre les métaux lourds dans les sédiments. L'indice Geo-accumulation (Igeo), le Facteur de Contamination (C_f) et le degré de contamination (Cd) ont été déterminé aussi pour évaluer le niveau de contamination dans les sites.

Article III. Sediment characteristics and quality assessment of heavy metal contamination in the Lower Litani River Basin (LLRB)

Abstract:

Concentrations of seven heavy metals (Cu, Fe, Cd, Mn, Cr, Zn, Ni and Pb) in sediments from the Lower Litani River Basin (LLRB) in six sites during the dry seasons of the two years (2011-2012) were determined in this study to evaluate the levels and spatial distribution. Consensus-based sediments quality guidelines of Wisconsin (Wisconsin Department of Natural Resources, 2003) were applied to assess metal contamination in sediments. The ranges of the measured concentrations in the total sediments were determined of dry weights to the total sediments. Sediments were characterized by a set of cations exchange capacity, granulometric, diffraction (XRD) and Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR). Pearson's correlation was also performed in this study to compare to and determine the correlation between heavy metals in the sediments. Geo-accumulation (Igeo) index, Contamination Factor (C_f), and contamination degree (Cd) were also applied to assess the level of contamination in these sites. The results shows that the concentration of Pb, Fe are high in the sites S5 and S6, and the value of Cr and Ni, are high in site S6. All sites are characterized by moderate to highly polluted range. While the degree of contamination was increased in dry season.

Key-words: sediments, XRD, river water, contamination, FTIR, downstream

CHAPITRE 3

Introduction:

Heavy metals in environment may accumulate to toxic levels without visible signs, the accumulation of the trace metals occurs in upper sediment in aquatic environment by biological and geochemical mechanisms and become toxic to sediments, Organisms and fish, resulting in death, reduced growth, or in impaired reproduction and lower species diversity (Praveena et al., 2007). This may occur naturally from normal geological phenomenon such as weathering and leaching of rocks or due to increased urban and industrial activities, agricultural practices, exploration and exploitation of natural resources (Ajayi and Osibanjo., 1981). Hence, trace metals may be used as sensitive indicators for monitoring changes in the water environment. (Iwashita and Shimamura, 2003).

The anthropogenic sources are associated mainly with industrial and domestic effluents, urban storm, water runoff, landfills, mining of coal, atmospheric sources and inputs from rural areas (Biney et al., 1994). The nutrition requirements of heavy elements differ substantially between species or elements, and optimum ranges of concentrations are generally narrow. Given heavy elements exhibit extreme toxicity even at trace levels (Nicolau et al., 2006). Exposure to heavy metals has linked to several human diseases such as development retardation or malformation, kidney damage, cancer, abortion, effect on intelligence and behavior, and even death in some cases of exposures to very high concentration, The degree of particulate heavy metal pollution can be evaluated in terms of the element geochemical background value in a drainage network, normally obtained in the headwater region without anthropogenic influences, according to Salomons & Forstner (1984) using an geo-accumulation index (Müller 1979; Yan et al. 2007; Audry et al. 2004; Simonovski et al. 2003). The discharge of the LLRB is almost diverse between seasons, and also between different localities, where the average annual discharge is about 360million m³ (LRA, 1999). There are four measuring stations along the lower Litani river course, situated from north to south as: Qelia, Gandourieh, Khardali and Qasmieh (outlet). The average discharge from these stations is: 31.7, 224.2, 227.5 and 176.3 Mm³ respectively.

CHAPITRE 3

Table1: Average flow rate from the major river sites in the lower Litani River Basin (LLRB)

Stations names	The range of flow rate in the Dry season (m^3/sec)
Qasmieh	1.235
Gandourieh	3.255
Kardali	4.138
Qelia	1.063
Total Average of flow rate in (LLRB)	9.691

In addition to water pollution by nutrients and bacteria, the heavy metal content in sediments has become one of the most important problems because of its toxic effect even in minor concentrations. This is the case in the Litani River, the largest of its type in Lebanon with a basin area of about 2180km² and length exceeding 172km.

The Litani River is divided into two sub-basins with the upper one stretching from the north of the Bekaa plain to the Qaraoun dam, where a lake (4km²) exists, and the lower sub-basin extends from the dam along Qelia Village down to the Qasmieh outlet into the sea north to Tyre

The river water in the lower basin is used mainly for irrigation proposes, particularly in highly urbanized areas.

During this study, the estimation focuses on how much the sediments impacted (naturally and anthropogenically) by heavy metals .Pollution levels will be measured as the ratio of the sample metal enrichment above the concentration present in the reference station or material (Abraham and Parker, 2008; Mediola et al., 2008).The heavy metals investigated during the dry season in the o years 2011-2012,

In the present study, the influence of minerals and geochemical characteristics on natural radiation level of the sediments is considered; the contamination factor (Cf) or enrichment ratio (ER) and the degree of contamination (Cd) are also used to determine the contamination status of sediments.

CHAPITRE 3

The geo – accumulation index (I_{geo}) is used to evaluate the heavy metals pollution in sediment has been used widely to evaluate the degree of metal contamination or pollution in terrestrial, aquatic and marine environments (Tijani et al., 2009). The I_{geo} of a metal in sediments can be calculated with formula obtained by Mediola et. al, (2008); Asaah and Abimbola (2005).

The main objective of this study is to analyze the heavy metals concentration in sediments, and thus to assess the geochemical characteristics of the sediments in the LLRB by calculating the geo – accumulation index (I_{geo}) and (C_f) in order to detect their relative distribution. Also, it aims to know the influence of mineralogical, (DRX, FTIR) and geochemical characterization and the level of contamination on the river using multivariate analysis.

2. Materials and methods

2.1- Sample collection

Sediments samples were collected from six sites along the LLRB as showing in Figure 1. Coordinates and the distribution of the main activity for each site were illustrated in Table 2.

Approximately 2 kg of sediment were collected at each of the sampling sites at the sediment–water interface (i.e. surface river sediments) using a polyethylene bags.

The bed sediments from the LLRB were collected by scooping up 10 cm of the bed sediments from 10 m away from the riverbank at the point, where the water samples were taken, by using anti rust scoop. Sediments were naturally dried at room temperature (25°C± 2) in the laboratory prior to analysis.

CHAPITRE 3

Table2: Location of sediments sample sites in the LLRB

Sampling site	Latitude	Longitude	Other activities
S1= Qelia	33° N	35 °55'E	Quarry site and Touristic zones. There are many pumping stations.
S2= Kardali	33° N	33° E	Agriculture and touristic zones.
S3=Kaekaeyat eljizr	33° N	35° E	Touristic and agriculture zones, near small village
S4=Tair flsaïy	33° N	35° E	Touristic zone.
S5=Abou abdellah	33° N	35° E	Vegetated sites with citrus trees
S6= Qasmieh	33° "N	35° "E	Road with high traffic density is in the proximity of the site. There is irrigation canal and agricultural zone of banana .

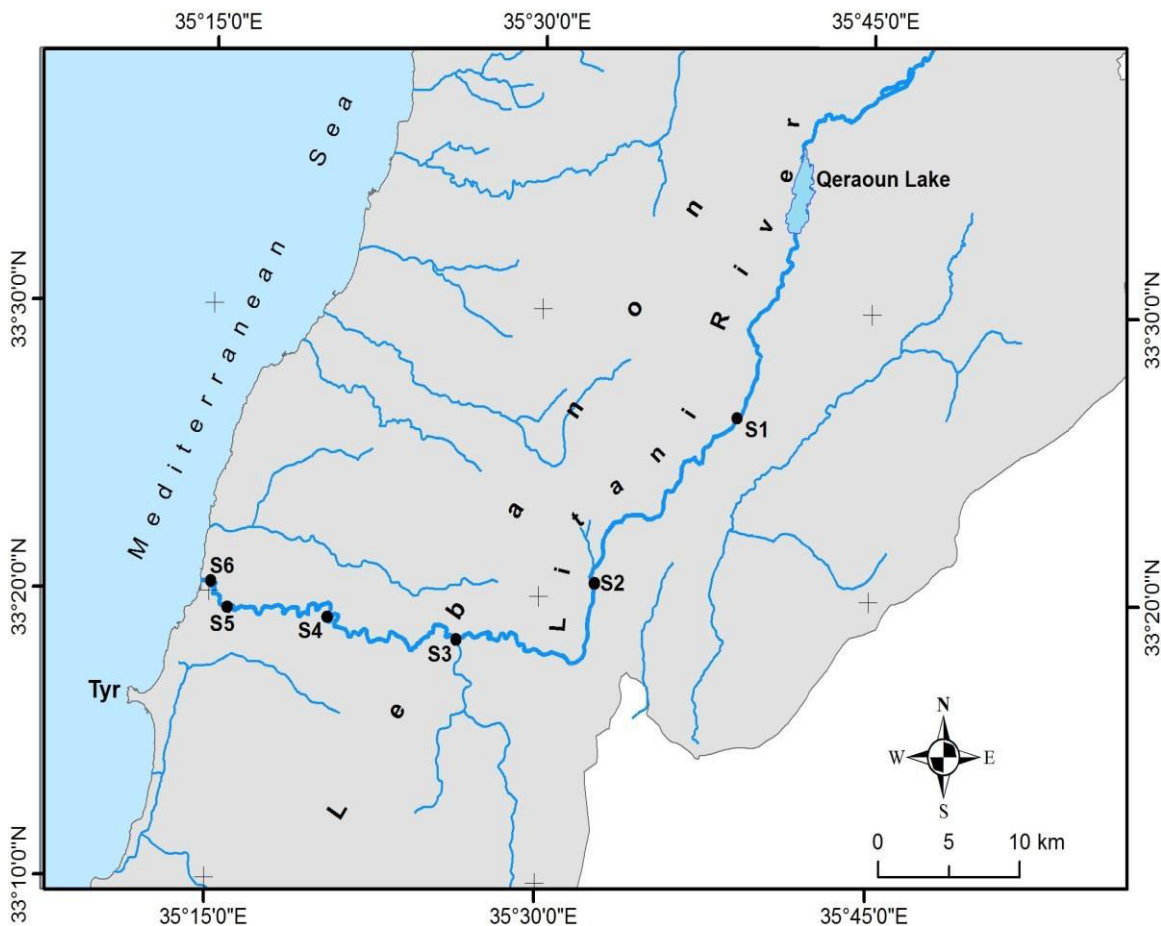


Figure 1: The study area of the Lower Litani River Basin (LLRB).

2.2: Sediments total metal digestion

The concentrations of Pb, Cd, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni and Zn were measured using the Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) with Ultra Sonic Nebulizer (USN) (model: Perkin Elmer optima 3000). The samples were filtered by filtration system through membrane filter of pore size $0.45\mu\text{m}$ before analyses using Standard Methods (APHA). Sediments samples were digested using microwave digestion techniques as reported by Littlejohn et al (1991) in which 0.5 g of each sample was placed in Teflon vessel with 5ml HNO_3 (65%), 2ml HF (40%) and 2ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls-1200 mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA 1995).

CHAPITRE 3

Digestion extracts were used to analyze the total metal concentrations by AAS. Blanks containing all the components except sediments were analyzed to determine background interferences. All measurements were performed in triplicate and average values reported.

2.2- pH, TDS and EC analysis

Approximately 10g of air-dried sediments was suspended in 50mL of dionized water and manually agitated for 5min. The suspension was allowed to rest for about 1 hour with occasional shaking until the pH, TDS and EC was measured.

2.3 - CEC, XDR and FTIR measurements

Cations Exchange Capacity was measured after exchange with cobalt hexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) and dosage of its residual concentration in the equilibrium solution (Mantin, 1969 and Morel, 1957). 1.5g of sample was dispersed and shaken during two hours at 30°C in 30mL of cobalt hexamine solution ($16.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$). Samples were then centrifuged for one hour at 46.251g. Supernatants analyzed on a UV–Visible spectrophotometer, using cobalt absorption band at 472nm to derive CEC from residual concentrations in cobalt hexamine. Measurements were always carried out in duplicate to check for reproducibility.

Sediments samples were analyzed by XRD using 1g of randomly oriented powder, put on a rotating sample holder and leveled with a glass slice to obtain a flat surface. XRD were also acquired using zincite (ZnO) as internal standard. In the latter case, samples were first mixed with 0.111g of ZnO and ground in an agate mortar for 5mn. XRD patterns were collected on a D8 Advance Bruker AXS diffractometer equipped with a Lynx Eye fast linear detector using Cobalt $K\alpha$ radiation ($\lambda=0.17903 \text{ nm}$) at 35 kV and 45 mA. Intensities were recorded from 3 to $64^\circ 2\theta$ with a $0.035^\circ 2\theta$ step using a 3 seconds counting time per step. In the presence of standard, intensity were recorded from 4 to $80^\circ 2\theta$ with a $0.02^\circ 2\theta$ step using a 3 seconds counting time per step. Data reduction and analysis were performed with the *EVA* software (DIFFRAC plus from Bruker) and diffraction peaks were identified by comparison them with powder diffraction files.

CHAPITRE 3

FTIR spectra were collected on bulk samples powder mixed with KBr as a transparent matrix. Diffuse reflectance Fourier transform infrared spectra were recorded on a Bruker IFS-55 spectrometer in the range from 4,000 to 600 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} . Spectra were obtained from the average of 200 scans collected during 2mn. Data reduction and analysis were performed using *OPUS* program (from Bruker). (Farmer 1974, Marel and Beutelspacher 1976; Russel and Fraser 1994).

2.3-Chemical and statistical analysis

The concentrations of (Cu, Fe, Cd, Mg, Zn, Pb, Al, Ba, Ni, Mn, Ag and Cr) were measured using the Atomic Absorption Spectrophotometric method, (Spectrophotometer (RAYLEIGH – MFX-210) with an air/acetylene flame and background correction and a deuterium lamp to remove solid impurities before testing (AOAC 974.27).

The samples were filtered by filtration system through membrane filter of pore size 0.45 μm before analyses using Standard Methods (APHA 1992).

Bed sediments samples were digested using microwave digestion techniques as reported by (Littlejohn et., al, 1999) in which 0.25gm of sample was placed in Teflon vessel with 5 ml HNO_3

(65%), 2ml HF (40%) and 2ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls- 200mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA 1995).

Correlation coefficients were calculated between all pairs of the measured elements concentrations.

Multivariate statistical analyses such as Pearson correlation analysis, the degree of dispersion distribution of different metals. Pearson's correlation analysis was carried out by using SPSS 2007, Cluster analysis (CA) is a multivariate technique, whose primary purpose is to classify the objects of the system into categories or clusters based on their similarities.

2.4-Granulometricanalysis:

CHAPITRE 3

The samples were also tested to measure their granulom-metric fractions, such as content of sand, silt, clay using an ASTM sieve, about 100g of sediment were taken for separation of sand, silt and clay fractions by wet sieving.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of Sediments Quality

3.1.1. Physical parameters and CEC analysis of the sediments

The sediments of LLRB have pH ranged between (7.4- 8.09), which is slightly alkaline (Table 3), the alkalescent nature is mainly pronounced in sediments in LLRB during the dry season, and this can be attributed to heavy-metals enrichment, EC and TDS are related together and they were increased, EC was ranged from 204 to 707 μ s/cm, and TDS varies between 94 and 352 mg/l.

Table 3: Physical parameters of sediments and CEC

Sites	S1	S2	S3	S4	S5	S6
pH	4..7	7.8	8.09	8.04	8.04	7.4
TDS mg/l	183	155	94	104	150	352
EC 1500 μ s/cm	364	313	186	204	300	707
CEC meq/100g	13.54	16.94	4.11	3.56	11.38	17.32

3.1.2. CEC

The CEC is defined as the ability of a particle to change positive bases with the environment in which the particle interacts (huu at al., 2010). Cations have the ability to be exchanged for another positively charged ion from the surfaces of clay minerals and organic matter.

Knowledge of the CEC in the soil can be of great importance in order to characterize the soil on the content of ionic elements, concentration of clay and muddy soil, texture, degree of compression levels of porosity and permeability, and supply information about the possible need for fertilizers and correction of the soil acidity.

The CEC is an important soil property. High CEC may indicate high levels of clay, low permeability and internal drainage, due to high soil compaction. Already low levels of CEC may

CHAPITRE 3

indicate a soil texture ranging from clayey-sandy to sandy, with variable grain size and high permeability. Soils with low CEC, is due to the content of large of clay minerals and organic matter.

Table 2. Shows that the CEC is decreased in the sites as this order $S_6 > S_2 > S_6 > S_5 > S_1$, and this identifies the agricultural activity which are present substantially in the sites S_6 , S_2 and S_5 .

Generally, soils with high CEC have color ranging from dark brown to black, due to the high lignin content of organic matter. This soil with high organic matter content is not necessarily productive for agriculture.

3.2. Heavy Metals Distribution in sediments

The results obtained for sediments analysis of the total metal concentrations for each sampling sites are shown in Table 4. Metals contents were ranging over following intervals:

The range intervals:

- 1.5-17.5 -mg/kg for Cu,
- 890-40477 mg/kg for Fe,
- 5-37.5 mg/kg for Cd,
- 5-90 mg/kg for Zn
- 2.5-45 mg/kg, Pb
- 4-24.5 mg/kg for Ni,
- 3.5-55 mg/kg,Cr
- 4-451 mg/kg Mn
- Allowing to arrange the metals from higher to lower mean content in this area as: $Fe > Zn > Cr > Pb > Cd > Ni > Cu$

The results show that the concentrations of Cd, was higher in all sediments than Fe, Pb Ni were higher in the sites 5 and 6 due to the higher slopping and deposition of pollutants in these sites. Sediments, contaminated with Cd, Fe , Zn, Cr, Pb, Ni and Cr , exceed the standard grade Standard (CBSQG), being considered to be harmful for farming and human's health, but Cd, in common, is affecting human's health.

CHAPITRE 3

The retention of alarming exchangeable levels of cadmium may be related to the leaching of soil particles containing certain types of fungicides employed in agricultural practices. This argument is valid because the sediments containing cadmium build up were collected during the rainy seasons, a period in which erosion and leaching are often observed.

CHAPITRE 3

Table 4: Concentration of heavy metals in the investigated sites (mg / Kg dry weight)

Sites	Concentration of heavy metals							
	Cu	Fe	Cd	Mn	Cr	Zn	Ni	Pb
Site 1	16	890	5	416	3.5	90	4	17
Site 2	2.5	8049	1 6	4	12.5	47	4	3.5
Site 3	1.5	17559	3 6	190	12.5	5	4.5	23.5
Site 4	2.5	11460	2 6	39	26.5	43	11	2.5
Site 5	3.5	35070	3 2	261	25	13.5	7	45
Site 6	17.5	40477	37.5	451	55	71.5	24.5	143
Mean	7.25	18917.5	25.4	226.8	22.5	45	9.2	22.4
Max	17.5	40477	37.5	451	55	90	24.5	45
Min	1.5	890	5	4	3.5	5	4	2.5
Range	1.5-17.5	890-40477	5-37.5	4-451	3.5-55	5-90	4-24.5	2.5- 45

Table 5: Consensus-Based Sediment Quality Guidelines of Wisconsin (CBSQG)

Metal	Consensus-Based Sediment Value (mg/kg)
Copper	32
Iron	20000
Cadmium	0.99
Manganese	460
Chromium	43
Zinc	120
Nickel	23
Lead	36

Pearson's correlation coefficient matrix among the selected heavy metals is presented in Table 6. Significant correlations between the contaminants of Cu and Zn($r=0.84$), Cd and Cr ($r=0.68$), Zn and Cu ($r = 0.84$), Pb and Mn ($r = 0.71$), Cr and Fe ($r = 0.83$), Ni and Cr ($r = 0.96$), indicate almost the same source of inputs.

CHAPITRE 3

Fe and Cr suggest that the association of the two elements originates from a common source and also during the transportation or deposition processes, and this also confirm with the results in Table5.

The major sources of Zn are the domestic and municipal wastes followed by dumping and atmospheric deposition, than the positive correlation in Cd and Cr due to the industrial origin of these metals.

According to the samples location, the elevated levels of “urban” elements Cu, Zn, Mn, Pb and Ni are associated with the direct supply of untreated urban and industrial runoff. Thus, it could be concluded that the anthropogenic inputs have caused the exceeding Cu, and Zn. These metals were also positively correlated with percentage quartz, dolomite ,calcite, koalonite in sediments, Calcite and dolomite were significant positively correlated ($r = 0.98$), because rocks in Lebanon are principally composed of dolomite and calcite.

CHAPITRE 3

Table 6: Correlation matrix between heavy metals in the sediment samples of the LLRB

Matrix	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Cd</i>	<i>Zn</i>	<i>Pb</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>pH</i>	<i>Ec</i>	<i>TDS</i>	<i>CEC</i>	<i>Q</i>	<i>K</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Cu	1.00															
Fe	0.17	1.00														
Cd	-0.21	0.82	1.00													
Zn	0.84	-0.27	-0.60	1.00												
Pb	0.37	0.87	0.58	-0.15	1.00											
Ni	0.55	0.70	0.55	0.32	0.47	1.00										
Mn	0.87	0.40	0.06	0.49	0.71	0.45	1.00									
Cr	0.36	0.83	0.68	0.10	0.55	0.96	0.33	1.00								
pH	-0.78	-0.38	-0.05	-0.68	-0.31	-0.76	-0.54	-0.65	1.00							
EC	0.82	0.56	0.18	0.60	0.54	0.82	0.69	0.74	-0.96	1.00						
TDS	0.83	0.56	0.18	0.60	0.55	0.82	0.70	0.74	-0.96	1.00	1.00					
CEC	0.59	0.20	-0.28	0.58	0.27	0.29	0.40	0.25	-0.79	0.74	0.74	1.00				
Q	0.77	-0.06	-0.58	0.77	0.24	0.12	0.65	0.00	-0.43	0.49	0.49	0.60	1.00			
K	0.94	0.30	-0.18	0.73	0.55	0.50	0.90	0.37	-0.68	0.79	0.79	0.62	0.87	1.00		
C	0.90	0.46	-0.03	0.61	0.69	0.55	0.92	0.46	-0.68	0.82	0.82	0.62	0.80	0.98	1.00	
D	0.89	0.50	0.03	0.58	0.71	0.59	0.93	0.50	-0.69	0.84	0.84	0.60	0.77	0.97	1.00	1.00

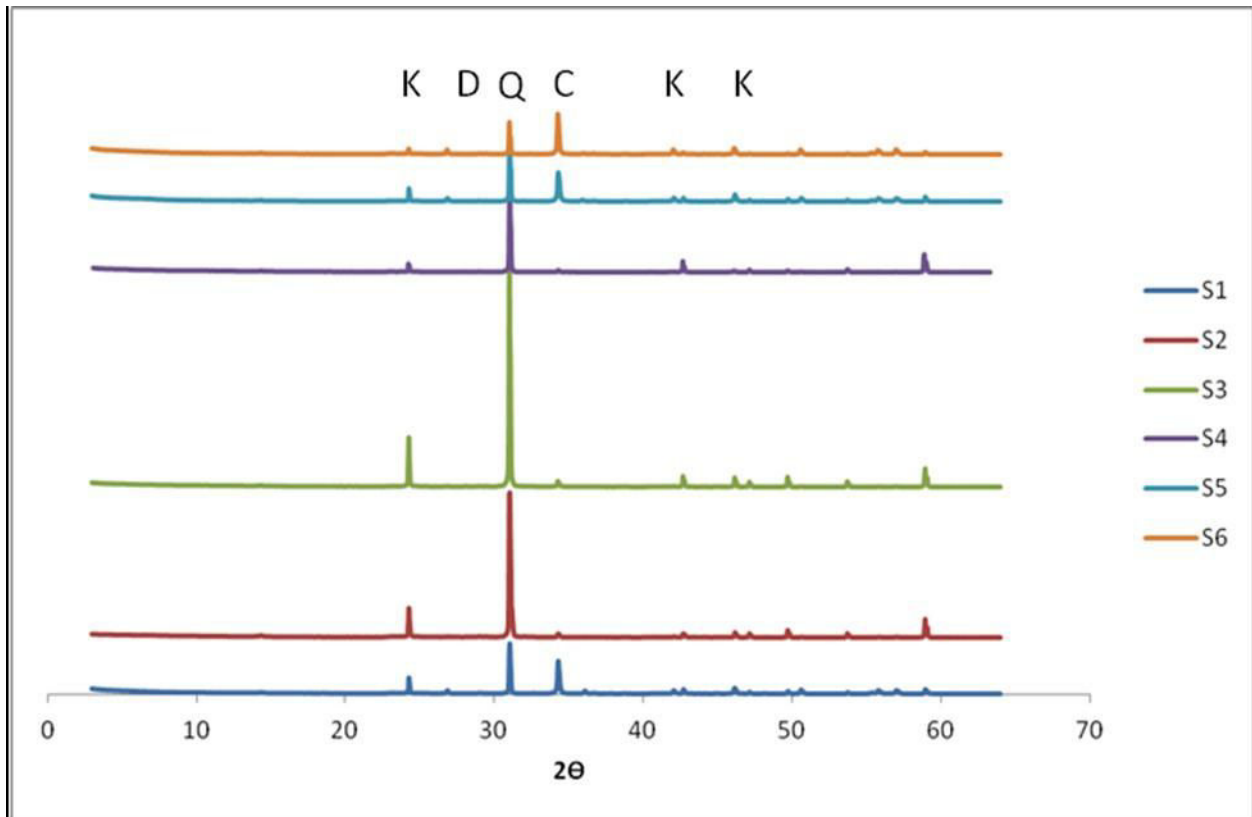
Q = quartz; C = Calcite; D = dolomite; K = kaolinite

3.3. Mineralogical characterization

3.3.1. A- DRX analysis

In order to evaluate the minerals in the sediments, samples collected from the six sites were analyzed by X-ray diffraction. The diffractogram obtained (Figure 2) reveals four predominant structures; two primary (i.e. Quartz (Q) and Calcite (C)) and two secondary (i.e. Kaolinite (K) and Dolomite (D)) minerals.

Figure 2: distribution of major's minerals (quartz, kaolinite, calcite and dolomite) in the LLRB sediments.



Q=Quartz SiO_2 , C=Calcite CaCO_3 , K=Kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Dolomite= $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

According to Figure 2, the quartz is dominant in all the selected sites and especially in site S3, while Calcite (CaCO_3) presents in site S1, and then leach in water and after reappear in sites S5 and S6. Calcite was decreased from the first two sites in downstream of the river and the percentage of quartz was increased. This is due to the leaching of CaCO_3 by the cultural soils.

This soil is originated from sandy deposits, thus justifying the expressive contents of quartz in the sediments.

The presence of kaolinite and dolomite is explained by chemical weathering of primary minerals, such as feldspar (KAlSi_3O_8), which makes up the solid phase of all the soils described in Figure 2.

3.3.1. B- Granulometric analysis

Granulometric analysis has been carried out. Percentages of sand, silt and clay content of the present samples are shown in Figure 3.

The particle size distribution in the samples indicated that the sand is the main constituent in all samples with an average of 66.5%. While, the average of silt content is 16.3%, and the clay 17%.

The particle size constituent in the samples is the sand; the least important constituent is clay except the site S6. From Figure 2, it is clear that the content of sand is important, and content of silt and clay are gradually increased in sites S1, S5 and S6. Hence, this figure shows that the important content of the clay is present in site S6 with high value of CEC.

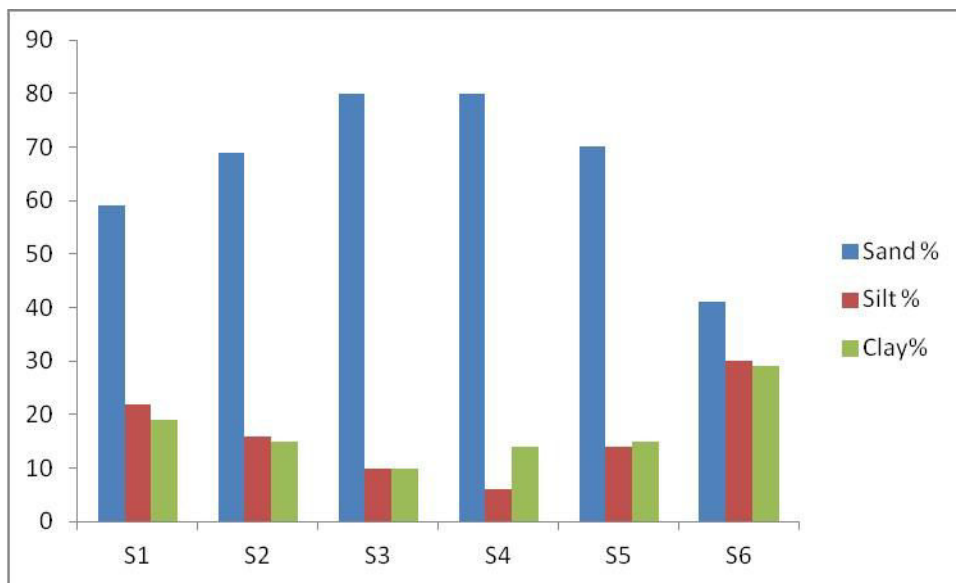


Figure 3: Sand, silt and clay contents of the investigated sites of the LLRB.

CHAPITRE 3

3.3.2. B- FTIR analysis Frequencies

The minerals such as quartz, calcite, kaolinite, dolomite and other components such as feldspar, organic compound are identified by comparing the observed wave numbers with available literature (Ramasamy et al ,2009a ; Russell, 1987). The relative distribution of major minerals can be quantified by calculating the extinction coefficient for the characteristic peaks of quartz and kaolinite at around 464cm^{-1} and 1032cm^{-1} ; respectively and for calcite at 1428cm^{-1} .

In general, the amount of montmorillonite is less than kaolinite and very much less than quartz and calcite. The results of FTIR show the presence of Montmorionite and feldspar and some organic compounds.

Table 7: Observed absorption wave numbers and corresponding minerals from FTIIR spectra.

Mineral	Site	Observed wave (cm^{-1})
Quartz: SiO₂	S1- S2 S3- S4- S5-S6	468.6 -790-465.7-784 461.8-690,4 -463.7-691.4- 1081 469.5-707-790
Kaolinite: Al₂Si₂O₅(OH) 4 %	S1-S2- S3 S4- S5- S6	3694-3620- 3695-3621
Calcite: CaCO₃	S1-S2-S3-S4-S5-S6	1424-1425-1426-1427- 1428-1429
Montmorillonite (Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂· nH₂O	S1,S4,S5,S4	875.5-877.4-873.6-873.6
Feldspar (CaAlSi₃O₈)	S1,S2,S6	536-533-536
Organic compounds	S1,S5	2872.4-2514.7-2872.4

CHAPITRE 3

Table 8: Contamination factor (Cf) values for the sediments samples of the LLRB

Sampling site	Cf									Contamination factor and level of contamination (N, Hakanson, 1980)	
	(Cu)	(Fe)	(Cd)	(Mn)	(Cr)	(Zn)	(Ni)	(Pb)	Cf	Contamination factor	Level of contamination
S 1	0.5	0.045	5.05	0.90	0.08	0.75	0.17	0.47	7.42	Cf < 1	low contamination
S2	0.08	^{0.4}	16.17	8.6 10 ⁻³	^{0.29}	0.39	0.17	0.1	17.20	1 ≤ Cf < 3	moderate contamination
S3	0.05	0.88	36.37	0.41	0.29	0.04	0.19	0.65	38.88	3 ≤ Cf < 6	considerable contamination
S4	0.08	0.57	26.26	0.08	0.62	^{0.36}	0.48	0.07	28.52	Cf > 6	Very high contamination
S5	0.11	1.75	32.32	0.57	0.58	0.11	0.30	1.25	36.99		
S6	0.55	2.02	37.88	0.98	1.28	0.59	1.06	3.97	48.33		
Mean	0.23	0.94	25.67	0.49	0.52	0.37	3.7	1.08	29.55		

4. Assessment of heavy metal contamination

4.1. Assessment according to contamination factor (Cf)

The contamination factor (Cf) or enrichment ratio (ER) and the degree of contamination (Cd) are used to determine the contamination status of sediments in the present study, by applying the following equations:

$Cf = \text{measured concentration} / \text{background concentration}$

$Cf = C_{\text{sample}} / C_{\text{background}}$

C background : value of normes

In the present study, maximum contamination factor was found in site S3 where the degree of contaminations is 38.88. Contamination factor, $Cf > 6$ (indicates very high contamination) are found in all sites. Site 3 for Cd, S 5 for Cd, Fe, Ni and Pb and S 6 for Cd, Pb, Fe, Mn in all the station has a contamination factor (Cf) > 6 for all tested heavy metals. The mean value of the Cf are found: Cd: 25.67 (high contamination); Ni: 3.7 (Low contamination). On the basis of the mean values of Cf sediments are enriched for metals in the following order: $Cd > Pb > Fe > Ni$.

4.2. Assessment of the sediments According to Geo-accumulation Index (*I_{geo}*)

A common criterion to evaluate the heavy metals pollution in sediments is the geo-accumulation index (*I_{geo}*), which was originally defined by Muller (1979) to determine metals contamination in sediments, by comparing current concentrations with pre-industrial levels and can be calculated by the following equation (Muller, 1979) :

$$I_{geo} = \text{Log}_2 = [C_n / 1.5B_n]$$

Where, C_n is the concentration of element 'n' and B_n is the geochemical background value. In this study, it was considered that B_n =world surface rock average given by Martin and Meybeck (1979)]. The factor 1.5 is incorporated in the relationship to account for possible variation in background

data due to lithogenic effect.

The geo-accumulation index (*I_{geo}*) scale consists of seven grades (0-6) ranging from unpolluted to highly pollute (shown in Table3).

According to the Muller scale, the calculated results of *I_{geo}* values indicate that Cd sediments quality is very strongly polluted, *I_{geo}* is strong to very strong polluted in the sites:S3, S4,S5 and S6 (*I_{geo}*>6) for all stations while for the sites S1 and S2 sediment quality was recorded moderate polluted (*I_{geo}*>2).

CHAPITRE 3

Table 9: Geo –accumulation index values for the sediments samples of the LLRB

Sampling site	I geo									Grade standards for Igeo (Forstner et al.93)		
	Cu	Fe	Cd	Mn	Cr	Zn	Ni	Pb	Igeo	Igeo	Class	Sediment quality
S 1	0.10	8.9 10 ⁻³	1.01	0.18	0.01	0.15	0.03	0.09	1.58	<0	0	Practically Uncontaminated
S2	0.01	0.08	3.24	1.74. 10 ⁻³	0.06	0.08	0.03	0.02	3.52	>0-1	1	Uncontaminated to moderate
S3	9.40.10 ⁻³	0.18	7.23	0.08	0.06	8.36 10 ⁻³	0.04	0.13	7.73	>1-2	2	Moderate
S4	0.02	0.12	5.27	0.02	0.12	0.07	0.09	0.01	5.72	>2-3	3	Moderate to strong
S5	0.02	0.35	6.49	0.11	0.12	0.02	0.06	0.25	7.42	>3-4	4	Strong
S6	0.11	0.41	7.60	0.19	0.26	0.12	0.21	0.78	9.68	>4-6	6	Strong to very strong

Conclusion:

Heavy metals contamination in river sediments was studied.

The results supply valuable information about heavy metals contents and physical characteristics of sediments from different sampling sites of the LLRB.

The characteristics of quality sediment show that the sediments of LLRB have pH range between (7.4- 8.09), which is slightly alkaline and the EC was range from 204 to 707 μ s/cm, and TDS varies from 94 to 352 mg/l.

The CEC is decreased in the sites as the order S6>S2>S6>S5>S1, which identifies the agricultural activity that are present substantially in sites S6, S2 and S5.

The results obtained for the sediments analysis for the total metal concentrations for each sampling site are allowing to arrange the metals from higher to lower mean content as follows: Fe > Mn > Zn>Cr>Pb>Ni>Cr. The results show that the concentrations of Cd was higher for all sediments and effect human's health.

than the Fe, Pb and Ni were higher in the sites 5 and 6 due to the higher slopping and deposition of pollutant in these sites.

In order to evaluated the minerals in the sediments sample collected six sites were analyzed by X-ray diffraction. They reveal four predominant structures; two primary (Quartz (Q) and Calcite(C)) and two secondary (Kaolinite (K) and Dolomite (D)) minerals, the quartz are dominant in all the selected sites and special in sites S3 while Calcite CaCO₃ present in site S1, and then leach in water and after reappear in sites S5 and S6. Calcite was decreased from the first two sites in downstream of the river and the percentage of quartz was increased. This is due to the leaching of CaCO₃ by the cultural soils.

The FTIR analysis shows that the amount of montmorillonite is less than kaolinite and very much less than quartz and calcite. The result of FTIR shows the presence of Montmorillonite and feldspar and some organic compounds.

The heavy metals contaminations for sediments were assessed with respect to metals pollution load contamination factor of heavy metal concentration and geoaccumulated risk.

Based upon the used indices, a proposed priority index (*Pindex*) was used to rank the utmost contaminated sites.

CHAPITRE 3

Sediments were highly-polluted according to pollution load index. Furthermore, as per I-geo index, all of the samples were moderate to strongly pollute.

In the present study, maximum contamination factor was found in site S3, where the degree of contaminations is 38.88 Contamination factor, $Cf > 6$ (indicates very high contamination) for all sites .

S3 for Cd , S5 for Cd, Fe , Ni and Pb and S 6 for Cd, Pb ,Fe, Mn in all sites have a contamination factor (Cf) >6 for all tested heavy metals. The mean values of the Cf are found: Cd: 25.67 (high contamination); Ni: 3.7(low contamination). On the basis of the mean values of Cf , sediments are enriched for metals in the following order: $Cd > Pb > Fe > Ni$.

The calculated results of I_{geo} values indicate that Cd sediments as strongly polluted, I_{geo} is strong to very strong pollution in sites S3, S4,S5 and S6 ($I_{geo} > 6$) for all stations. while for sites S1 and S2 sediments quality were recorded as moderately polluted ($I_{geo} > 2$).

CHAPITRE 3

References:

- 1- Praveena S. M., Radojevic M., Abdullah M. H., Avis, A. Z, (2007) .Factor-cluster analysis and enrichment study of mangrove sediments – An example from Mengkabong Sabah. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2(2): 421 – 430.
- 2- Ajayi S. O., and Osibanjo O., (1981). Pollution studies in Nigerian Rivers. Water quality of some Nigerian rivers. Environ. Pollut. (Series B) ,2: 87 – 95
- 3- Iwashita M., Shimamura T, (2003). Long-term variations in dissolved trace elements in the Sagami River and its tributaries (upstream area), Japan, The Science of the Total Environment, 312, 167–179.
- 4- Biney C., Amuzu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome I.L., Naeve H., Ochumba P.B.O., Osibanjo O., Radeconde V. ,Saad M.A.H, (1994). Review of pollution in the African aquatic environment, FAO, Rome
- 5- Nicolau R., Galera - Cunha A. and Lucas Y., (2006), Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river, Chemosphere, **63**, 469-476
- 6- Salomons W. & Forstner U,(1984) Metals in the hydrocycle. Berlin, Springer-Verlag, p 349
- 7- Müller G., (1979) .Schwermetalle in den sedimenten des rheins-veränderungen seit. Umschav, 79:133-149.
- 8- Yan J.P., Yong H., Huang H.,(2007) .Characteristics of heavy metals and their evaluation in sediments from middle and lower reaches of the Huaihe river. J. China Univ. Mining Techn., 17(3):414-417.
- 9-Audry S., Schafer J., Blanc G., Jouanneau J. M.,(2004). Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). Environm. Pollution, 132:413-426.
- 10- Simonovski J., Owens C., Birch G., (2003). Heavy metals in sediments of the upper Hawkesbury-Nepean river. Austral Geograph. Studies, 41(2):196-207.
- 11- LRA, (1999) Technical Report, Litani River Authority

CHAPITRE 3

- 12-Abraham G. M. S., and Parker P. J., (2008) .Assessment of heavy metal enrichment factors and the degree of contamination in marine sediment from Tamaki Estuary, Auckland, New Zealand.
- 13- Mediolla L. L., Domingues M. C. D., and Sandoval M. R. G., (2008). Environmental Assessment of and Active Tailings Pile in the State of Mexico (Central Mexico). Research Journal of Environmental sciences 2 (3): 197 – 208 Environ. Monit. Assessment 136: 227-238
- 14- Tijani M. N., and Onodera S., (2009). Hydrogeochemical Assessment of metals contamination in an urban drainage system: A case study of Osogbo township, SW-Nigeria. J. Water Resource and Protection 3: 164-173
- 15-Asaah A. V. and Abimbola, A. F., 2005). Heavy metal concentrations and distribution in surface soils of the Bassa Industrial Zone 1, Doula, Cameroon. The Journal for Science and Engineering 31(2A): 147 – 158
- 16-Huu, H. H, Rudy S and An Van Damme (2010) Distribution and contamination status of heavy metals in estuarine sediments near Cau Ong harbor, Ha Long Bay, Vietnam. Geology Belgica 13(1-2): 37 – 47
- 17-APHA (1992) American public health association “APHA” Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 18th edn. 536 pp.
- 18-APHA (1995) American public health association “APHA” Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 19th edn. 698 pp.
- 19-Martin, J.M. and Meybeck, M.: 1979, Elemental mass balance of material carried by world major rivers, Marine Chemistry **7**, 173–206.
- 20- Wisconsin Department of Natural Resources. (2003). Cencensus based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Department of interior, Washington D.C. 20240 pp 17

CHAPITRE 3

21-Ramasamy V., Rajkumar P., Ponnusamy V., 2009a. Depth wise analysis of recently excavated Vellar river sediments through FTIR and XRD studies. Indian Journal of Physics 83, 1295–1308.

22-Russell J.D,(1987).In:Wilson,M.J.(Ed.),InfraredMethods—A HandBook of DeterminativeMethods inClayMineralogy.BlackieandSonLtd.,NewYork, p. 133

Article IV:

Study of the correlation of the physicochemical
characteristics of the LLRB

Article IV: Study of the Correlation of the Physicochemical Characteristics of the Litani Lower River Basin

Abstract

The research has focused on the physical and chemical characteristics of the Litani River. The Litani River is the largest river of Lebanon. Water samples were collected from six sites along the Litani River path. The end result of this study was to construct six water treatment plants. The Electric Conductivity (EC), Total Dissolved Solids (TDS) and pH of Litani River water were measured at these locations; In addition, data collected was tested for correlation effect with the chemical properties of Litani. Some ions from Litani River water were also analyzed: Nitrate Ion (NO_3^-), Nitrous Ion (NO_2^-), Phosphate Ion (PO_4^{3-}), Ammonium Ion (NH_4^+) and Potassium Ion (K^+). All physical and chemical analysis that was carried on revealed that the most polluted site is at Qasmieh and the major cause of pollution most probably resulted from agricultural activities carried on in that region.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of [CSM8]

Keywords: litani, analysis, agricultural

Main text

1. Introduction

The Litani River is one of the most important water resources in Lebanon and specifically in southern Lebanon. The waters of the Litani River both originate and flow entirely within the borders of Lebanon. The river rises west of Baalbek in the fertile Beqaa plain and empties into the Mediterranean Sea north of Tyre. The length of the Litani River is over 170 Km, rendering it the longest river in Lebanon. It provides an average annual flow estimated at 764 million m³ [1], The Litani River is a major source for water supply, irrigation and hydroelectricity both within Southern Lebanon and the country as a whole.

The Lower Basin of the Litani is located below the Qaraoun Lake, which extends over a total area of 616 Km². The Lower Basin starts from Qelia at west Beqaa area and ends at Qasmieh area where Litani water is discharged in the Mediterranean Sea. According to the annual rainfall statistics, the Litani River falls into two main periods of precipitation. The upper part receives an average of 900mm; while the lower part receives an average of 700 mm of precipitation per year [2]

The study zone was selected because this area is very populated, which is the main reason that makes the surrounding region of that area heavily polluted.

There are several factors that increase pollution and thus affect the surface water including domestic, agricultural, industrial and irrigation activities. These factors are not examined annually or during the season whether on the quantitative or qualitative measures [3].

The degree of pollution varies from very mild to severe. Most of the pollution problems are medium scaled; moreover, pollutants and pollution sources are known and not mysterious to experts.

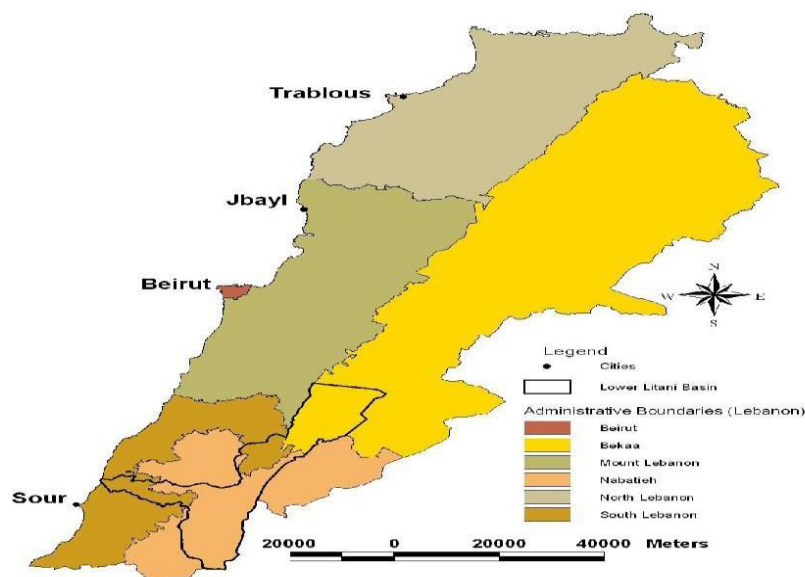
2. Site Selection:

The choice of the sites for the six intended treatment plants were made taking into consideration possible implications of building and urbanistic nature and in any case respecting restrictions already existing.

CHAPITRE 3

This study chose the lower part of the Litani basin in southern Lebanon (Figure 1) which has a hydrological importance; because this part of the Litani River is shared between three regions: South, Bekaa and Nabatieh.

Figure 1: The lower basin of the Litani framed in black [3]



2.1 Measurements and Analysis

Three different measurements have been carried out in this study; these are first on Site Measurement using PH meter, conduct meter; second, Probe testing and third Laboratory testing. On site measurement includes pH, Electrical Conductivity (EC), Total Dissolved Solids (TDS) and Temperature. As for Laboratory Parameters, samples were kept in polyethylene bottles and stored at 1-4 degrees C temperature, the K^+ , NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- and CO_3^{2-} were analyzed in (MCEMA) Laboratory. All data obtained will be used to calculate the water quality in order to evaluate the water quality status and rivers classification.

3. Results and Discussion

3.1 Physical and Chemical Characteristics

Results obtained following the physical and chemical testing of data collected (Table 1), shows that almost all stations are characterized by median of pH between 6.5 and 8.5; so the values are generally within appropriate limits for water supply and aquatic life.

CHAPITRE 3

However, pH of the samples taken during the month of July was lower than those of May samples and this can be explained by the increase in sulfate source of acidity (Table 2).

Total Dissolved Solids are a measure of all ions in a solution (TDS). TDS measurements were less than 500 ppm for the area from the Qelia to Qasmieh (Table 2). On the other hand, the variation of TDS and Electric Conductivity (EC) between the two seasons of sampling shows that EC and TDS are higher during the month of May than during the month of July. This variation can be explained that during the month of May fertilizers are used by farmers which will increase values of EC & TDS..

Table 1: Testing Results of pH, EC, TDS and Temperature.

Site Name	pH	EC	TDS	Temperature
Qasmieh	7.5 ^a -7.2 ^b	810 ^a -605 ^b	420 ^a -301 ^b	17.5 ^a -20.8 ^b
Abou Abdella	8.1 ^a -7.0 ^b	399 ^a -510 ^b	199 ^a -257 ^b	20 ^a -22 ^b
Tair Felsay	8.1 ^a -7.0 ^b	475 ^a -316 ^b	236 ^a -158 ^b	24 ^a -25.4 ^b
Kaekaeit el jjsr	8.0 ^a -7.1 ^b	482 ^a -320 ^b	241 ^a -154 ^b	22 ^a -25.4 ^b
Khardali	8.1 ^a -7.1 ^b	491 ^a -318 ^b	246 ^a -158 ^b	19 ^a -22.6 ^b
Qelia	8.0 ^a -7.0 ^b	481 ^a -355 ^b	251 ^a -178 ^a	22 ^a -21 ^b

* ^a: May ^b: July

CHAPITRE 3

Table 2: Testing Results of the Ammonium, nitrate, nitrite, carbonate, chloride, potassium, phosphate and sulfate ions.

Site Name	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	CO ₃ ²⁻	K ⁺	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
Qasmieh	0.03 ^a -0.3 ^b	81.2 ^a -61 ^b	0.43 ^a -2.4 ^b	500 ^a -940 ^b	2.7 ^a -4.0 ^b	0.8 ^a -0.1 ^b	1.9 ^a -19.2 ^b
Abou Abdella	0.3 ^a -0.1 ^b	35 ^a -4.8 ^b	0.22 ^a -0.74 ^b	600 ^a -800 ^b	2.4 ^a -4.1 ^b	0.2 ^a -0.1 ^b	1.9 ^a -0 ^b
Tair Felsay	0.03 ^a -0.3 ^b	32 ^a -30 ^b	0.65 ^a -1 ^b	600 ^a -740 ^b	1.7 ^a -2.0 ^b	0.3 ^a -0.5 ^b	1 ^a -4.2 ^b
Kaekaeit el jisir	0.2 ^a -0.5 ^b	15.4 ^a -26 ^b	0.1 ^a -0.57 ^b	640 ^a -960 ^b	1.7 ^a -4.0 ^b	0.2 ^a -0.4 ^b	1 ^a -2.2 ^b
Khardali	0.2 ^a -0.7 ^b	14 ^a -43.3 ^b	0.09 ^a -0.38 ^b	740 ^a -980 ^b	1.7 ^a -2.1 ^b	0.3 ^a -0.06 ^b	1 ^a -4.6 ^b
Qelia	2 ^a -0.1 ^b	34 ^a -76 ^b	0.74 ^a -0.18 ^b	740 ^a -800 ^b	1.3 ^a -4.0 ^b	0.3 ^a -0.5 ^b	0.6 ^a -0 ^b

The evolution of the ammonium concentration in the samples carried out during the months of May and July showed acceptable values compared to national and international standards. High ammonium values at some sites could be due to discharge of domestic waste and wastewater. Analysis of nitrite gave very high values, compared to the national and international standards [4], [5], especially in July with a maximum value equal to 2 ppm.

We can also see that the amount of carbonate exceeds the standards acceptable due to the limestone nature of the rock and this amount is more important during the month of July due to evapotranspiration of river water.

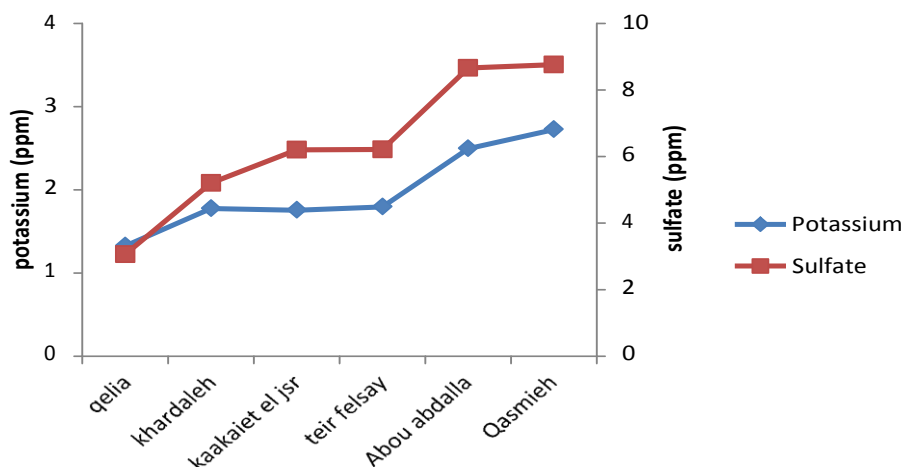
The amounts of potassium, sulfate, phosphate and chlorine have not given values that exceed the accepted standards.

3.2 Correlation between the Different Parameters:

3.2.1 Correlation between Potassium and Sulfate:

In figure 2, the variation of potassium levels versus that of sulfate levels at every site was represented. Results show a strong correlation between sulfate and potassium and this was probably due to potassium sulfate that was used as fertilizer by farmers.

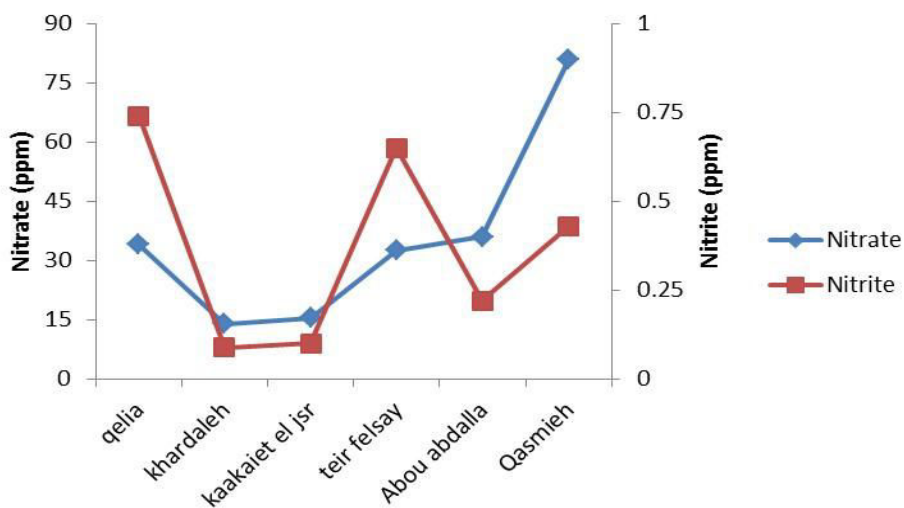
Figure 2: Potassium vs. Sulfate Levels at the different Sites



3.2.2 Correlation between Nitrate and Nitrite:

High Nitrite concentrations often indicate the presence of toxic materials. Nitrites are especially harmful to young fish. Based on that, correlation curves between Nitrate and Nitrite were plotted; results obtained are presented in Figure 3.

Figure 3: Nitrate & Nitrite Levels at the different Sites



4. Conclusion:

This study focused on the physical and chemical characteristics of the lower Litani river basin touched the following conclusions. The Nitrite was detected in the basin with high concentrations and the amount of Carbonate exceeded the standards acceptable due to the limestone nature of the rocks. The high value of EC in May may be explained by fertilizers used by farmer in spring.

5-References:

- [1] Hajjar, Z. Short study for assessment of rehabilitation requirements of QRA and south Bekaa irrigation schemes. Bureau Cadres, Beyrouth, 1993; 80 p.
- [2] Litani river authority 2010, www.litani.gov.lb.
- [3] Khoury R. Doummar J. Khawlie M. Doumit A. Chaaban A. Abdalah C .
Using the Water Resources Model (WRM) for Optimization : the Lebanon Lower Litani River Case Study, WatMed3, Tripoli, Liban, November, 2006 ; pp. 6.
- [4] 1 6 1 , ICS 13.060.20; 1999
- [5] World Health Organization (WHO) .A Proposal for Updating Lebanese Norm of Drinking Water (1999) based on WHO Guidelines; 2006.

Article V:

The distribution of heavy metals in the Lower
River Basin, Lebanon

CSM8 Beirut 2012

Article V: The distribution of heavy metals in the Lower River Basin, Lebanon

Abstract

The distributions of heavy metals were measured in the bed sediments of the Lower Litani River Basin (LLRB). The main objectives of this study were to identify possible sources of metals (i.e. geological and/or anthropogenic) and then to investigate the effect of the seasonal variations in content of metals in the bed sediments. The heavy metal concentrations in the river sediments were remarkably high according to the permissible limits. The metal contents in bed sediment were highest during dry seasons. This was accomplished by applying the correlation coefficient analysis applied to total heavy metal contents as a tool for studying metal pollution in the LLRB and their origins. It was useful to distinguish between anthropogenic and natural sources.

Keyword: LLRB, heavy metals, sediment, seasons

1. Introduction:

Heavy metals are among the most common environmental pollutants, and their occurrence in water and sediments indicates the presence of natural or anthropogenic sources. The main natural sources of metals in waters are chemical weathering of minerals in rocks and soil leaching. The anthropogenic sources are associated mainly with industrial and domestic effluents, urbanism, water runoff, landfills sources and inputs rural areas (Kabata–Pendias & Pendias 1992, Biney et al. 1994, Zarazua et al.2006).

The Litani River Basin (LRB) is the largest in Lebanon, of the country summing up to 2088 km²; hence 20% of the total area of the Lebanese territory with a river system serving for irrigating some

77,000ha of current, ongoing and proposed schemes, as well as for tourism and domestic water.

The basin encompasses a variety of climates ranging from costal subtropical to dry continental.

Studies have shown no evidence of possible climatic evolution related climate change so far.

From the environmental dimension, the LRB ecosystem suffers actually from severe stress both on its surface and underground water. Studies concur to conclude that quality of the Litani water system is on the borderline of being unusable and there is still room to reverse the pollution effects. (Jurdi et al. 2002)

The LLRB extends from Qelia illage, after the Qaraoun Lake, down to the Qasmieh outlet at the Mediterranean Sea north to Tyre. It encompasses eight district or administrative caza (Bekaa West, Marjeyoun, Nabatiyyeh, Saida, sour, Jezzine, Hasbaya, Bent Jbail; Figure 3) hosting a population of 132924 capita living in 104 communities (khoury at al,2006).

The aim of the current study is to investigate the variations in heavy metal concentrations including , Iron (Fe), Cadmium (Cd), zinc (Zn), Plomb (Pb), Nickel (Ni) and Chrome (Cr), in surface water and bed sediments in LLRB in Lebanon. Furthermore, the role of pollution sources in the LLRBL on the bed sediment and the relationship with the season.

2. Materials and methods

2.1. The study area

For bed sediments sampling, six sampling sites were selected along the LLRB, as shown in Table 1, which describe the major activities. This was done during the rainy and dry seasons.

CHAPITRE 3

These sites were selected because they receive considerable amounts of waste water from the surrounding industrial areas, as well as from intensively cultivated agricultural areas and domestic wastes from the surrounding towns and villages.

Table1. Location and description of the selected sites in LLRB

Sampling site and symbols	Major activities
Qelia (S1)	Quarry site and Touristic zones pumping stations.
Kardali (S2)	Agriculture and touristic zone.
Kaekaeyat eljir (S3)	Touristic and agriculture zone small village
Tair flsaiy (S4)	Touristic zone.
Abou abdellah (S5)	Vegetated sites with citrus tree
Qasmieh(S6)	Road with high traffic density, irrigation canal and agricultural zone with banana.

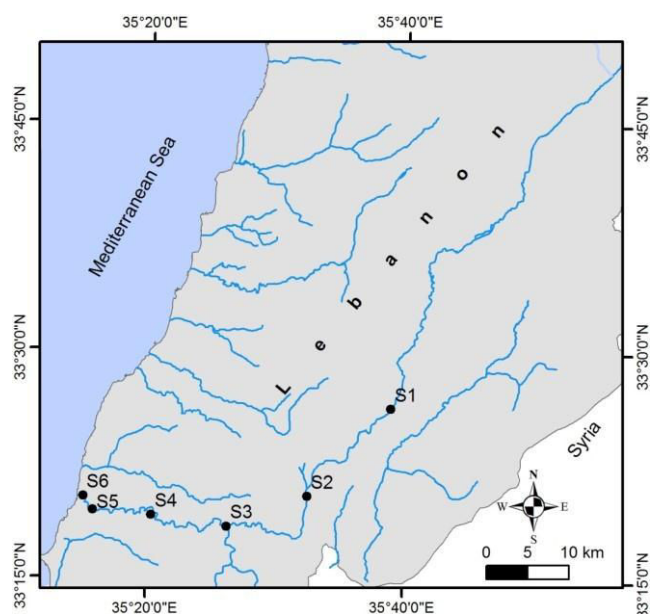


Figure 1: The study area, and the selected sites, of the Lower Litani River Basin (LLRB).

2.2. Bed sediment sampling, chemical and statistical analysis

Six water and bed sediment samples were collected once over three times before, during rainy, and dry seasons.

CHAPITRE 3

For the water, six water samples were collected in a 1-l polyethylene bottles soaked overnight and 10% (v/v) nitric acid was used for water sampling collection.

The samples were filtered by filtration system through membrane filter of pore size 0.45 μm before analyses using Standard Methods (APHA 1992).

The method of sampling and collection are in accordance with Standard Methods APHA, AWWA, WPCF (1992).

The Bed sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by (Littlejohn et al., 99) in which 0.25 gm of each sample was placed in Teflon vessel with 5ml HNO_3 (65%), 2ml HF (40%) and 2ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (model: milestone mls- 200 mega).

(An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA, 1995).

The concentrations of (Fe, Cd, Zn, Pb, Ni, and Cr) were measured using the Atomic Absorption Spectrophotometric method, (Spectrophotometer (RAYLEIGH –MFX-210), with an air/acetylene flame and background correction and a deuterium lamp to remove solid impurities before testing (AOAC 974.27). Correlation coefficients were calculated between all pairs of the measured element concentrations.

Were the results performed to reflect the degree of dispersion distribution of different metals Pearson's correlation analysis was carried out by using SPSS16 2007, SPAD.

3. Results and Discussion

3.1. Metals in bed sediment

The analysis of heavy metals concentrations in sediment samples helps in the interpretation of water quality (Heiny and Tate, 1997). Resulted data from sediments can provide information on the impact of distant human activity on the wider ecosystem.

The concentrations of the heavy metals in sediments in rainy and dry season were higher than the values recommended in ISQGs: Interim freshwater sediments quality guidelines as shown in Table 2.

Variations in the contents of studied elements in the river bed sediment were observed to be as following, Fe -980 -30954 mg kg^{-1} , Cd: 2-36 mg kg^{-1} , Zn :2-224 mg kg^{-1} , pb:0-136 mg kg^{-1} , Ni: 4-24 mg kg^{-1} , Cr: 2-60. mg kg^{-1} , respectively, in each time period (Table 2).

CHAPITRE 3

The concentrations of Fe, Cd, Ni and Cr were higher in the dry season (Figure 2) than in the wet season probably due to the dilution by rainwater, which influences concentration and heavy metal mobility, Further more the mobility of heavy metals depends not only on the total concentrations in the soil and sediments, but also on the soil or sediment properties themselves, metal properties and environmental factors

Table 2: The element contents in bed sediment samples along LLRB (mg.kg⁻¹, dry weight).: ISQGs: Interim freshwater sediment quality guidelines, No guideline available: *):

Heavy metal	Period	S1	S2	S3	S4	S5	S6	ISQG mg.Kg ⁻¹
Fe	RS	980	1636	1200	7000	12000	4800	20000
	DS	980	15118	22398	10920	20040	30954	0.6
Cd	RS	2	10	10	10	10	10	123
	DS	2	14	32	22	34	36	
Zn	RS	80	224	200	60	60	40	35
	DS	80	54	2	26	12	68	
Pb	RS	14	88	100	20	100	100	23
	DR	14	0	22	0	40	136	
Ni	RS	4	4	4	4	4	4	37.3
	DR	4	4	4	10	6	24	
Cr	RS	2	10	10	10	20	40	
	DR	2	10	10	28	20	60	

RS: Rainy season, DS: dry season

Table 3: Correlation coefficients for elements in the bed sediment during rainy and dry seasons

	Fe	Cd	Zn	Pb	Ni	Cr
Fe	1.00					
Cd	0.91	1.00				
Zn	-0.55	-0.45	1.00			
Pb	0.16	0.15	0.41	1.00		
Ni	0.67	0.61	-0.13	0.43	1.00	
Cr	0.60	0.56	-0.25	0.62	0.81	1.00

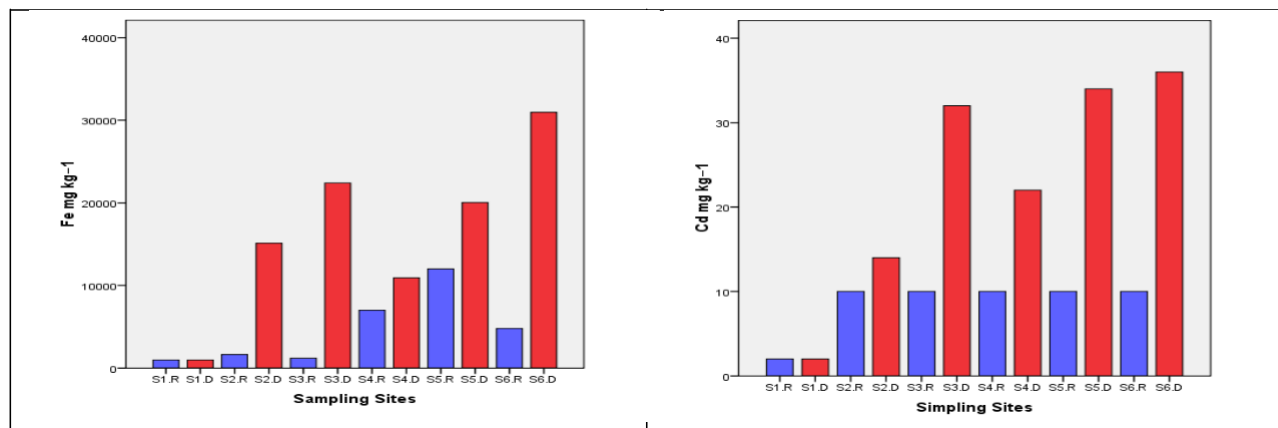
CHAPITRE 3

Table 3. shows that there are many heavy metals which are positively correlated together and this explained by their higher concentration in the sediment. Positive correlation coefficients are observed among the metals Fe, Cd, Cr, Ni and other elements, such as pb which have very low correlation.

High positive correlation coefficient between Cd and Fe ($r = 0.91$); Cd and Ni ($r = 0.67$); Cr and Ni ($r = 0.81$); Ni and Fe ($r = 0.61$) and this suggests that the cycling of these 4 metals is to extend linked and related to the adsorption of the heavy metals by iron oxides and hydroxides. Oxides can play a role in the retention of heavy metals and this explained by their origin from the same source (i.e. industry, urban origin and transport). The major source of Cd is the coal combustion, metal industry and waste incineration.

The given elements, such as Cr, Cd and Ni have interacted with organic matter in the aqueous phase and settled resulting in a high concentration of these elements in the sediment (Pardo et al. 1990 and Facetti et al., 1998).

Negative correlation for Zn with Fe ($r = -0.55$), Cd ($r = -0.45$) suggests the metals do not have common sources, and this might be due to the variation in the sources these metals are bound weakly to the hydrous clay minerals on the sediment.



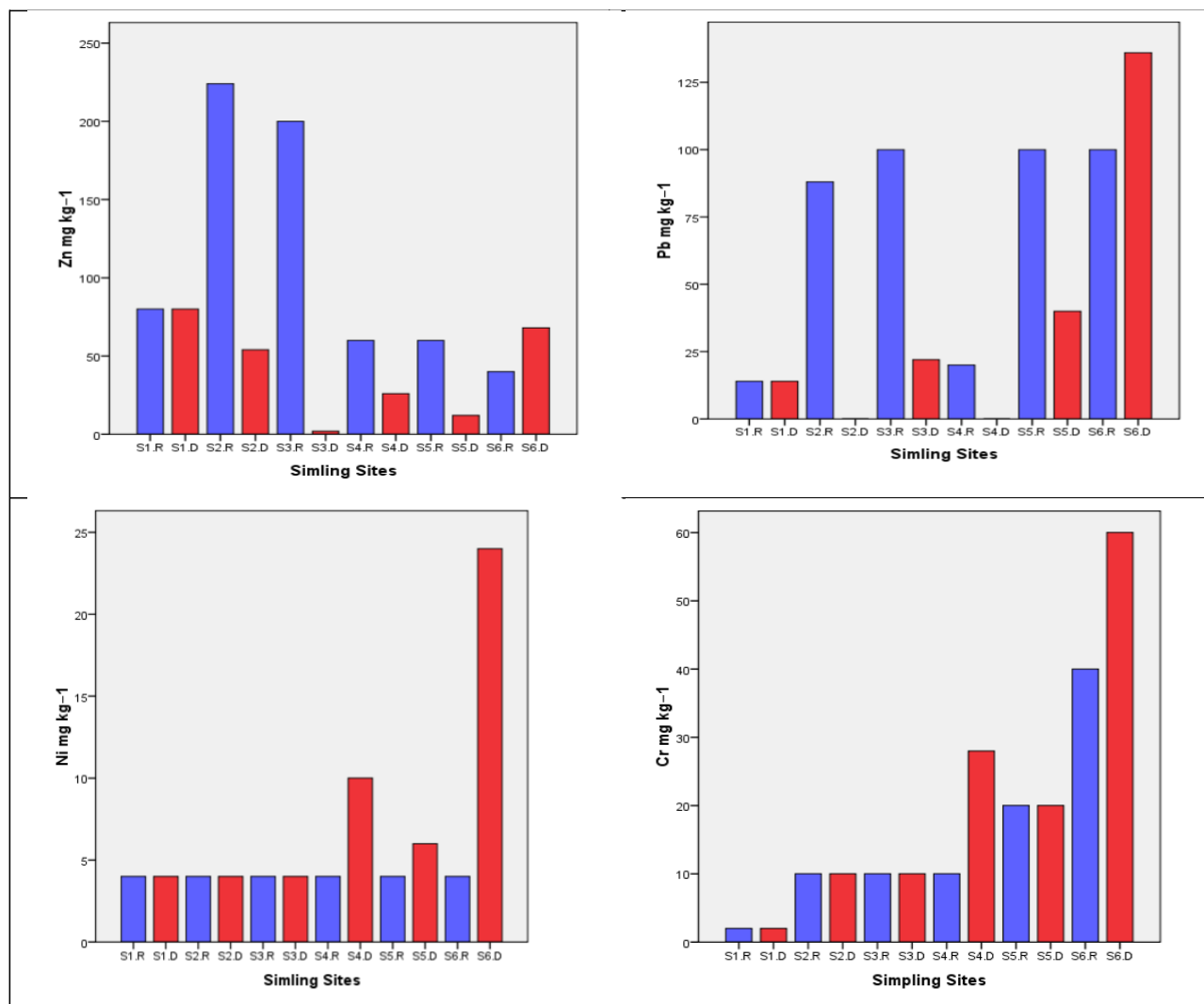


Figure 2: Comparison of the variation for (Fe,Cd,Zn,Pb,Ni,Cr) during rainy and dry seasons.

4.Conclusion:

The heavy metal concentrations in the river sediments of LLRB were remarkably high, but varied among sampling points. The results suggest that a special attention must be given to the issue of re-mobilization, because a large portion of elements in sediments are likely to release back to the water column. However, significant sediments pollution problems were found (in S6), which are the end point of the river all the pollutant are deposit in this site and we remarks a high degree of pollution during dry season..

5.References:

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H Trace Elements in Soils And plants, second ed. Florida CRC Press, Boca Raton; 1992
- [2] Biney Biney C, Amuzu A.T, Calamari D, Kaba N, Mbome I.L, Naeve H, Ochumba P.B.O, Osibanjo O, Radegonde V, and Saad M.A.H. Review of pollution in the African aquatic environment, FAO, Rome;1994
- [3] Zarazua Zarazua G, Ávila-Pérez P., Tejeda S, Barcelo-Quintal I and Martínez T\, Analysis of total and dissolved heavy metals in surface water of a Mexican polluted river by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006 ;(**61**) P1180-1184.
- [4] Jurdi M, Korfali SI, Karahagopian Y, Davies BE Evaluation of water quality of the Qaraaoun Reservoir, Lebanon. Suitability for multipurpose usage, *Environ. Moni. Assess.* 2002 ;77, P11–30.
- [5] -Khoury R, Doummar J, Khawlie M, Doumit A, Chaaban A, Abdalah C. Using the Water Resources Model (WRM) for Optimization: the Lebanon Lower Litani River Case Study, *WatMed3*, Tripoli, Liban, 2006;November, pp. 6
- [6] APHA American public health association "APHA" Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 1992;18th edn. 536 pp.
- [7] APHA American public health association "APHA" Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, D.C. USA, 1995;19th edn. 698 pp.
- [8] - Wisconsin Department of Natural Resources. Consensus based sediment quality guidelines. Recommendations for use and application. Department of interior, Washington D.C.2003;20240 pp 17

CONCLUSION

L'eau est la ressource la plus précieuse au Liban. Malheureusement, malgré les gros investissements dans le domaine de son extraction et son stockage, de faibles efforts sont faits pour la préserver. Le Liban a besoin d'exploiter la totalité de ses ressources en eau disponible et ceci à des fins d'irrigation, d'eau potable et de l'industrie pour les quinze années à venir, la demande en eau étant de plus en plus accrue. L'utilisation de l'ensemble du potentiel hydrique net exploitable qui est de l'ordre de 2200Mm3 sera à peine suffisante en 2015.

Puisque Le Bassin versant du Litani représente 20 % de territoire libanais et la population pourra atteindre 470.000 habitants en 2020. Et puisque le Litani est sous forte pression tant en termes de la demande en eau, la pollution de l'eau de l'industrie, l'agriculture et les eaux usées non traitées l'objectif de notre travail était est de développer, tester et évaluer d'une façon critique un approche novatrice de ressources en eau de dans la partie inférieure du Litani, on a étudié le bassin inférieur du Litani qui est situé au sud du Liban, exactement après le lac du Qaraoun avec une superficie de 616 km² pour cela il est important d'étudiée cette partie en fonction de sa importance.

La partie inférieure du bassin du Litani au sud du Liban et qui résulte d'une importance hydrologique parce que cette partie du Litani est commune entre les trois régions : Sud, Bekaa et Nabatiyeh, les six régions à étudier et en tenant compte de l'importance socio-économique, des activités agricoles et la présence des différentes affluents dans ces régions.

Quatre sites touristiques importants ont été identifiés sur la rivière Litani, à des endroits où la rivière est facilement accessible.

Dans cette étude, nous avons montré que l'eau de la station Qasmieh, qui se trouve au sud du Liban, dans la rivière Litani, est la plus contaminée par les polluants qui sont d'origine humaines, industrielle et agricoles, Par conséquent l'eau de cette rivière doit être interdite à la baignade.

Les résultats d'analyse d'eau du LLRB ont montré que les concentrations des métaux lourdes étaient dans les limites permises aux normes présentées Cependant, on trouve des problèmes au niveau de site de Qelia en raison de l'impact des déchets et des eaux usées.

Cependant, nous avons détecté du : Zn, Ag à Qelia et à Kardaleh et du Cr, Pb, Al-, Ni et Mn à Qasmieh), Cu, Cd, Fe et le Mg à Abou abdellah. les métaux ont été principalement associés à la fraction résiduelle et de la possibilité d'affecter la qualité de l'eau est minimale. La quantité élevée en Cuivre sur le site abou abdellah est d'origine anthropogénique et probablement en conséquence d'effluents d'eaux usées.

Cependant, les valeurs obtenues en cadmium et de fer, représentent un risque de pollution élevé tout au long de la partie inférieure du bassin du Litani et ceci pendant la saison sèche . Le cadmium peut être transporté sur de longues distances lorsqu'il est absorbé par les boues et pollue alors les eaux de surface comme les sols.

En comparant l'accumulation de lourds métaux dans l'eau et des sédiments, on peut conclure que les lourds métaux sont fortement accumulés dans les sédiments du LLRB que dans l'eau, donc les sédiments représente un réservoir pour tous les polluants les valeurs totaux de lourds métaux dans les six sites d'échantillonnage distribués le long du dépôt du cours LLRB, indiquent la haute pollution par les lourds métaux,

La variation saisonnière de la qualité de l'eau montre que la qualité d'eau s'est détérioré durant la saison sèche dans tous les sites d'étude et cela revient que l'intensité agricole est élevée durant cette saison, alors ceci entraîne l'évolution de la température et par suite l'évapotranspiration.

L'étude des paramètres chimiques montre que la teneur en nitrite est assez dangereuse parce qu'elle dépasse les normes nationales.

Les caractéristiques physiques des sédiments dans les des sites d'échantillonnage, montrent que le pH des sédiments s'est étendu entre (7.4-8.09) légèrement alcalin et la CE a été étendue de 204 à 707 μ S/cm et TDS varie de 94 à 352 mg/l

Les sédiments de la rivière sont généralement composés de grains fins de minéraux avec forte capacité d'échange cationique (CEC) tels que les minéraux d'argile et d'oxydes de fer.

La CEC de sites Tair flsay et Abou abdellah sont faibles mais très élevé dans les sites Qasmieh et Khardali donc les roches sont argileux et calcaires dans tous les sites.

L'analyse FTIR nous montre que la quantité de montmorillonite est plus faible que celui de kaolinite et beaucoup moins que le quartz et calcite. Le résultat de FTIR montre la présence de Montmorillonite et feldspath et un certain composé biologique organique. donc les sédiments sont fortement pollués selon indice de pollution, En outre, selon l'indice de géo-accumulation, tous les échantillons sont modérés à fortement pollués.

Selon les normes d'Igeo pour la qualité de sédiment, on peut considérer que les sédiments sont fortement pollué, dans les sites de Kaekaeyat Eljir, Tair flsay, Abou abdellah et tandis qu'il est modéré dans la station de Qelia et de Khardali. Dans la présente étude, le facteur de contamination maximal a été trouvé dans le site kaekaeyat aljir et des facteurs de contamination très élevés sont trouvés dans tous les sites.

L'étude a permis de conclure que l'analyse de composante principale détermine l'assemblage de qualité de l'eau, qui est une indication de processus et de l'origine de polluants en ce qui concerne les secteurs domestiques, agricoles et industrielles.

Les résultats de l'étude statistique descriptive de l'eau montre une augmentation de la concentration de NO_2^- , NO_3^- , K^+ , le Cl^- et le Fe.

Par interprétation des résultats, Les pressions principales affectant le Litani et leurs impacts sont:

- la détérioration de la qualité d'eau est du principalement aux rejets d'eau non traitées dans les cours d'eau superficiels et souterraine.
- le rejet d'effluents Industrielles non traité dans cours d'eau superficiels.
- les Barrages d'Irrigation de petit cultivateur le long de la rivière perturbant le régime de flux fluvial d'eau.
- Irrigation du lit de rivière en été avec des eaux usées qui contaminent le sol et l'eau souterraine par infiltration.
- L'utilisation d'engrais exagérés et des quantités de pesticides dans l'agriculture affecte l'eau souterraine.

- le Carrières et la taille de pierre : Effluent des grandes quantités de pierre, sol de sédiments et particules minérales dans la le site causant lourde sédimentation à la rivière aux cours d'eau et provoque une détérioration des habitats de faune et flore.

Recommandations et Perspectives:

- Faire des études complètes sur tous les polluants colloïdaux et organiques et microbiologiques qui affectent la qualité d'eau.

-Puisqu'on a détecté le ligionnella (Annexe 7) il faut faire des études approfondies sur son origine et sa densité.

- Renforcer le contrôle de l'eau de rivière et optimiser les techniques d'irrigation afin d'avoir des normes respectés.

-Accélérer les études sur le bassin inférieur du Litani du fait qu'il manque d'information sur ses caractéristiques et ses qualités.

- Augmenter la productivité par un facteur de 5 à 6 fois en introduisant l'irrigation par rapport aux cultures non irriguées.

- Eviter l'exode rural par l'extension de l'irrigation des terres qui favorise une présence permanente de l'exploitant au niveau de son exploitation.

- Développer le tourisme par l'étendue des espaces verts, ce qui aura pour conséquence de limiter la désertification et d'améliorer le paysage naturel. Même au niveau des barrages comme celui de Qaraoun et de Yammouné, qui peuvent avoir un impact positif du point de vue touristique.

- Assurer un équilibre naturel au niveau de la production agricole (production végétale- production animale) par l'introduction de la production animale comme activité principale des agriculteurs et l'introduction des cultures

fourragères au niveau de la planification agricole.

- Pour permettre d'augmenter la productivité d'une région, en assurant l'amélioration des conditions de vie des agriculteurs, il convient d'adapter les techniques agricoles aux exigences de l'irrigation. Ceci par la mécanisation, l'orientation de la production pour satisfaire un marché organisé et l'adoption des méthodes d'irrigation qui doivent être adaptées aux différentes natures de sols.

Annexes

Annexe 1:

Partie d'analyse microbiologique:

I-Introduction

La pollution microbiologique des eaux de surface pourrait engendrer diverses maladies telles que : choléra, typhoïde, hépatites, bilharziose et intoxications chimiques

C'est le paramètre le plus important de la qualité de l'eau potable. Elle se mesure par la présence d'organismes indicateurs de pollution appartenant au groupe des coliformes qui vivent normalement dans les intestins humains et animaux. De nombreux types de coliformes sont présents dans le sol. Les bactéries indicatrices de contamination fécale sont les coliformes connus sous le nom d'*Escherichia coli* (E-coli) et de *Streptocoques fécaux*. Elles se multiplient très facilement et sont utilisées comme germes tests de contamination fécale, une eau de bonne qualité est donc une eau satisfaisant certains critères de teneur bactérienne mesurée en termes de bactéries coliformes

les fleuves libanaise conditionnent la richesse et la diversité de la flore et de la faune libanaise, en particulier dans les vallées profondes où le climat local est doux (abu jawdeh *et al.*, 2000).

Au Liban, environ 40 rivières importantes, dont 16 pérennes, s'écoulent de la chaîne du Mont-Liban et débouchent dans la Méditerranée (Chamas *et al.*, 2001). Leur rôle essentiel est dans l'agriculture irriguée, la consommation domestique. Actuellement, la qualité des eaux est soumise à une forte pression exercée par l'accroissement de la population et par l'activité industrielle. Cette qualité est altérée notamment par l'utilisation excessive de produits chimiques comme les pesticides, les rejets incontrôlés des eaux usées et les déchets solides (abu-jawdeh *et al.*, 2000). ou rejetant ces eaux usées directement dans les rivières et les ruisseaux (Chamas *et al.*, 2001). Environ 66 % des réseaux de distribution d'eau et 78 % des réseaux villageois sont contaminés par des bactéries (Abu-jawdeh *et al.*, 2000).

La présente étude vise à déterminer la qualité bactériologique de l'eau de la partie inférieure du bassin de Litani. Ce cours d'eau a fait l'objet de plusieurs études antérieures, vu l'importance de sa partie du bassin versant du Litani.

II-Matériels et méthodes:

1-Echantillonnage:

a. Choix du site de prélèvement:

Les échantillons d'eau du bassin versant du Litani inférieure pendant 3 saisons ont été collectés à 6 points de prélèvements choisis en fonction de l'urbanisation, de l'importance hydrologique des affluents et de l'accessibilité au cours d'eau. Les points 6 (0 m d'altitude) et 1 (700 m d'altitude), près de l'urbanisation, correspondent aux sources principales de la rivière. Les points 5 et 6 respectivement sont situés dans des zones urbaines caractérisées par une activité agricole. Les points 3 et 4 délimitent le village de Kfarsir où il y a des champs cultivés. Le point 2 est situé en aval du barrage de Khardali. Le point 1 est situé le Bekaa d'Ouest. Le point I, localisé à côté de restaurant, à côté des carrières.



Figure 1.A : Activités touristiques dans la partie inférieure rivière Litani

2-Techniques de prélèvement :

L'étape d'échantillonnage influence directement la qualité des résultats analytiques obtenus. Des précautions élémentaires sont décrites ci-dessous afin de minimiser les risques associés à la contamination et de permettre le maintien de l'intégrité des échantillons. En effet, les échantillons peuvent être contaminés par un manque de soin dans l'application des techniques d'échantillonnage. La sensibilité et les limites de quantification souhaitées peuvent servir à définir le volume et le type d'échantillon à prélever. Il est de la responsabilité du préleveur ou du responsable du système de distribution de s'assurer de la qualité du prélèvement, de la conservation et du transport adéquat des échantillons. Une collaboration étroite avec le laboratoire accrédité qui recevra les échantillons est

essentielle Dans le cas des prélèvements de l'eau distribuée, il faut prendre les précautions suivantes pour éviter des problèmes de contamination :

- ne jamais fumer pendant l'échantillonnage ou lors du transport des échantillons;
- ne jamais échantillonner immédiatement après avoir manipulé du carburant, par exemple pour faire le plein dans une voiture;
- éviter de prélever des échantillons d'eau dans des salles de bain qui peuvent contenir des désodorisants chimiques de composition identique à certains composés organiques mesurés;
- ne pas mettre d'échantillons dans des récipients dont la provenance est inconnue (toujours utiliser les contenants fournis par les laboratoires accrédités par le ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs);
- ne jamais rincer les contenants fournis par les laboratoires, qui contiennent les agents de préservation requis pour les analyses;
- préparer les contenants de prélèvement pour les analyses effectuées par les responsables de système de distribution (aux sites d'échantillonnage) de façon à ce qu'ils soient exempts de contaminants;
- ne pas utiliser du matériel d'échantillonnage en métal si l'analyse porte sur des métaux à l'état de traces;
- entreposer le matériel d'échantillonnage dans des endroits propres et bien aérés;
- boucher soigneusement et hermétiquement tous les contenants après le prélèvement;
- refroidir, si possible, les échantillons au réfrigérateur avant l'expédition (particulièrement en période estivale);
- enregistrer adéquatement les échantillons prélevés à l'aide des formulaires appropriés;
- emballer soigneusement les échantillons pour éviter les bris ou déversements et utiliser des contenants d'expédition identifiés et adéquats pour le transport des échantillons;

S'assurer d'utiliser un service de transport fiable afin de maintenir les échantillons en bon état à l'intérieur des délais de conservation prescrits.

En plus de ces précautions générales, il est à noter que tous les échantillons destinés aux analyses microbiologiques doivent toujours être prélevés dans des contenants stériles fournis par le laboratoire accrédité, en laissant un espace d'air d'au moins 2,5 cm entre la surface du liquide et le bouchon, ce qui facilite l'homogénéisation de l'échantillon au moment de son analyse au laboratoire. De plus, certains principes d'hygiène ou d'asepsie doivent être respectés lors de la prise de l'échantillon (i.e. éviter de mettre les doigts ou tout autre objet à l'intérieur du goulot et du bouchon du contenant et limiter l'exposition à l'air libre du contenant lors de l'échantillonnage). En ce qui concerne les échantillons destinés à l'analyse chimique de composés organiques volatils, il est nécessaire de joindre aux bouteilles d'échantillonnage un blanc de terrain. Le blanc de terrain permet de vérifier si une contamination est survenue lors de l'échantillonnage ou pendant le transport. Il est préparé par le laboratoire en remplissant un contenant avec de l'eau purifiée et les agents de préservation appropriés. Le blanc de terrain doit être amené et manipulé sur le site d'échantillonnage, puis rapporté au laboratoire comme un échantillon. Les contenants de blancs de terrain doivent donc être ouverts sur le terrain, pendant environ la même période que les contenants d'échantillons lors du prélèvement. Ils doivent toujours accompagner les autres contenants, avant, pendant et après l'échantillonnage, ainsi qu'au retour des échantillons au laboratoire.

3-Techniques de conservation :

Les modes de conservation des différents paramètres analytiques prévus au règlement sur la qualité de l'eau potable sont intimement liés aux méthodes analytiques utilisées. Il est primordial de travailler de concert avec le personnel du laboratoire pour obtenir les renseignements supplémentaires requis. En plus des dispositions spécifiques, les considérations générales suivantes s'appliquent :

- tous les échantillons destinés à l'analyse chimique doivent être conservés à une température d'environ 4 °C entre le moment du prélèvement et la réception au laboratoire (utiliser des glacières et des agents réfrigérants);

tous les échantillons destinés à l'analyse microbiologique doivent être conservés à une température inférieure à 10 °C entre le moment du prélèvement et la réception au laboratoire. La mesure de la température est réalisée à l'arrivée des échantillons au laboratoire à l'aide d'un thermomètre à infra-rouge. Les échantillons prélevés moins d'une

heure avant l'arrivée au laboratoire sont exempts de cette prescription s'ils sont conservés dans les conditions de refroidissement requises;

- en microbiologie, les échantillons ne doivent pas dépasser 12 °C (soit 10 °C plus 2 °C). Le cas échéant, le responsable du système de distribution doit être avisé du dépassement de ce critère de température afin de le sensibiliser aux problèmes potentiels.

4--Analyse microbiologique:

Les analyses microbiologiques ont été effectuées dans le laboratoire de la faculté des agronomies , dekwaneh . Les analyses microbiologiques des échantillons nécessitent la préparation des milieux de cultures convenables.

Préparation des Milieux de culture:

a-Chapman:

Le milieu de Chapman est un milieu sélectif. La culture sur ce milieu met en évidence uniquement les bactéries qui cultivent en milieu hypersalé. En effet, sa forte concentration en chlorure de sodium (75g.L-1) ralentit la croissance de la majorité des bactéries, à l'exception des halophiles (organismes qui ont un besoin et/ou résistent de fortes concentrations en sel). Parmi ces germes, on retrouve les bactéries du genre Staphylococcus, mais aussi les Micrococcus, les Enterococcus, les Bacillus, et de rares bactéries à Gram négatif. La croissance sur ce milieu permet d'étudier la fermentation du

manitol par virage de l'indicateur coloré, le rouge de phénol, autour des colonies. Ainsi des colonies utilisant le mannitol laisse suspecter l'appartenance du germe à l'espèce de *S.aureus*. De par la charge saline de l'eau thermale, de nombreux autres micro-organismes sont susceptibles de croître sur ce milieu, d'où la nécessité d'un test confirmatif.

b-Tryptone - Sulfite – Néomycine TSN:

Milieu de dénombrement des anaérobies sulfito-réducteurs (spores de *Clostridium sulfito-réducteurs* et *Clostridium perfringens*) dans les produits alimentaires.

Ce milieu contient un critère de différenciation : le sulfite de sodium dont la réduction est révélé par fer (précipitation du sulfure de fer).

La température d'incubation permet de sélectionner :

les anaérobies sulfito-réducteurs : à 37°C ; *Clostridium perfringens* à 46°C

L'incubation se fait en anaérobiose.

Colonies rouges > colonies sulfito-réductrices > spores de bactéries anaérobies sulfito-réductrices ou *Clostridium perfringens* en fonction de la température d'incubation.

c-Mackonkey:

La gélose de MacConkey est un milieu sélectif utilisé pour l'isolement des *Salmonella*, des *Shigella*, ainsi que des bactéries coliformes dans les eaux, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques et biologiques d'origine animale. L'inhibition des microorganismes à Gram positif est due à la présence de sels biliaires et de cristal violet. Ce colorant inhibe principalement le développement des entérocoques et des staphylocoques. La fermentation du lactose en acide est révélée en présence de rouge neutre par la formation de colonies roses ou rouges. Les microorganismes lactose-négatif présentent des colonies incolores. Les colonies lactose-positif présentent une coloration rouge et sont entourées d'un halo de sels biliaires précipités. Les colonies lactose-négatif sont incolores.

d. Plate Count Agar PCA:

La gélose glucosée à l'extrait de levure appelée par les Anglo-Saxons "Plate Count Agar" est utilisée

en bactériologie alimentaire pour le dénombrement des bactéries aérobies dans le lait, les viandes, les produits à base de viande, les autres produits alimentaires, ainsi que pour l'analyse des produits pharmaceutiques, des produits cosmétiques et de leurs matières premières. Les substances nutritives apportées par la Tryptone, les facteurs vitaminiques de l'extrait de levure et le glucose utilisé comme Source énergétique favorisent la croissance de la plupart des bactéries.

e. Salmonella-Shigella SS:

Milieu sélectif permettant l'isolement d'entérobactéries pathogènes. Il est très utilisé pour la recherche de Salmonella dans les selles et les denrées alimentaires, peu pour les Shigella car trop sélectif. Le milieu contient 3 inhibiteurs : sels biliaires, vert brillant et forte concentration en citrate de sodium. Ceux-ci empêchent la pousse de toutes bactéries Gram+, et rendent difficile la croissance des bactéries Gram- autres que Salmonella et Shigella. Le milieu contient du lactose dont la fermentation est révélée par le virage de l'indicateur coloré, le rouge neutre, à sa teinte acide. Si la bactérie ensemencée fermente le lactose, le milieu devient rouge, par virage du rouge neutre, du fait de l'acidification du milieu. Le milieu contient du thiosulfate à partir duquel les bactéries qui en sont capables peuvent produire H₂S, qui sera révélé par le citrate ferrique. Si la bactérie ensemencée produit H₂S, en présence du fer III, un précipité noir se forme au centre de la colonie.

- Colonies rouges : lactose + ;
- colonies incolores : lactose + ;
- colonies à centre noir : H₂S+.

5-Méthodes d'ensemencement et condition d'incubation:

La technique choisie pour réaliser l'ensemencement est l'étalement au râteau. Ce mode d'ensemencement est une condition définie, en comparaison à un ensemencement après filtration ou par inclusion. Il est également important de réaliser l'ensemencement dès la fin de la préparation, une sédimentation de l'échantillon montre une diminution d'un facteur 10 du nombre d'UFC

Après incubation, le dénombrement de 100µL d'échantillon se fait en UFC (Unité Formant Colonie) ramené par gramme de substrat.

Afin d'évaluer la quantité totale de microorganismes cultivables présente dans le substrat, des dilutions sériées de raison 10 en eau physiologique sont nécessaires avant l'ensemencement sur gélose, de manière à obtenir des entre 30 et 300 UFC dans les 100µL déposés. Il est préconisé de réaliser des ensemencements en triplicata pour palier à un éventuel envahissement de la surface gélosée. L'étude d'une cinétique de croissance permet d'établir un dénombrement maximal de la flore à 6j d'incubation mais dès 4j 90% des UFC sont mise en évidence.

Les milieux Chapman, PCA, BEA et SS ensemences sont incubés à 37°C pendant 48h, la croissance est présente en 24h mais les pigmentations ne sont détectables qu'à partir de 48h d'incubation.

Les milieux Macckonkey ensemences sont incubés à 37°C et 44°C pour la détection des coliformes totaux et fécaux respectivement.

Une atmosphère anaérobie est nécessaire pour la culture des clostridies, à 37°C pendant 3j.

Tableau 2. A: Le milieu sélective pour l'analyse microbiologique

Milieu	Bactéries	Température	Ensemencement
Chapman	Les staphylocoques	37°C	Boîte\en surface
PCA	Les aérophytes	37°C	Boîte\en surface
TSN	Les <i>Clostridium perfringens</i>	44°C	Tube
SS	Les salmonelles	37°C	Boîte\en surface
Mackonkey	Les coliformes totaux	37°C	Boîte\en surface
Mackonkey	Les coliformes fécaux	45°C	Boîte\en surface

III-Résultat de l'analyse microbiologique

Des analyses microbiologiques ont été effectuées sur les onze échantillons de différents sites du Litani et de ces affluents. Les analyses effectuées sont : coliformes totaux, Mac Conckey45, salmonella et clostridium. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau suivant :

Tableau 3. A : Résultats d'analyse microbiologies des sites

Sites	Coliforme Totaux	Coliforme fécaux	Staphylocoques	Salmonella	Clostridium perfringens
Qasmieh	2700	100	600	1000	0
Abou abdella	600	80	500	60	0
Tair Felsay	1800	60	300	600	0
Kaekaeyat aljisir	600	50	600	7000	0
Khardali	1000	25	450	50	0
Qelia	6000	55	0	4800	0

Dans cette étude, nous avons montré que l'eau de la partie inférieure de la rivière Litani, est contaminée par plusieurs types des bactéries qui sont d'origine humaines. Ces bactéries se trouvent dans des concentrations très élevées qui dépassent énormément les normes internationales de l'eau de baignade. Par conséquent l'eau de cette rivière est interdite à la baignade. C'est spécialement à cause des déchets domestiques, des eaux usées et des activités touristiques dans cette partie inférieure du bassin.

Les origines de pollution diffèrent selon le type d'occupation des sols. Les rejets des eaux usées et le lessivage des sols peuvent être considérés comme les sources principales de la contamination bactériologique de la rivière.

IV-References:

-Chamas S L G, Akl O, Hamdan A, Kaskas R, Abu salman W, Nasr G, Mina L, Kallas M, El-fadel E, Huybrechts N, Alayan J, Karam F, 2001. *State of the environment report*. Beirut: Ministry of Environnement, 283 p.

-Abu-jawdeh G, LARIA S, Bourahla A 2000. *LIBAN : enjeux et politiques d'environnement et de développement durable*. Beyrouth : Éditions du Programme des Nations-Unies pour l'Environnement/Plan Bleu/ Centre d'Activités Régionales, 54p

Annexe 2

Les rapports d'études principales obtenues sur le bassin fluvial de Litani

Tableau4 A: rapport d'études principales obtenues sur le bassin fluvial de Litani

Title	date	Type	Executive	Major topic
<i>Series of hydrological studies</i>	1943	Project & Research	Abd-El-Al	<i>Hydrology</i>
<i>Possibility of using the hydro-power in Lebanon: Application to Litani River</i>	1944	Conference	LCE	<i>Hydro-power</i>
<i>Hydrogeologie de la region Litani-Aouali</i>	1974	Technical Report	LRA, FAO, UNDP	<i>Hydrogeology</i>
<i>The Litani River of Lebanon</i>	1992	Research	H. Amery	<i>Political</i>
<i>Actual irrigation plans of Litani River</i>	1993	Conference	K.Owaydah	<i>Irrigation</i>
<i>The Litani River: Geologic and hydrologic study</i>	1993	Conference	Khair et al.	<i>Hydrogeology</i>
<i>Field report on the pollution of the Litani waters</i>	1994	Technical Report	H. Mansour	<i>Pollution</i>

ANNEXES

<i>Pollution of the Litani River and Qaraoun Lake</i>	1994	Technical Report	Jaafar et al.	<i>Pollution N</i>
<i>Water quality of AL-Qaraoun Lake</i>	1995	Technical Report	Jurdi et al.	<i>Pollution</i>
<i>Preliminary considerations on the pollution of the Litani River</i>	1995	Technical Report	H. Abou-Ziad	<i>Pollution</i>
<i>Water management plan for the Litani River and Qaraoun reservoir</i>	1998	Research	S. Srouer	<i>Management & pollution</i>
<i>Modeling of the Litani River water quality in time and space</i>	1999	Thesis	A. Dandan	<i>Pollution</i>
<i>Environmental Master plan for Litani River and Qaraoun Lake catchment area</i>	2000	Project	MVM konsult AB, MOE	<i>Management & pollution</i>
<i>Water quality monitoring of the Litani river</i>	2001	Article (Leb.Scie.J.)	N. Haddad	<i>Pollution</i>
<i>Evaluation of water quality of the Qaraoun reservoir, Lebanon : suitability for multi-purposes usage</i>	2002	Article (Envi.Monit.Ass)	Jurdi et al.	<i>Pollution</i>
<i>Water Quality Assessment of the Upper Litani River Basin and Lake Qaraoun</i>	2003	Project	DIA, WESS	<i>Pollution</i>
<i>Water quality in the Litani River and the Qaraoun Lake. Forwarded program: Integrated water and coastal resources</i>	2003	Project	Bureau for Asia and Near East	<i>Pollution</i>
<i>Identifying sources of pollution in the Qaraoun Lake</i>	2004	Thesis	Z. Ghoul	<i>Pollution</i>
<i>Litani water quality management</i>	2005	Project	US Aid/AUB	<i>Pollution</i>
<i>Sources and transport mechanism</i>	2007	Article	Shaban and	<i>Pollution</i>

ANNEXES

Annexe 3:

Sources des métaux industrielles et agricoles qui présents dans l'environnement

Tableau 5.A : sources des métaux

Origine	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Alliages et soudures	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Agents de catalyse	As, Sn, Mn
Verre	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Engrais	
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits cosmétiques, dentaires	Sn, Hg
textiles	Cr, Fe, Al

ANNEXES

Annexe 4:

Fiche d'analyses physico-chimiques sur le site

<u>Cours d'eau:</u>	<u>Groupe:</u>
<u>Lieu:</u>	<u>Date:</u>

Vos mesures:

Paramètres	Mesures	Paramètres	Mesures
pH		Température air en °C:	

Température et pH

Classe	1A	1B	2	3	4
Qualité	Excellente	Bonne	Passable	Médiocre	Pollution excessive
Température eau en °C:	inférieur à 20°	de 20° à 22°	de 25° à 25°	de 25° à 30°	supérieure à 30°
pH	de 6,5 à 8,5		inférieure à 6,5 et supérieure à 8,5	inférieur à 5,5 et supérieur à 9,5	

ANNEXES

Annexe 5 : Méthodologies de digestion de sédiment

Sediment samples were digested using microwave digestion techniques as reported by Littlejohn et al (1991) in which 0.5 mg of sample was placed in Teflon vessel with 5 ml HNO_3 (65%), 2 ml HF (40%) and 2 ml H_2O_2 (30%) by using Microwave digestion system (model: MILESTONE mls-1200 mega). An aliquot of the filtration of the samples was taken (about 100 ml). Digestion solutions were measured for total heavy metals using ICP-OES (APHA 1995).

Digestion extracts were used to analyze total metal concentrations by AAS. Blanks containing all the components except sediment were analyzed to determine background interferences. All measurements were performed in triplicate and average values reported.



Photo 1A: Préparation des échantillons, digestion et mesure des sédiments

ANNEXES

Annexe 6:

Préparation des Etalons et Protocoles d'Analyses

Réactifs Utilisées

Les caractéristiques des réactifs employés sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 6 A: Réactifs utilisés.

Type et Réactifs	Produits chimiques	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
Réactif de Nessler	Iodure de potassium	KI	-	BDH
	Dichlorure de mercure	HgCl ₂	-	BDH
	Hydroxyde de sodium	NaOH	-	BDH
-	Chlorure d'ammonium	NH ₄ Cl	-	BDH
Acide	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	-	Fluka
	Acide nitrique	HNO ₃	10%	Fluka
	Acide chlorhydrique	HCl	97%	Fluka
-	Tartrate double de potassium et de sodium	KNa(C ₄ H ₄ O ₆)	-	BDH
Réactif Molybdique	Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	20%	Fluka
	Tartrate double d'antimoine et de potassium	K(SbO)(C ₄ H ₄ O ₆)	-	BDH
	Molybdate d'ammonium	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	-	BDH
	Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	-	BDH
-	Nitrate de potassium	KNO ₃	-	BDH
-	Salicylate de sodium	C ₇ H ₆ O ₃ Na	-	BDH
-	Chloroforme	CHCl ₃	98%	Fluka
-	Tartrate double de sodium et de potassium (sel de seignette)	C ₄ H ₆ O ₆ NaK	-	BDH
-	Acide chlorhydrique	HCl	5%	Fluka
Réactif A	Sulfanilamide	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂ S	-	
	Acide Chlorhydrique	HCl	10%	Fluka

ANNEXES

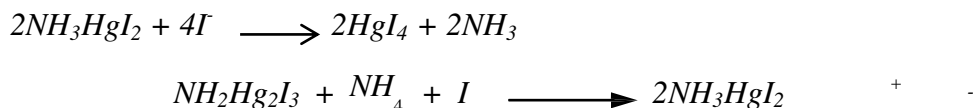
Réactif B	N-naphtyléthylénediamine	C ₁₂ H ₁₄ N ₂	-	BDH
-	Nitrite de sodium	KNO ₂	-	BDH
Acétate d'ammonium	Acide acétique	CH ₃ COOH	1N	Fluka
	Hydroxyde d'ammonium	NH ₄ OH	-	BDH

II.3.a- Préparation de l'étalon pour l'analyse de l'eau

Pour calculer la concentration de n'importe quel élément dans l'échantillon de l'eau, il faut préparer des solutions d'étalons (Solutions standard, annexe i) de concentrations connues. Le but de ces solutions d'étalons est de déterminer la variation de l'absorbance en fonction de la concentration connue en déterminant l'équation de la droite $A = f(C)$ et afin de déterminer graphiquement la concentration de l'échantillon. Alors, on fait les mesures sur au moins trois solutions étalons.

II.3.b- Protocole d'analyse de l'Ammonium

La préparation des solutions d'étalons se fait par un Réactif de Nessler. Ce réactif (iodo-mercure de potassium alcalin) en présence d'ions ammonium est décomposé avec formation d'iodure de dimercuriammonium qui permet le dosage spectrophotométrie des ions ammonium :



L'analyse de l'ammonium s'effectue dans plusieurs étapes :

- Allumer le spectrophotomètre d'absorption et régler sur la longueur d'onde correspondant.
- Préparation la solution d'ammonium à 10 mg/l et la solution de tartrate double de sodium et de potassium et le réactif de Nessler.
- Préparation les solutions d'étalons (tableau3).
- Préparation les échantillons en mettant 10ml de chacune avec 2 ml de la solution de tartrate et 2 ml du réactif de Nessler.

ANNEXES

- On ferme les solutions par un papier parafilm et on les agite bien pour homogénéiser et donne la couleur jaune.
- On laisse reposer les solutions standards et les échantillons pendant 10 min et après on fait la mesure sur le spectrophotomètre.
- On trace les droites des étalons A : $f(C)$ pour donner graphiquement la valeur de la concentration en ammonium dans l'échantillon.

Tableau 7 A: Préparation d'étalon de dosage de l'Ammonium.

Numéros des fioles	T	1	2	3	4	5
Volume ajouté (ml) d'ammonium à 10mg/l	0	1	2	5	10	15
Eau permutée (ml)	50	49	48	45	40	35
Solution de tartrate (ml)	2	2	2	2	2	2
Réactif de Nessler (ml)	2	2	2	2	2	2
Concentration de l'ammonium dans la solution (mg/l)	0	0,2	0,4	1	2	3
Absorbance d'étalon 1	0	0,042	0,099	0,275	0,520	0,866
Absorbance d'étalon 2	0	0,008	0,007	0,150	0,288	0,474
Absorbance d'étalon 3	0	0,080	0,169	0,375	0,624	1,025

ANNEXES

II.3.c- Protocole d'analyse de Nitrate

Dans l'analyse de nitrate on doit préparer les solutions d'étalons, une série de 6 tubes à essais résistant à la chaleur, on prépare les différentes solutions d'étalons suivantes :

Tableau 8 A: Préparation d'étalon de dosage de Nitrate.

Numéros des flacons	T	1	2	3	4	5
V ajouté (ml) de KNO_3 à 50mg/l	0	2	3	4	5	6
Eau distillée (ml)	10	8	7	6	5	4
Concentration en ions nitrates (mg/l)	0	10	15	20	25	30
Absorbance d'étalon 1	0	0,034	0,039	0,068	0,092	0,100
Absorbance d'étalon 2	0	0,035	0,049	0,072	0,091	0,133
Absorbance d'étalon 3	0	0,031	0,047	0,075	0,085	0,140

- On ajoute 1mL de salicylate de sodium dans chacun de tube.
- On fait évaporer chaque tube à essai à sec au bain-marie.
- On laisse refroidir les différents échantillons, puis on rajoute au résidu 2mL d'acide sulfurique concentré en prenant soin de l'humecter complètement.
- Après avoir attendu pendant 10minutes, on ajoute respectivement 15mL d'eau distillée et 15mL de la solution contenant de l'hydroxyde et de tartrate double de sodium et de potassium qui donne la couleur jaune.
- Finalement, on mesure l'absorbance sur le spectrophotomètre d'absorption et on trace les droites d'étalons, on peut déterminer graphiquement la valeur de la concentration de l'échantillon.
- Le même protocole pour le dosage des échantillons, mais on remplace la solution stock et l'eau distillée par 10ml de l'échantillon.

ANNEXES

II.3.d- Protocole d'analyse de Nitrite

Dans l'analyse de nitrite, on effectue les étapes suivantes :

On ajoute dans 5 tubes à essais une solution de nitrite et de l'eau distillée où le volume

- total est 5ml et 5ml de l'échantillon dans les 8 tubes.
- Ensuite, on ajoute 0.1ml du réactif A et 0.1ml du réactif B dans les 13 tubes.
- On ferme les tubes par un para film et on les agite bien pour homogénéiser et donne la couleur violette et on commence la mesure.
- On trace la droite A : $f(C)$ et on peut déterminer graphiquement la valeur de la concentration de nitrite dans l'échantillon.

Note : Le réactif A (Sulfanilamide) en milieu acide réagit avec l'ion nitrite pour former le sel de diazonium, ce sel réagit en milieu acide avec le N- naphthyléthylènediamine pour former un composé final de couleur rose qui permet de doser par colorimétrie.

Tableau 9. A: Préparation de l'étalon de dosage de Nitrite.

Numéro du tube	Blank	1	2	3	4	5
V de nitrite ajouté (ml)	0	0,5	1	1,5	2,5	3
V de l'eau distillée ajouté (ml)	5	4,5	4	3,5	2,5	2
Réactif A(ml)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Réactif B(ml)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Concentration de Nitrite (mg/l)	0	0,33	0,66	0,99	1,65	1,98
Absorbance d'étalon 1	0	0,337	0,722	1,086	1,731	1,925
Absorbance d'étalon 2	0	0,392	0,771	1,172	1,752	1,980
Absorbance d'étalon 3	0	0,094	0,1076	0,125	0,1589	0,1795

ANNEXES

II.3.e- Protocole d'analyse de Phosphate

Dans l'analyse de phosphate, on effectue les étapes suivantes :

- On prépare les solutions étalons (tableau 6) et pour les échantillons, on ajoute 0,5ml de l'acide ascorbique et 2ml du réactif molybdique sur 10ml de celles-ci.
- On commence la mesure de l'absorbance et on peut déterminer graphiquement la concentration de phosphate dans l'échantillon d'après les droites étalons.

Tableau 10 A: Préparation de l'étalon de dosage de Phosphate.

Volume de stock de phosphate à 2mg/l	0	2,5	5	7,5	10
Volume de l'eau distillée ajouté (ml)	10	7,5	5	2,5	0
Volume de l'acide ascorbique ajouté (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
V(ml) du réactif molybdique	2	2	2	2	2
Concentration en phosphate (mg/l)	0	0,5	1	1,5	2
Absorbance d'étalon 1	0	0,057	0,098	0,168	0,199
Absorbance d'étalon 2	0	0,025	0,053	0,089	0,104
Absorbance d'étalon 3	0	0,122	0,1684	0,221	0,268

ANNEXES

II.3.f- Protocole d'analyse de Potassium

Dans l'analyse de potassium, on effectue les étapes suivantes :

- On prépare les solutions étalons (tableau 7).
- Régler le photomètre de flamme sur zéro en utilisant le blanc.
- On commence la mesure de l'absorbance.
- On trace les droites $A : f(C)$ pour déterminer graphiquement la concentration de potassium dans l'échantillon.

Note : l'analyse de potassium dans l'échantillon s'effectue en prélevant 10 ml et mesurer directement sur le photomètre de flamme.

Tableau 11. A: Préparation de l'étalon de dosage de Potassium.

Numéros des fioles	T	1	2	3	4	5
V(ml) de la solution en potassium (1000mg/l)	0	2	4	6	8	10
Volume d'eau distillée ajouté (ml)	100	98	96	94	92	90
Concentration de potassium (mg/l)	0	20	40	60	80	100
Absorbance d'étalon 1	0	0,236	0,405	0,538	0,620	0,800
Absorbance d'étalon 2	0	0,236	0,445	0,508	0,622	0,735
Absorbance d'étalon 3	0	0,269	0,375	0,528	0,612	0,701

II.3.g- Protocole d'analyse des Métaux lourds

Dans l'analyse des métaux lourds, on effectue les étapes suivantes :

- On prépare les solutions d'étalons (solution d'étalon + 0.2 ml acide nitrique concentré) et le blanc (volume d'eau déminéralisée + 2% de l'acide nitrique concentré).
- Régler la pression de l'acétylène (>10 KPa), et commencer la mesure de l'absorbance tout en mettant la lampe correspondante de chaque élément.
- On trace les droites $A : f(C)$ afin de déterminer graphiquement la valeur de la concentration dans l'échantillon.

Annexe 7

Detection and identification of *Legionella pneumophila* in the lower Litani basin during summer season

Abstract:

Legionella are Gram-negative bacteria, which are able to reproduce at temperatures between 25 and 43 °C and survive in temperatures of up to 55 and 60 °C. Some species of Legionella are recognized as opportunistic potential human pathogens, such as Legionella pneumophila, which causes legionnaires disease. Indeed, outbreaks of legionellosis are frequently reported in areas in which the organism has been spread via aerosols from contaminated institutional water systems. Contamination in hot tubs, spas and public baths are also possible. As a result, in this study, we investigated the distribution of Legionella at six sites areas (river and effluents) throughout lower litani basin, Legionella were detected in all six areas during summer season, as well as in Qasmieh ,kaekaeyat aljizr, and a sping Qasmieh ,Abou abdella, spring hujair and jarmak which are an effluents for the litani lower basin. of Legionella identified in the samples using inoculated in charcoal-yeast extract (BCYE) agar and then incubated for 5 days at 37 °C. On BCYE, Legionella have a characteristic “cut glass” appearance: grey-white, glistening, convex and 3-4 mm in diameter. Then, Legionella Rapid Latex test is used to identify the predominant Legionella spieces grown on BCYE plate. Legionella colonies are isolated from the plate and mixed with latex reagents. An Agglutination reaction allows the separate identification of L. pneumophila Serogroup 1 and serogroup 2-15. were L. pneumophila, unidentified Legionella spp serotype 1 and serotype 2-15 were found in water with temperatures ranging from 20°C to 23°C. The optimal pH appeared to range from 7 to 7.4, Taken together, the results of this survey confirmed the ubiquity of Legionella (serotype 1 and 2-15) in lower litani basin 1 areas. Therefore, a long-term investigation of the health of workers at river and swimming persons in this area and the occurrence of Legionella in LLRB .

Key word: LLRB, Ligionnella ,pneumophilia

ANNEXES

I-Introduction

Lebanon is a mountainous country with two mountain chains: the Lebanon and the anti-Lebanon ranges running along a north-south axis, with the Bekaa rift valley in between the topography is rugged with elevations of up to 3000m. higher humidity and rainfall over the mount Lebanon concentrates water resources on the western side of Bekaa valley.

Lebanon has 16 permanent flow rivers of which 14 are coastal. only 3 rivers flow inland :the Assi river located in northern Bekaa flow north into Syria ,the hasbani river, flows south through palestine and the litani River, Lebanon's longest river (160 km),flow south in the Bekaa valley then deviates westward inside the southern valleys ending along the south Lebanon coast at Qasmieh. the artificial lake with a storage capacity of 220 million m³ ,is on the Litani River.the presence of fecal bacteria in the rivers has been the subject of several studies.

These water resources are used for various purposes: domestic water, agriculture, irrigation, small scale industry, tourism. However, anthropogenic stress and anarchic occupation of soils in watersheds have had on adverse affect on the water quality.

Legionella species are relatively common causes of pneumonia (Fields et al., 2002) (Leoni et al., 2001). *Legionella pneumophila* is the most common pathogenic species, with 15 serogroups described. *L. pneumophila* serogroup 1 accounts for most culture-confirmed cases of legionellosis; non-serogroup 1 *L.pneumophila* causes only 7% of legionellosis cases (Yu et al., 2002).

All *Legionella* species appear as small rods, faintly staining gram-negative. They are unencapsulated, nonsporeforming, with physical dimensions from 0.3 to 0.9 μ m in width and from 2 to 20 μ m in length (Winn 1988). Most exhibit motility through one or more polar or lateral flagella. These bacteria are aerobic, microaerophilic, and have a respirative metabolism that is non-fermentative and is based on the catabolism of amino acids for energy and carbon sources, specially threonine and serine (Brenner et al., 1984). *Legionella* have a special requirement for cysteine and iron.

ANNEXES

Legionella are ubiquitous in natural and artificial aquatic environments, such as rivers, ponds and lakes, and swimming pools, cooling towers and water distribution systems. They are able to reproduce at temperatures between 25 and 43⁰C and survive in temperatures of up to 55-60⁰C. *Legionella* can be founded free in water phase, embedded in biofilm or intracellular in amoebae (Van Der Kooij at al., 2005, Swanson and Hummer 2000).

Human infection with *Legionella* occurs through inhalation of contaminated aerosols. The symptoms of infections are diverse, from mild febril illness called Pontiac fever to rapid and potential fatal pneumonia (Legionnaire's disease) (Bartram at al., 2007). Not everyone exposed to the bacteria develops symptoms. The attack rate for Pontiac fever is much higher than for the development of Legionnaire's disease (Bartram at al., 2007).

2. Materials and methods

2.1. Study location and sample collection

On july 2012, a total of 10 water samples in borosilicate glass bottles (7 liter) for legionella analysis. The temperature, pH, electrical conductivity and Total dissolve solid were estimated at sampling sites: Qasmieh river, Spring Qasmieh , Abouabdellah river, Spring Abouabdellah, Tairflsay, Spring Houjair, Kaekaeyet eljisir, Spring kaekaeyit eljisir, Jarmaq, khardali.

2.2 .Legionella detection procedure

To determine if *Legionella* were present in the spring water samples, 10 mL of water were concentrated by centrifugation at 12,000 x g for 10 min. after discarding the top solution, the concentrated debris is inoculated in charcoal-yeast extract (BCYE) agar and then incubated for 5 days at 37 ⁰C. On BCYE, *Legionella* have a characteristic "cut glass" appearance: grey-white, glistening, convex and 3-4 mm in diameter. Then, *Legionella* Rapid Latex test is used to identify the predominant *Legionella* species grown on BCYE plate. *Legionella* colonies are isolated from the plate and mixed with latex reagents. An Agglutination reaction allows the separate identification of *L. pneumophila* Serogroup 1 and serogroup 2-15.

ANNEXES

3-Results and Discussion

The present study covers a total of 10 samples taken from different sites in lower basin Litani.

Table 12.A: Results of 10 samples

Sites	Serotype	CFU/ml	temperature	pH	TDS	EC
Qasmieh	Serogroup 1 and serogroup 2-15	140	20	7.2	301	605
Spring Qasmieh	Serogroup 2-15	30	22.8	7.08	911	1811
Abouabdella	Not detected		22.8	7	257	510
Spring Abouabdella	Not detected		22.9	7	278	505
Tairflsay	Serogroup 1 and serogroup 2-15	250	25.4	7.2	158	316
Spring Houjair	Serogroup 1 and serogroup 2-15	102	21.4	7.15	265	530
Kaekaeyit eljisir	Serogroup 1	197	25.4	7.1	154	320
Spring kaekaeyit eljisir	Not detected		21.1	7.4	250	495
Spring Jarmaq	Serogroup 1	>100 000	24.7	7.07	213	425
Khardali	Serogroup 1	15	22.6	7.1	153	318

L. pneumophila serogroup 1 appears to be responsible for the majority of legionellosis cases. In the present study, legionella serogroup 1 was detected in sites 5, 6 and 7, legionella serogroup 2-15 was detected in 1', both legionella serogroup 1 and 2-15 was detected in sites 1,3 and 4. High level of Legionella can be explained by the stagnation of the river, which enhances the formation of biofilm

L. pneumophila serogroup 1 appears to be responsible for the majority of legionellosis cases. In the present study, legionella serogroup 1 was detected in sites 5, 6 and 7, legionella serogroup 2-15 was detected in 1', both legionella serogroup 1 and 2-15 was detected in sites 1,3 and 4. High

ANNEXES

level of Legionella can be explained by the stagnation of the river, which enhances the formation of biofilm.

1-Qasmieh



Plate ID: leg 1
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 12/10/2012
Captured by: admin

Result: legionella +

2-Nappe Qasmieh

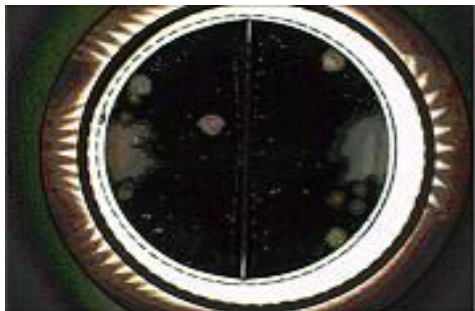


Plate ID: leg 1'
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:21:44 PM
Captured by: admin

Result: legionella + : L2-15

ANNEXES

3-Abouabdellah

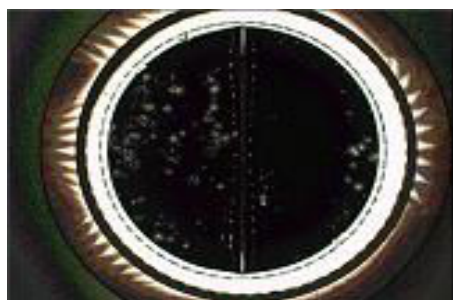


Plate ID: leg 2
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:22:28 PM
Captured by: admin

Result: legionella –

4-Nappe Abou Abdellah



Plate ID: leg 2'
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:23:00 PM
Captured by: admin

Result: legionella –

5-Tair flsay



Plate ID: leg 3
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:27:31 PM
Captured by: admin

Result: legionella +

6-Alhoujair



Plate ID: leg 4
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:28:31 PM
Captured by: admin

ANNEXES

Result: legionella +

7-Kaekaeyat aljistr

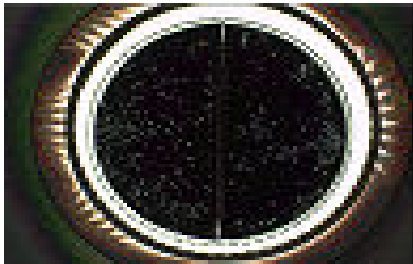


Plate ID: leg8
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:29:46 PM
Captured by: admin

Result: legionella (+): L1

8-Spring kaekaeyat aljistr

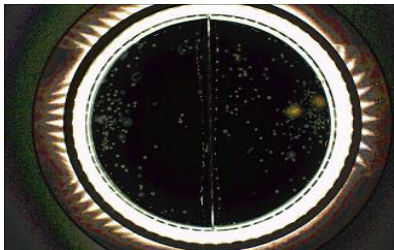


Plate ID: leg 5'
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:30:33 PM
Captured by: admin

Result: legionella –

9-jarmak

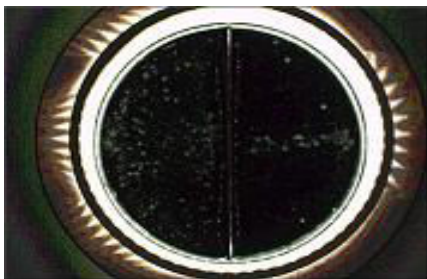


Plate ID: leg 6
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:32:00 PM
Captured by: admin

Result: legionella + : L1

10- khardali

ANNEXES

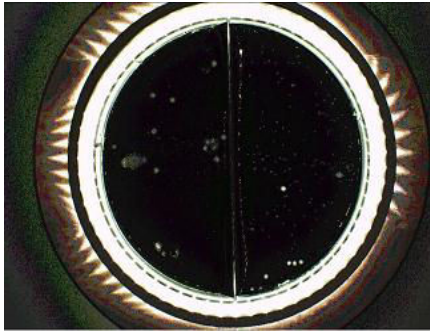


Plate ID: leg 7
Plate Size: 90mm
Dilution: 1
Comment:
Capture time: 10/12/2012 3:33:44 PM
Captured by: admin

Result: legionella –

4-References

- Leoni, E., Legnani, P.P., Bucci Sabattini, M.A., Righi, F., 2001. Prevalence of *Legionella* spp. in swimming pool environment. *Water Res.* 35 (15), 3749e3753.
- Fields BS, Benson RF, Besser RE, 2002. *Legionella* and legionnaire's disease: 25 years of investigation. *Clin Microbiol Rev.*; 15: 506-26.
- Yu VL, Plouffe JF, Castellani Pastoris M, Stout JE, Schousboe M, Widmer A, 2002. Distribution of *Legionella* species and serogroups isolated by culture in patients with sporadic community-acquired legionellosis ; an international collaborative survey. *J Infect Dis*;186:127-8.
- Winn WC Jr, 1988. Legionnaires disease: historical perspective. *Clin Microbiol Rev.* 1(1):60-81
- Brenner DJ, Feeley JC, Weaver RE, 1984. Family VIII legionellaceae. In *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Krieg NR, Holt JG (Eds). Williams and Wilkins, Baltimore. MD. (1):279.
- Swanson M.S. and B.K. hammer. 2000. *Legionella pneumophila*: a fateful journey from amoebae to macrophages. *ANNU Rev, Microbiol.* 54: 567-613.
- Van der Kooij. D., H. R. Veenendaal, and W. J. Scheffer, 2005. Biofilm formation and multiplication of *Legionella* in a model warm system with pipes of copper, stainless steel, and cross-linked polyethylene. *Water Res.* 39:2789-2798.
- Bartram J., Chartier, JV. Lee, K., Pond, S. Surman-Lee, 2007. In: *Legionella and the prevention of legionellosis*. WHO (world health organization). WHO Library Cataloguing –in- Publication Data Geneva Switzerland ISBN 92 4 156297 pp 1-23

ANNEXES

Annexe 8 Résultats brutes

Tableau 13.A-Resultat DRX

SITE	Quartz SiO ₂	calciteCaCo ₃	Koolonite Al ₂ S ₂ O ₄ (OH) ₄	Dolomite CaMg(co ₃) ₂	clenolhlone	crystalbite	geothite	kyanite
12 -kaekayat eljisr july	14,70%	1.4%	0.49%					
13- KRDALY July	22.93%	2.18%	0.76%					
16- Abou abdella july	27.87%	12.77%	1.65%	1.58%				
19- Qelia july	21.31%	38.96%	3.65%	8.41%				
18- kaekaeyat eljisr (fevrier)	21.76%	1.32	0.65%					
22-Abou abdella (may)	58.96%	6.77%	0.96%	1.47	1.66%			
14- Tair flsay (july)	21.57%	1.74%	0.77%					
21- Qasmieh may	24.82%	11.37%	4.19%	1.41%	0.67%			
Kardali (may) 20	33.91%	35.88%	5.11%			4.61%	4.61%	
17- qelia (july)	36.82%	16.87%	2.60%	2.09%				1.38%
15- Qasmieh july	28.31%	20.75%	2.68%	2.57%			2.87%	

15= Anorthoclase: 1.91%- hematite 1.42%-pyriite 1.92%

ANNEXES

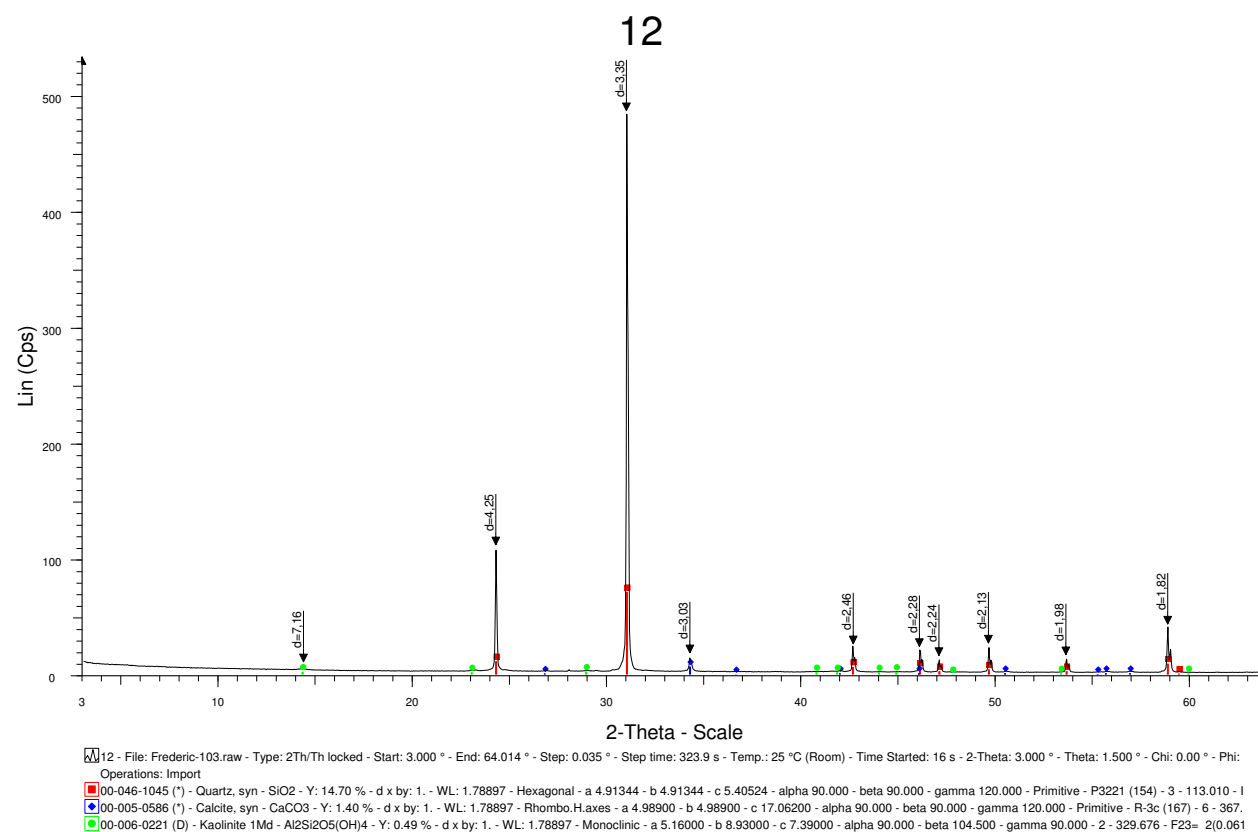


Figure 2 A: result kardali taken in July

ANNEXES

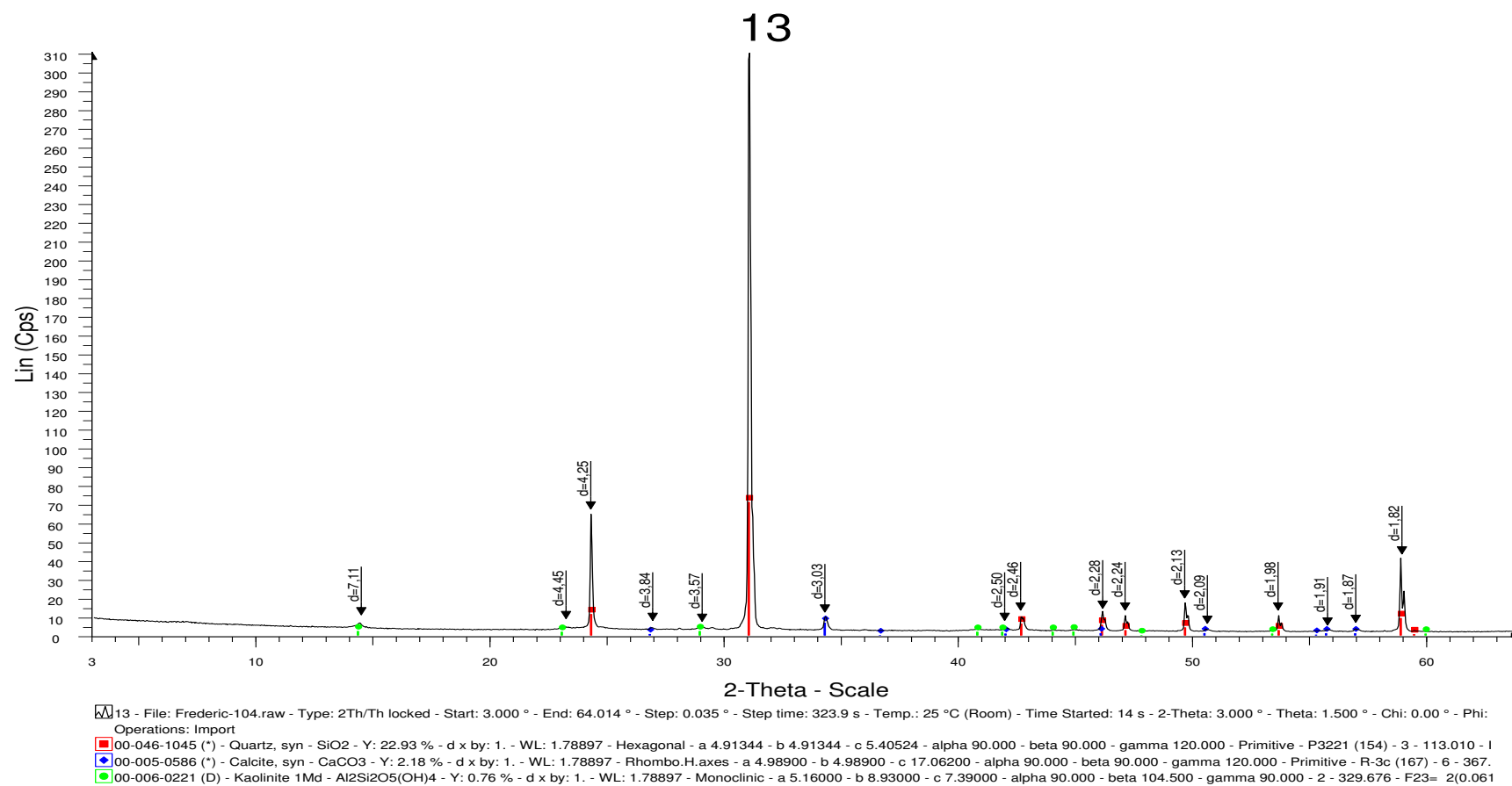


Figure 3 A: Abou abdellah taken in July

ANNEXES

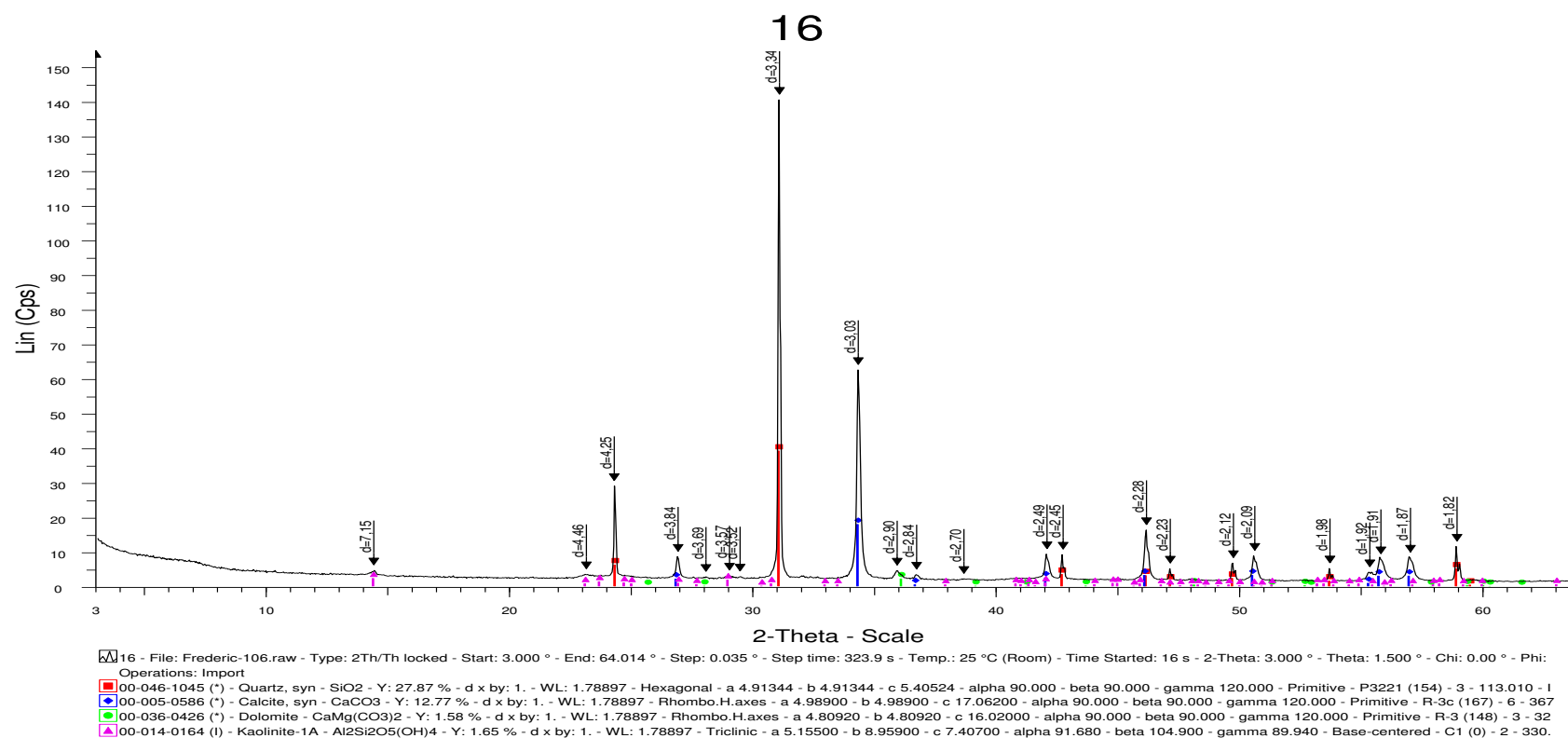


Figure 4 A: kaekaeyat aljisr taken in february

ANNEXES

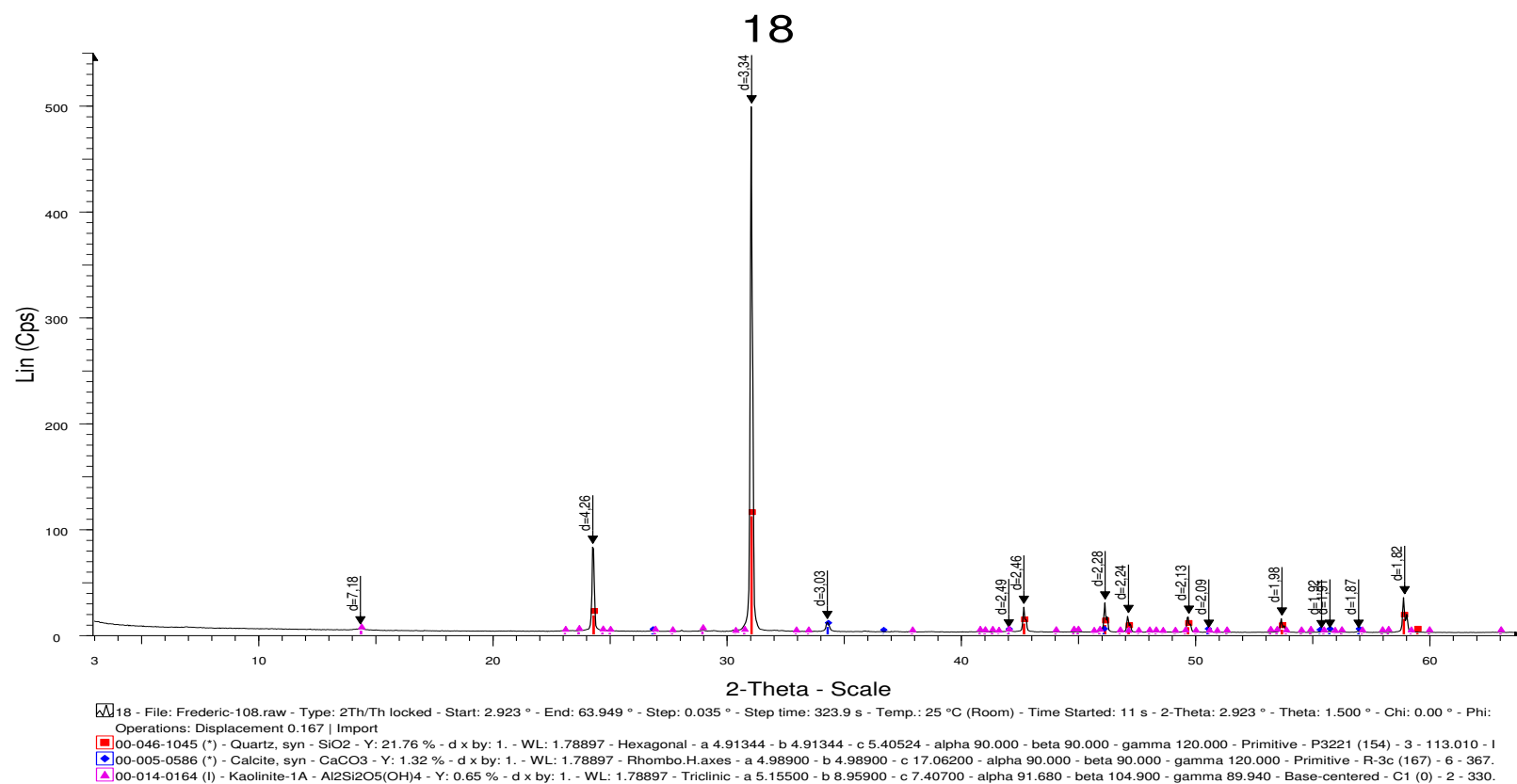


Figure 5 A: Qelia taken in may

ANNEXES

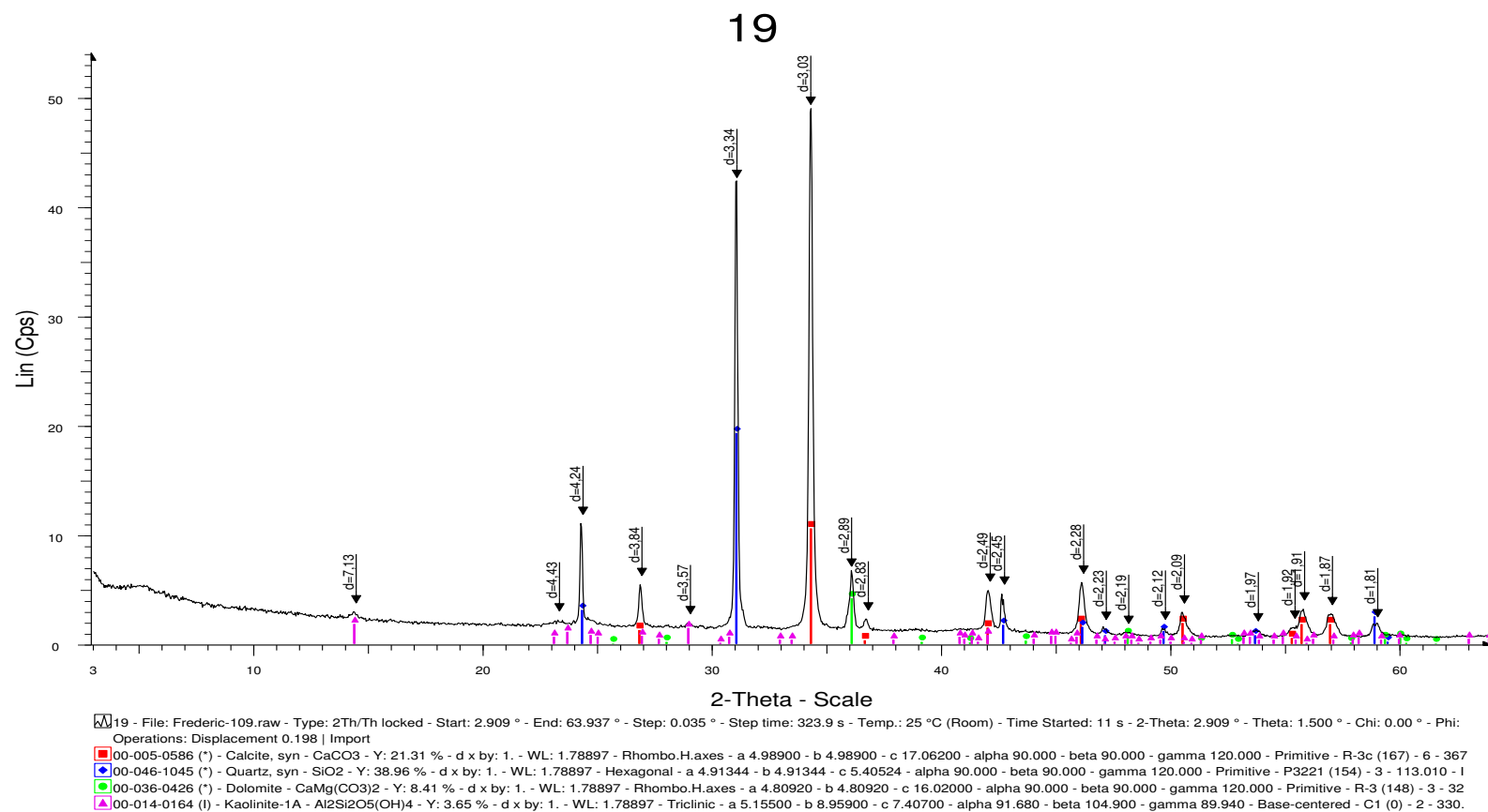


Figure 6 A: Abou abdellah taken in may

ANNEXES

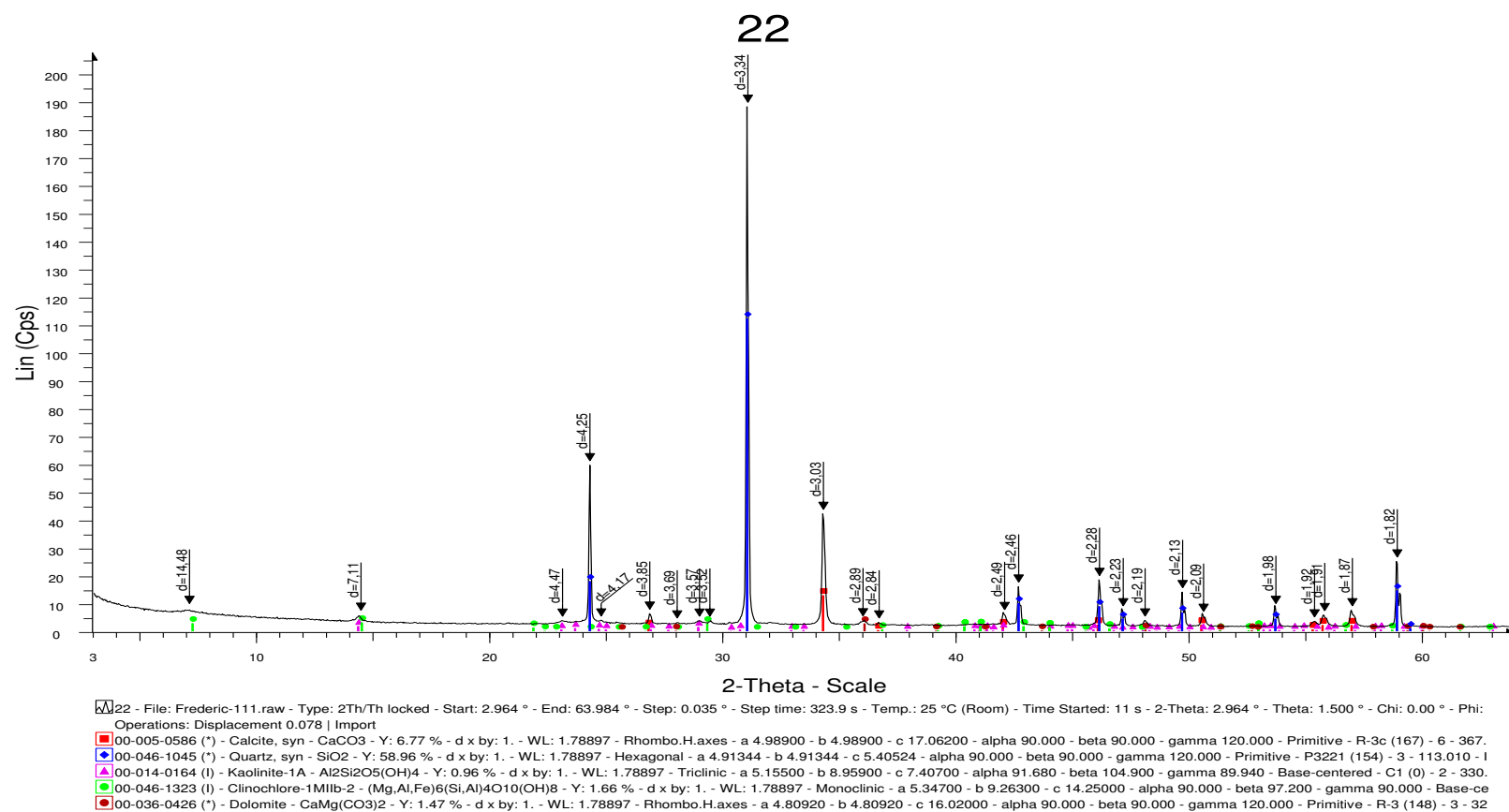


Figure 7A: Tair flsly taken in July

ANNEXES

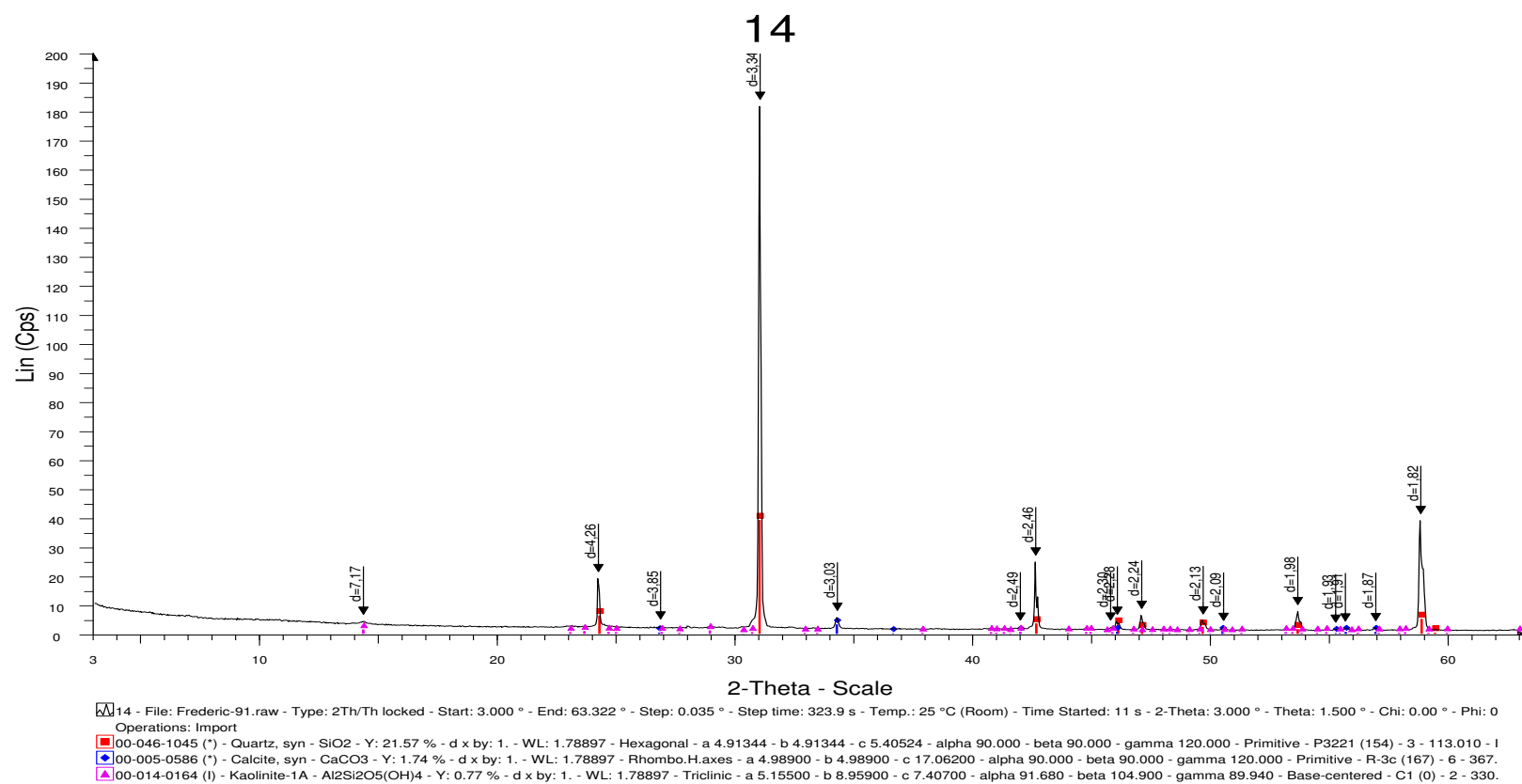


Figure 8 A: Qasmieh taken in may

ANNEXES

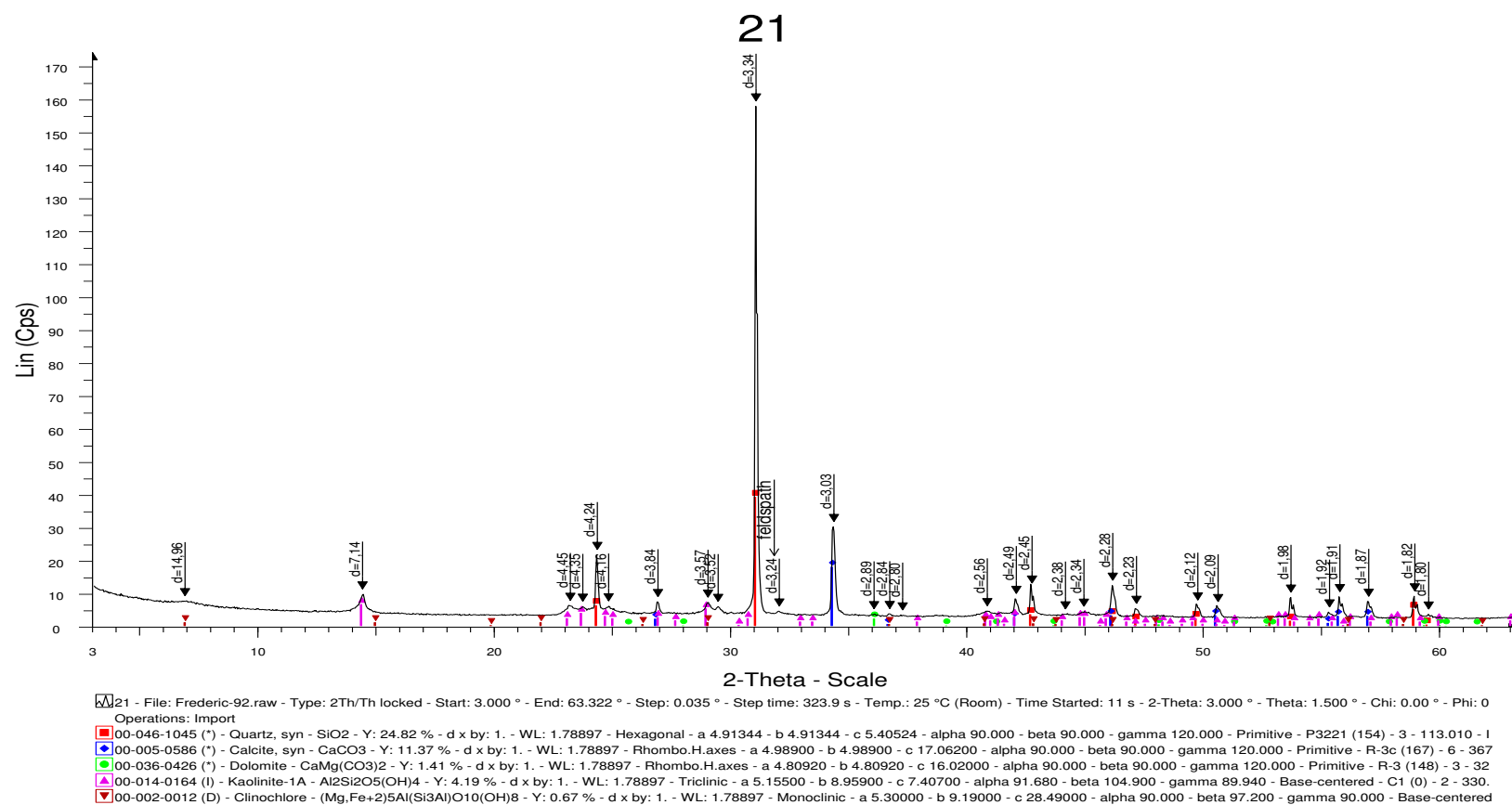


Figure 9 A: Kardali taken in may

ANNEXES

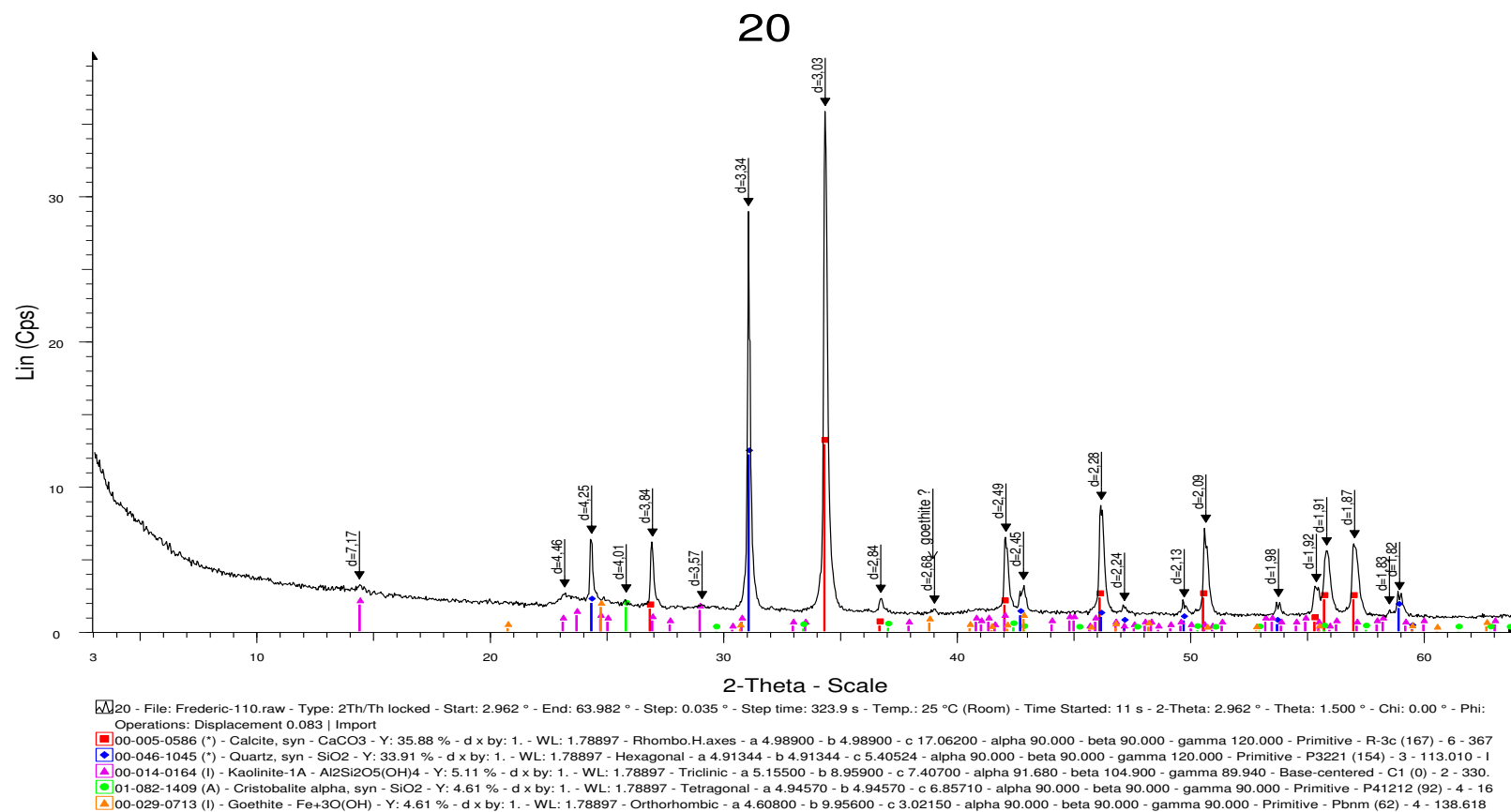


Figure 10 A: Qelia taken in July

ANNEXES

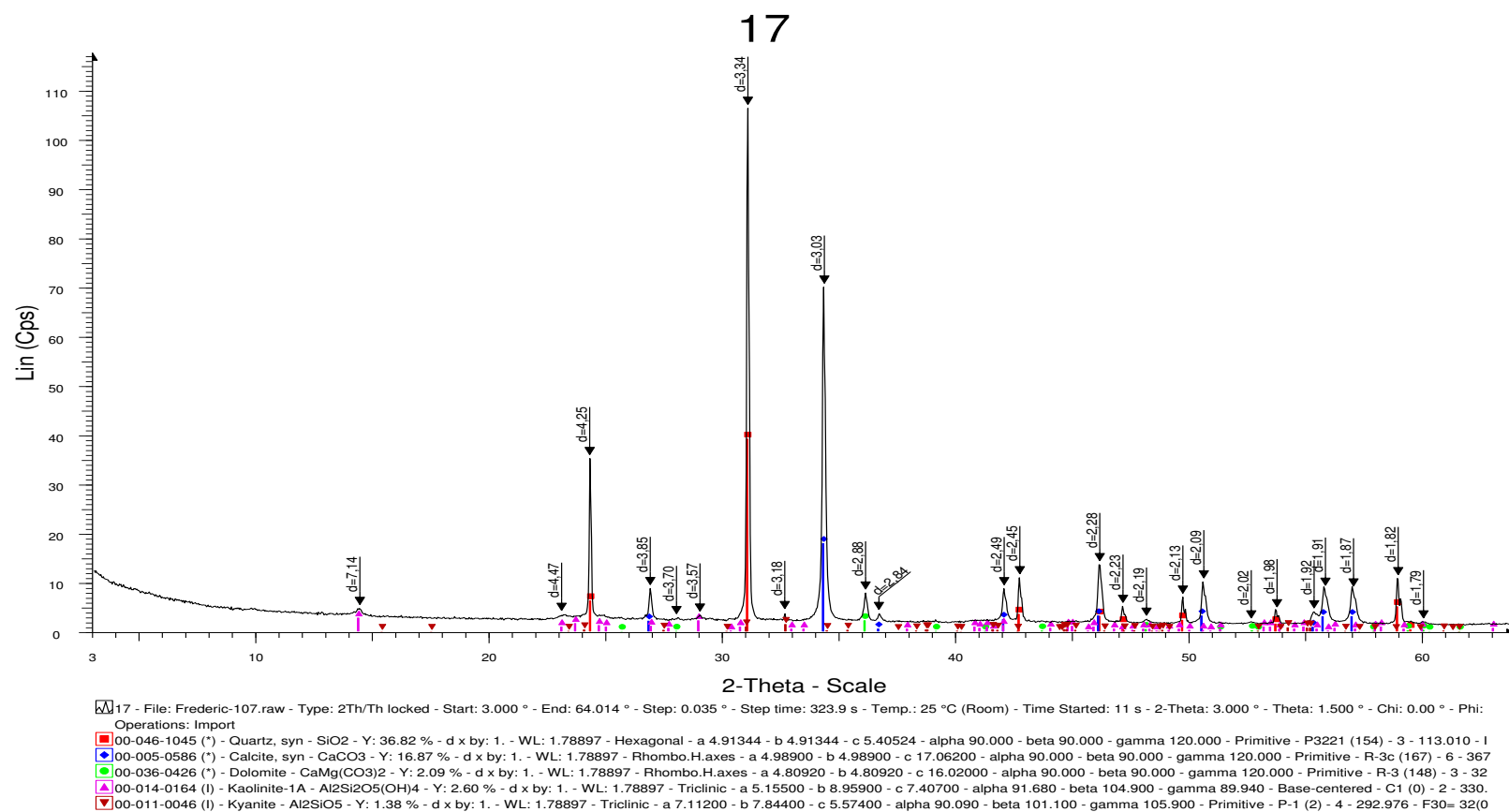


Figure 11 A: Qasmieh taken in july

ANNEXES

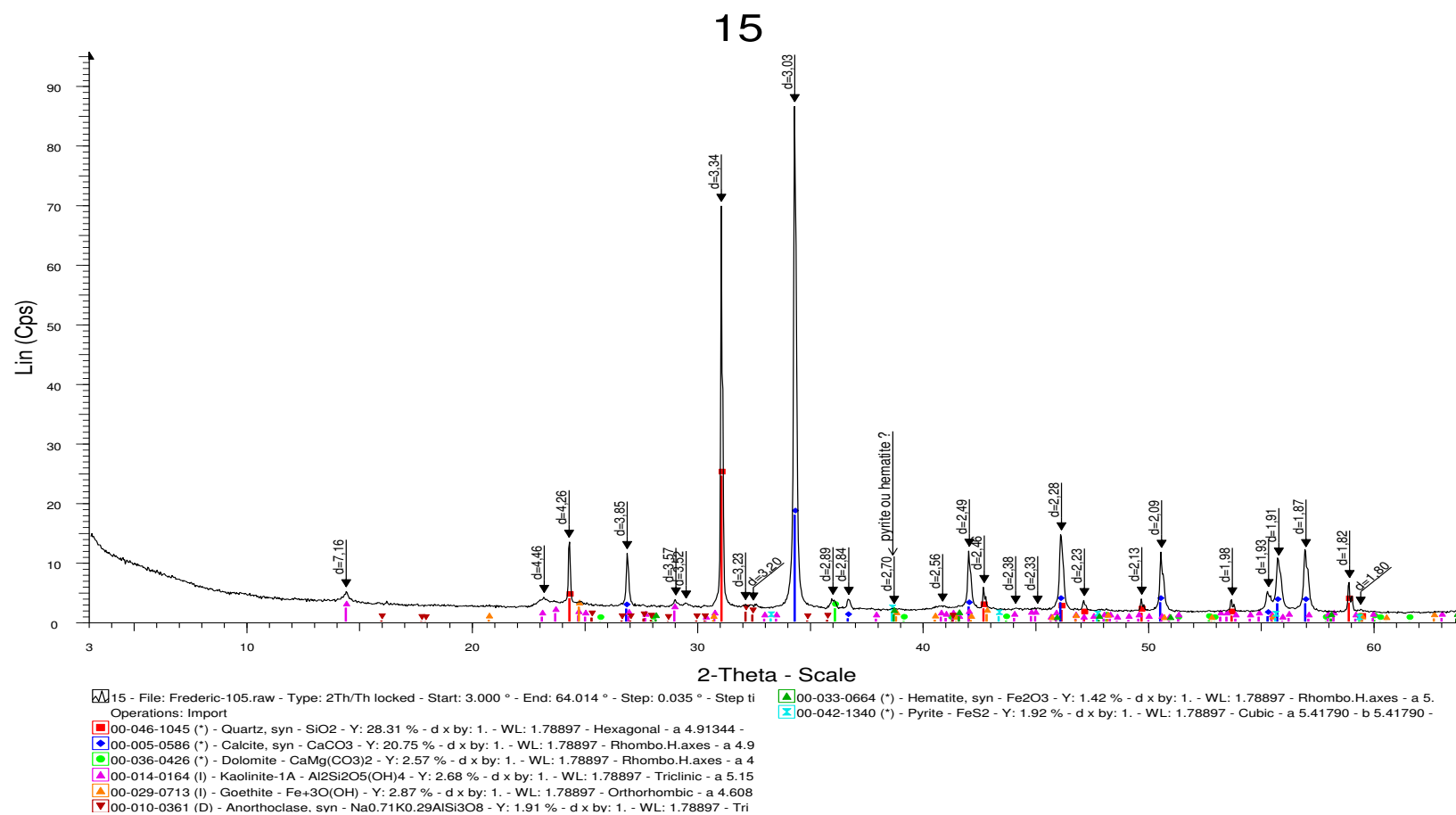
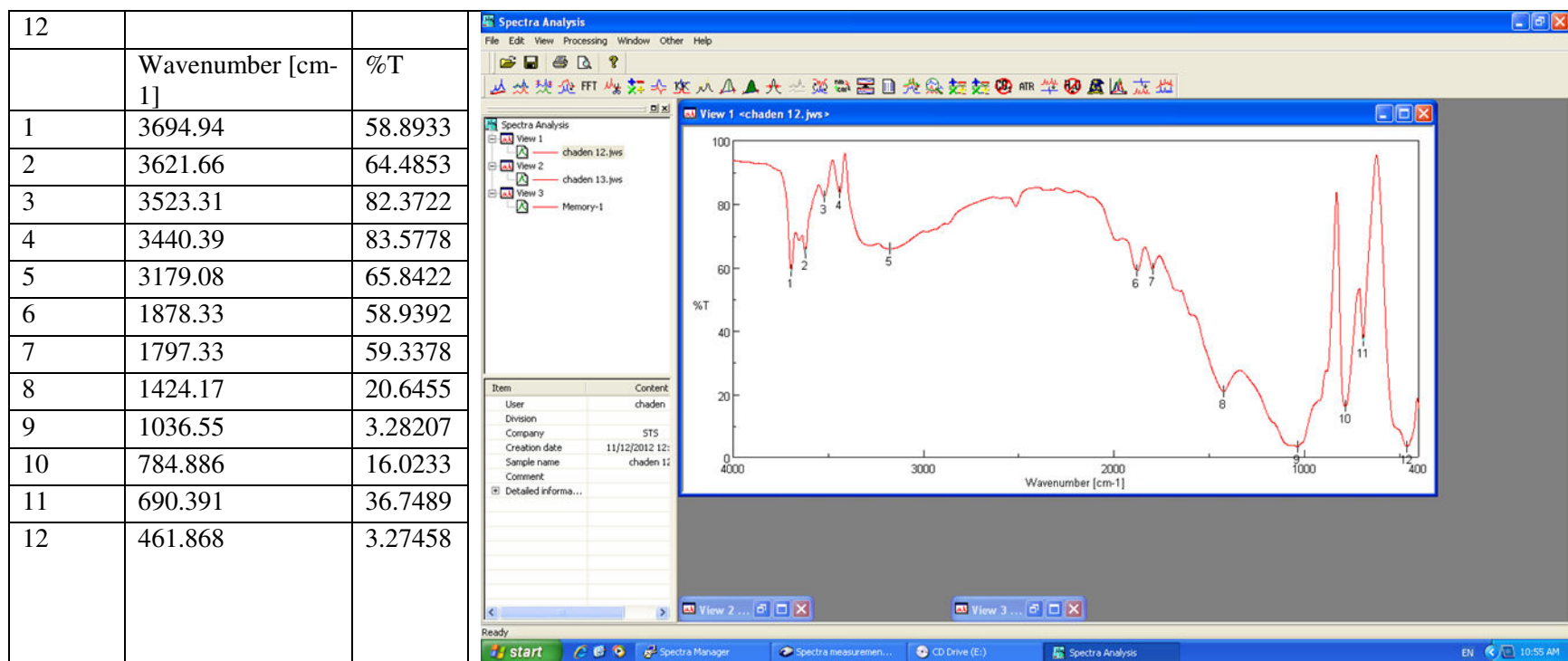


Figure 12 A: Qelia taken in july

ANNEXES

2- Résultats infrarouge

Tableau 14. A: Résultat de kaekayat eljisir july



ANNEXES

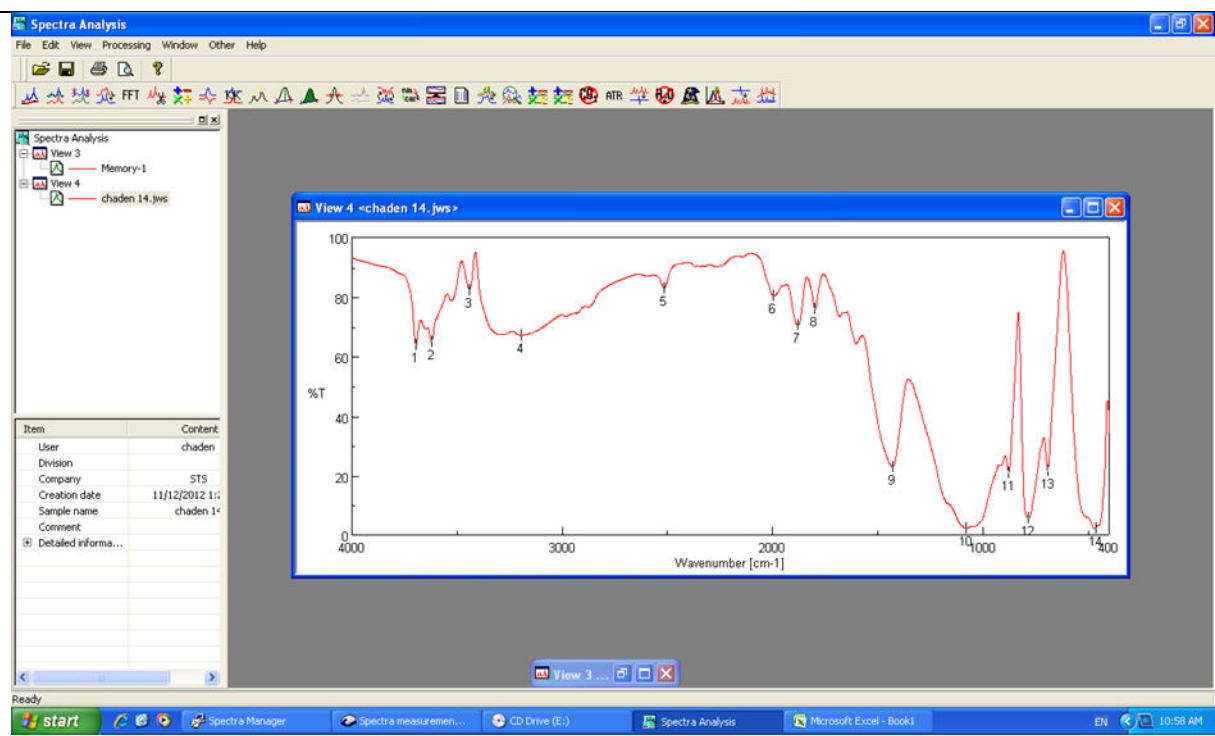
Tableau 15. A: Résultat de kardali July

13		
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3695.91	56.8067
2	3622.63	62.3359
3	3522.34	82.0235
4	3440.39	83.1129
5	3309.25	69.323
6	1880.26	85.4837
7	1424.17	53.8754
8	1033.66	8.82635
9	916.022	32.6222
10	784.886	41.5274
11	691.355	53.836
12	533.221	24.2594
13	465.725	17.4894

ANNEXES

Tableau 16 A: Résultat de Tair flsay July

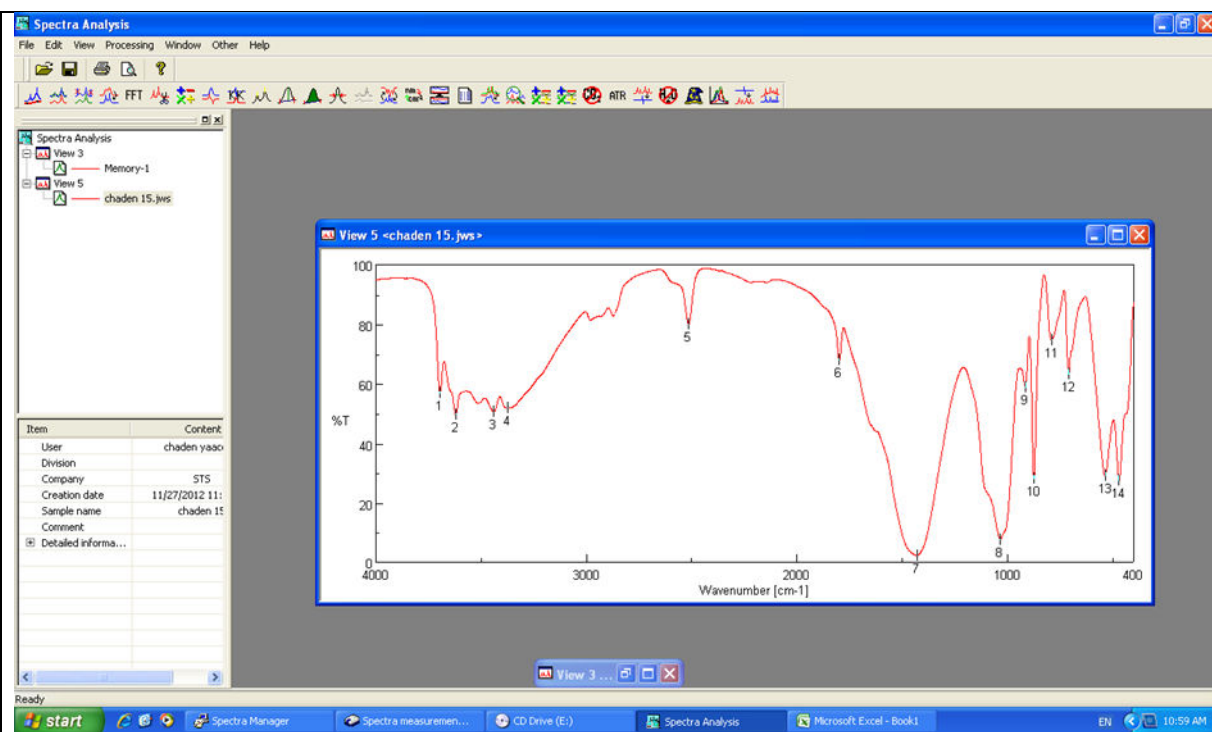
14		
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3694.94	63.8579
2	3621.66	64.9848
3	3440.39	82.3271
4	3194.51	67.1939
5	2515.69	82.8989
6	1995.96	80.2951
7	1880.26	70.5135
8	1798.3	75.991
9	1428.99	22.875
10	1081.87	2.24506
11	877.452	20.9687
12	782.958	5.80709
13	691.355	21.4835
14	463.796	2.15539



ANNEXES

Tableau 17. A: Résultat de Qasmieh July

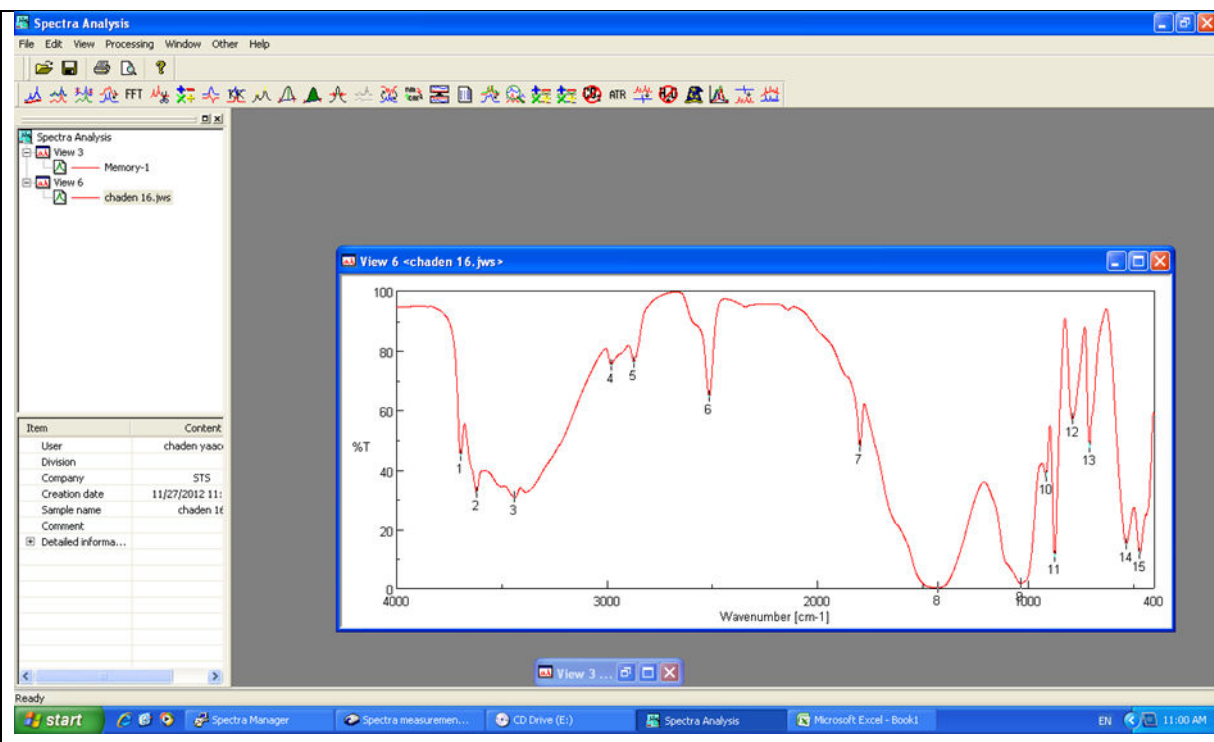
15		
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3695.91	56.8901
2	3620.7	49.6966
3	3440.39	50.6031
4	3373.85	51.7684
5	2514.72	79.9721
6	1799.26	68.0072
7	1429.96	2.28507
8	1033.66	7.72691
9	916.022	59.0038
10	873.596	28.2107
11	790.671	74.7033
12	707.747	63.4255
13	536.114	29.159
14	469.582	27.542



ANNEXES

Tableau 18. A: Résultat d'Abou Abdellah July

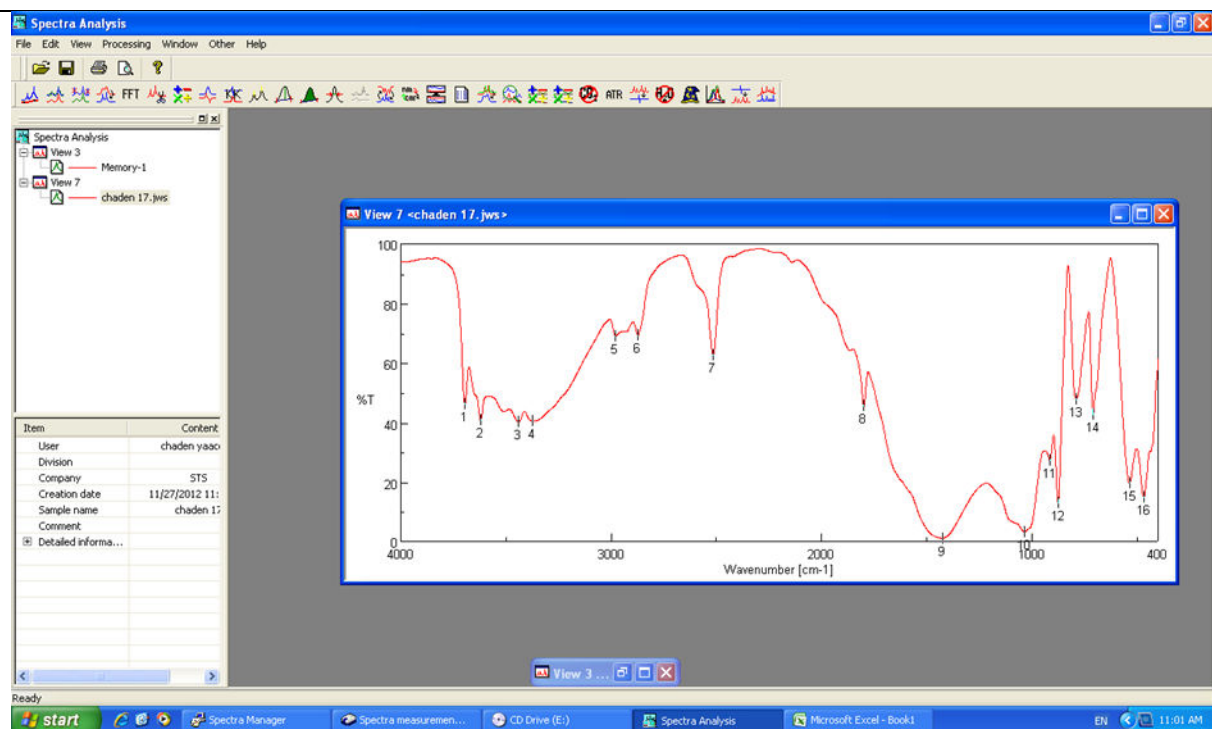
16		
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3695.91	44.6016
2	3620.7	32.1955
3	3440.39	30.5713
4	2980.45	75.1489
5	2872.45	76.077
6	2514.72	64.673
7	1799.26	47.6546
8	1429.96	0.249157
9	1034.62	1.57701
10	916.022	37.5275
11	873.596	10.8284
12	790.671	56.8765
13	707.747	47.4683
14	534.185	15.021
15	469.582	11.5579



ANNEXES

Tableau 19 A: Résultat de Qelia July

	17	
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3694.94	46.0651
2	3620.7	40.7187
3	3439.42	40.1489
4	3371.92	40.4958
5	2979.48	68.9069
6	2872.45	69.3334
7	2514.72	62.7438
8	1799.26	45.511
9	1425.14	1.07557
10	1035.59	3.09827
11	915.058	27.1131
12	875.524	12.9759
13	790.671	47.9241
14	707.747	42.6255
15	536.114	19.6348
16	468.617	15.0186



ANNEXES

Tableau 20. A: Résultat de Qelia may

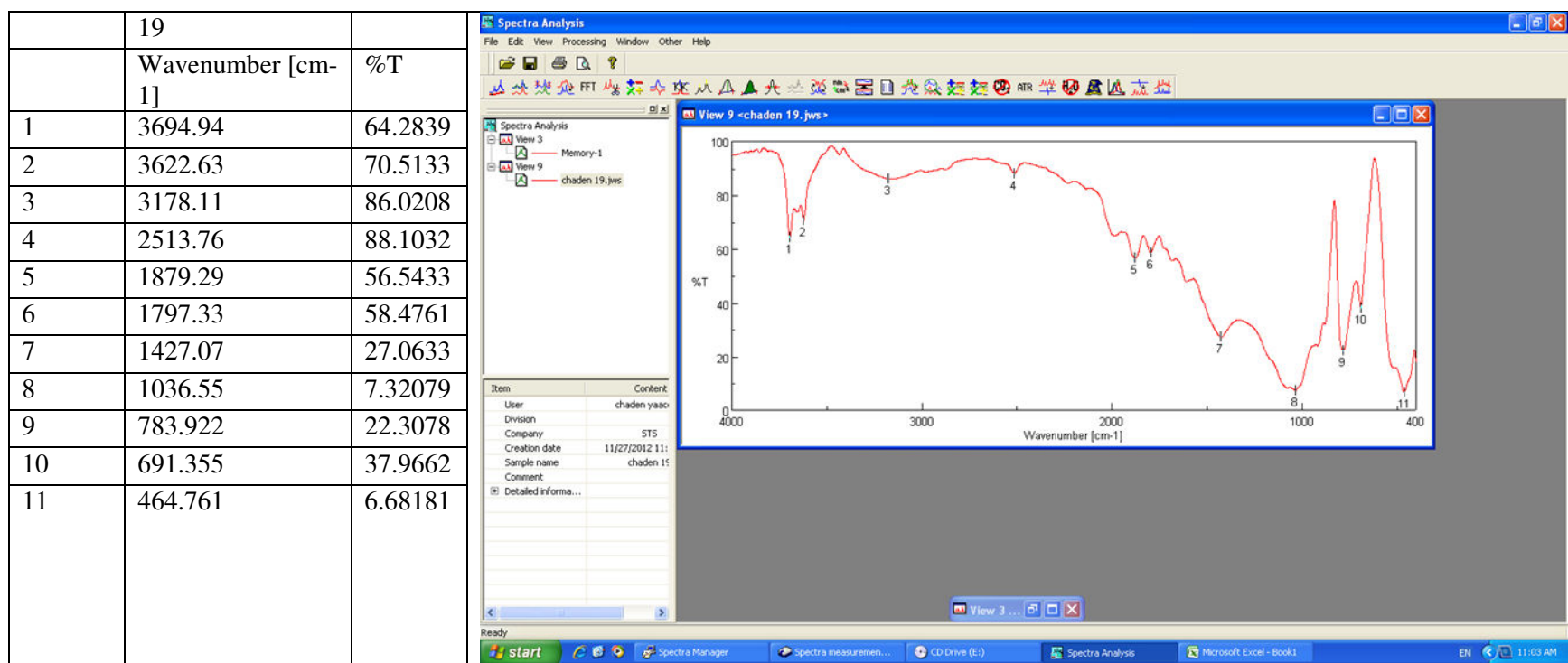
	18	
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3694.94	63.2591
2	3620.7	65.48
3	3515.6	72.3985
4	3441.35	71.5857
5	3352.64	72.9188
6	1880.26	73.1928
7	1797.33	74.0609
8	1428.03	24.2524
9	1081.87	2.2287
10	784.886	13.6943
11	691.355	36.6466
12	463.796	5.1666

Item Content

User	chaden yaso
Division	
Company	STS
Creation date	11/27/2012 11:
Sample name	chaden 11
Comment	
Detailed informa...	

ANNEXES

Tableau 21. A: Résultat de kaekaeyat Eljir fevrier



ANNEXES

Tableau 22. A: Résultat de Kardali may

	20	
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3695.91	49.9899
2	3621.66	36.8646
3	3357.46	31.8674
4	2927.41	63.5675
5	2515.69	63.2165
6	1799.26	40.2362
7	1423.21	1.0152
8	1035.59	4.02017
9	915.058	56.9594
10	873.596	17.1724
11	793.564	54.1035
12	707.747	49.1569
13	537.078	20.1895
14	470.546	12.8799

The screenshot shows the Spectra Analysis software window. The main plot area displays an infrared spectrum with 14 numbered peaks. The x-axis is labeled 'Wavenumber [cm-1]' and ranges from 4000 to 400. The y-axis is labeled '%T' and ranges from 0 to 100. The spectrum shows several absorption bands, with the most prominent ones around 3600, 2900, 1700, and 1000 cm-1. The peaks are numbered 1 through 14, corresponding to the data in the adjacent table.

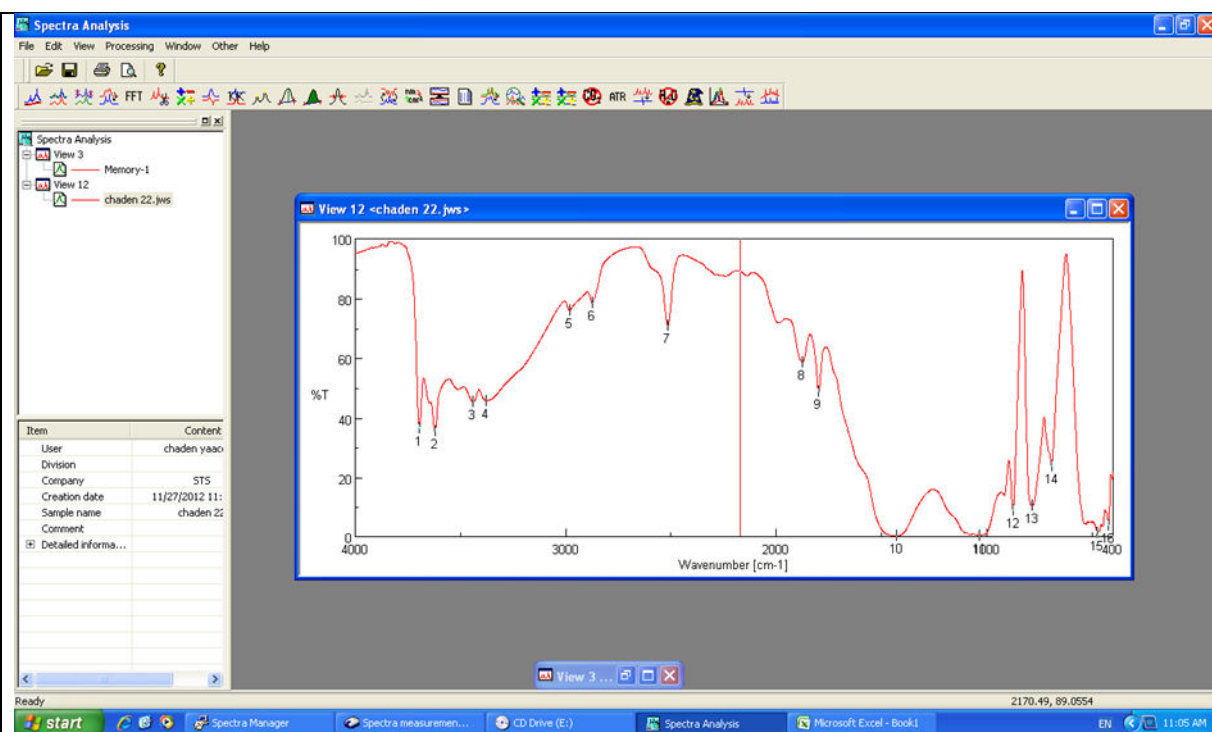
Below the plot, there is a table with the following data:

Item	Content
User	chaden yaao
Division	
Company	STS
Creation date	11/27/2012 11:
Sample name	chaden 20
Comment	
Detailed informa...	

ANNEXES

Tableau 23. A: Résultat de Qasmieh may

	21	
	Wavenumber [cm-1]	%T
1	3694.94	13.199
2	3621.66	14.2461
3	3439.42	30.2683
4	2514.72	79.2979
5	1799.26	57.5242
6	1430.92	6.14022
7	1031.73	0.490667
8	914.093	6.25162
9	790.671	39.0903
10	692.32	32.9247
11	539.007	3.48579
12	468.617	4.24647
13	432.941	12.6195



ANNEXES

3- Résultat CEC :

Tableau 24.A : Masse d'échantillon utilisée(automne) :

N° échantillon	Nom	m_{échantillon} (g)	m_{totale} (g)	Aire mesurée
21	21	3.0000	51.91	31.375
21b	21b	3.0000	51.30	31.486
22	22	3.0000	51.66	17.874
22b	22b	3.0000	51.74	18.023
23	23	3.0000	51.56	26.504
23b	23b	3.0000	51.65	26.688
24	24	3.0000	51.87	60.583
24b	24b	3.0000	51.86	61.055
25	25	3.0000	51.70	64.408

ANNEXES

25b	25b	3.0000	51.45	64.432

Tableau 25A : Solution étalon a diffèrent concentration :

C (mol/L)	Aire mesurée
0.01	13.962
0.02	27.987
0.03	41.787
0.04	55.378
0.05	68.601

ANNEXES

Tableau 26 .A : Résultats CEC (automne)

Echantillon	Pds (g)	Volume (ml)	Aire	Normalité de l'échantillon (N)	CEC en mEq/100 g UV	Moyenne CEC mEq/100g UV sur Pds Humide
21	3.0000	30.000	31.375	0.022560	27.440	27.399
21b	3.0000	30.000	31.486	0.022641	27.359	
22	3.0000	30.000	17.874	0.012681	37.319	37.264
22b	3.0000	30.000	18.023	0.012790	37.210	
23	3.0000	30.000	26.504	0.018996	31.004	30.937
23b	3.0000	30.000	26.688	0.019131	30.869	
24	3.0000	30.000	60.583	0.043931	6.069	5.896
24b	3.0000	30.000	61.055	0.044277	5.723	

ANNEXES

25	3.0000	30.000	64.408	0.046730	3.270	3.261
25b	3.0000	30.000	64.432	0.046747	3.253	

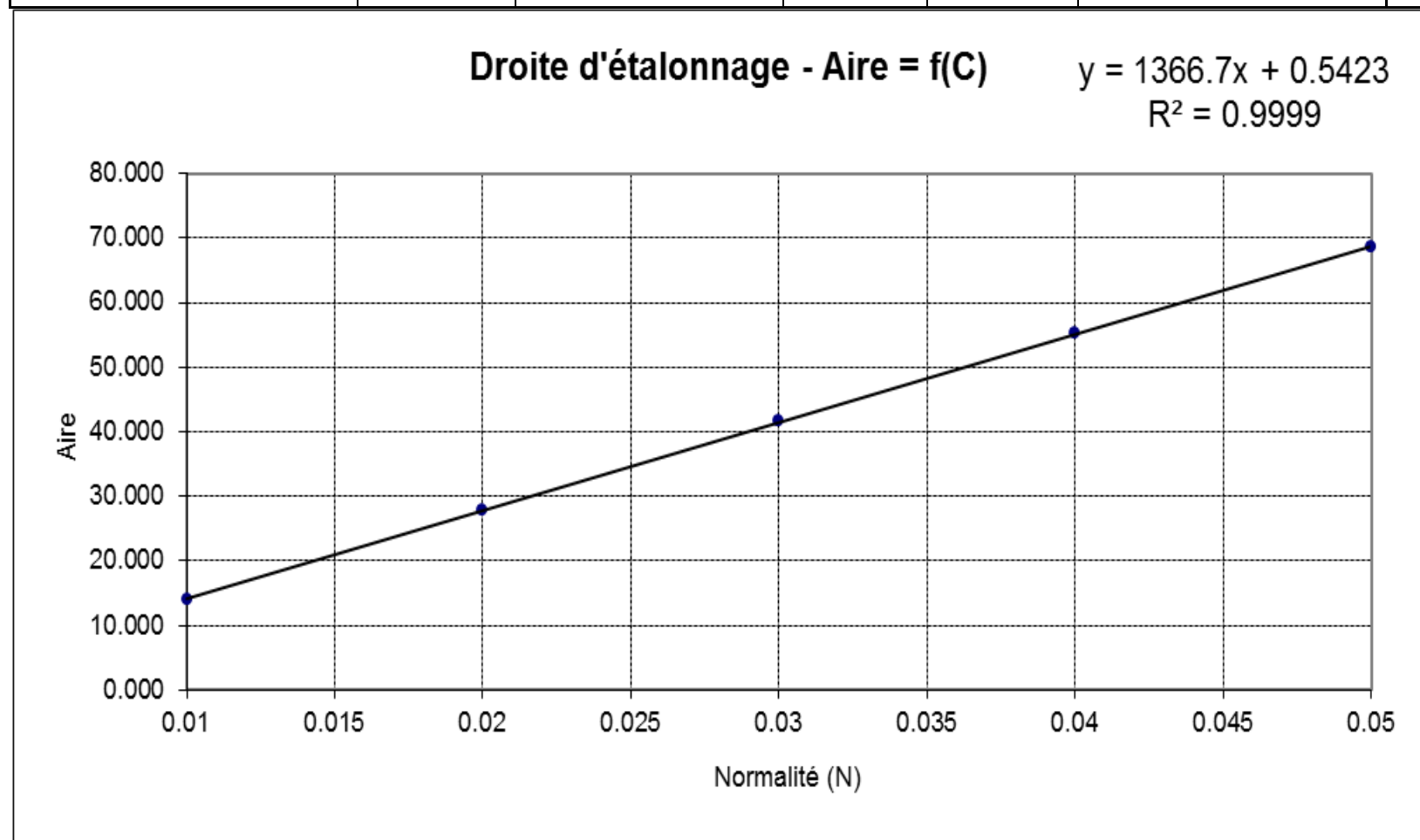


Figure 13.A : Droite d'étalonnage (automne)

ANNEXES

Tableau 27.A : Masse d'échantillon utilisée (printemps) :

N° échantillon	Nom	m_{échantillon} (g)	m_{totale} (g)	Aire mesurée
1	1	3.0000	-	42.353
1b	1b	3.0000	-	41.609
2	2	3.0000	-	63.609
2b	2b	3.0000	-	63.856
3	3	3.0000	-	63.134
3b	3b	3.0000	-	63.215
4	4	3.0000	-	36.882
4b	4b	3.0000	-	36.198
5	5	3.0000	-	49.213
5b	5b	3.0000	-	49.118

ANNEXES

Tableau 28.A :Solution étalon :

C (mol/L)	Aire mesurée
0.01	13.885
0.02	27.834
0.03	41.598
0.04	55.568
0.05	68.438

N^{os} echs	CEC mEq/100g chimie sur Pds humide
1	18.2696
2	3.6752
3	4.1948
4	22.5481
5	13.6928

ANNEXES

Tableau 30.A : résultats CEC(printemps)

Echantillon	Pds (g)	Volume (ml)	Aire	Normalité de l'échantillon (N)	CEC en mEq/100g UV	Moyenne CEC mEq/100g UV sur Pds Humide
1	3.0000	30.000	42.353	0.030649	19.351	19.623
1b	3.0000	30.000	41.609	0.030106	19.894	
2	3.0000	30.000	63.609	0.046183	3.817	3.727
2b	3.0000	30.000	63.856	0.046363	3.637	
3	3.0000	30.000	63.134	0.045836	4.164	4.135
3b	3.0000	30.000	63.215	0.045895	4.105	
4	3.0000	30.000	36.882	0.026651	23.349	23.599
4b	3.0000	30.000	36.198	0.026151	23.849	
5	3.0000	30.000	49.213	0.035662	14.338	14.372
5b	3.0000	30.000	49.118	0.035593	14.407	

ANNEXES

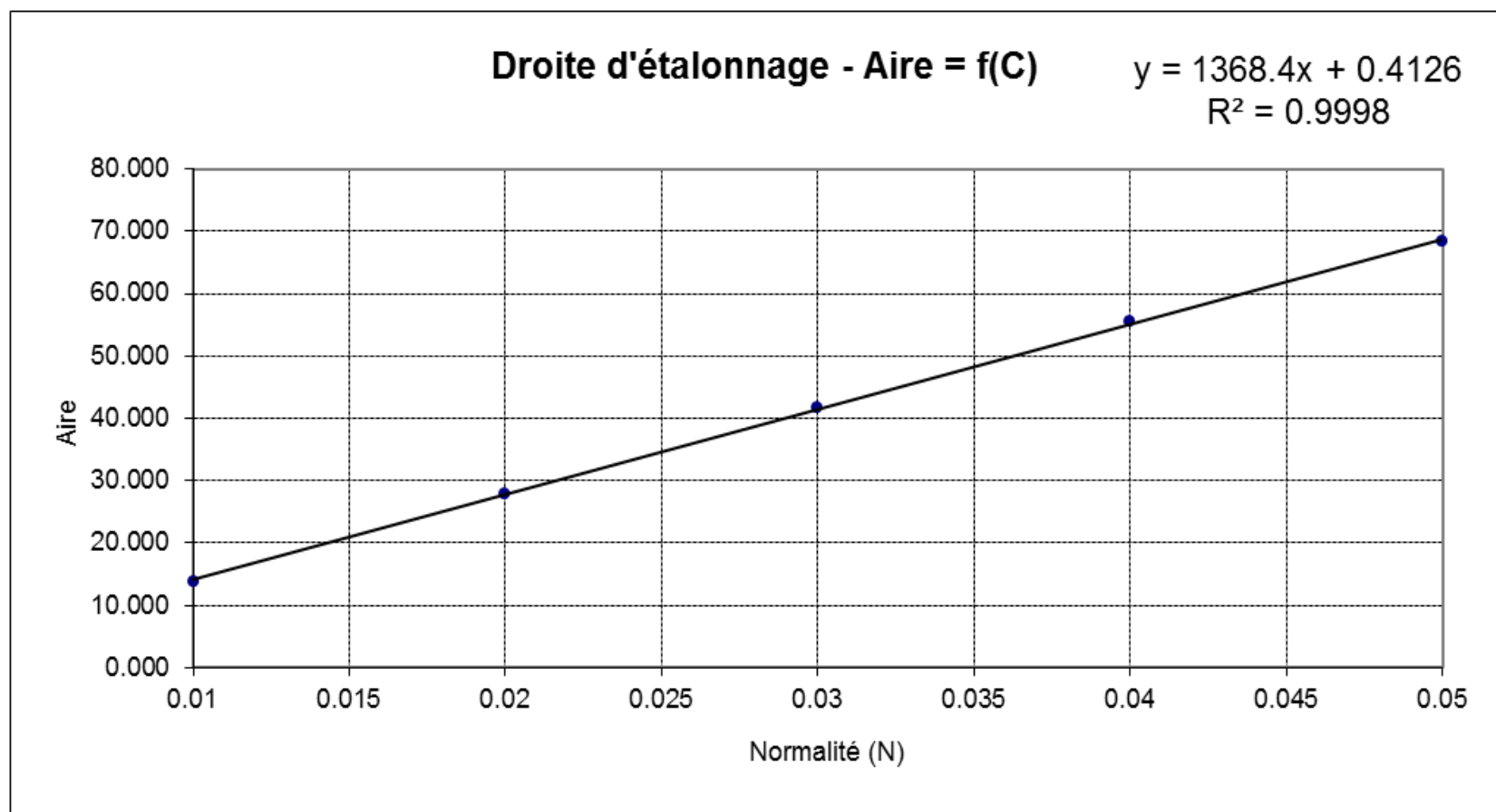


Figure 14.A :Droite d'étalonnage (hiver)

ANNEXES

Tableau 31.A : Masse d'échantillon utilisée (été):

N° échantillon	Nom	m _{échantillon} (g)	m _{totale} (g)	Aire mesurée
11	11	3.0000	-	40.474
11b	11b	3.0000	-	40.8333
12	12	3.0000	-	38.849
12b	12b	3.0000	-	38.952
13	13	3.0000	-	61.784
13b	13b	3.0000	-	61.883
14	14	3.0000	-	28.788
14b	14b	3.0000	-	28.73
15	15	3.0000	-	37.463
15b	15b	3.0000	-	37.457

ANNEXES

Tableau 32A : solution étalon

C (mol/L)	Aire mesurée
0.01	13.97
0.02	27.582
0.03	41.088
0.04	54.811
0.05	68.785

ANNEXES

Tableau 33.A : résultat CEC (été)

Echantillon	Pds (g)	Volume (ml)	Aire	Normalité de l'échantillon (N)	CEC en mEq/100g UV	Moyenne CEC mEq/100g UV sur Pds Humide
11	3.0000	30.000	40.474	0.029435	20.565	20.434
11b	3.0000	30.000	40.833	0.029697	20.303	
12	3.0000	30.000	38.849	0.028247	21.753	21.715
12b	3.0000	30.000	38.952	0.028323	21.677	
13	3.0000	30.000	61.784	0.045005	4.995	4.958
13b	3.0000	30.000	61.883	0.045078	4.922	
14	3.0000	30.000	28.788	0.020896	29.104	29.125
14b	3.0000	30.000	28.730	0.020854	29.146	
15	3.0000	30.000	37.463	0.027235	22.765	22.767

ANNEXES

15b	3.0000	30.000	37.457	0.027230	22.770	

Tableau 34 .A: résultat CEC mEq/100g

N^{os} echs	CEC mEq/100g chimie sur Pds humide
11	20.9985
12	20.6745
13	6.0525
14	28.9731
15	25.3187

ANNEXES

Tableau 35 .A d'échantillon utilisée (été 2) :

N° échantillon	Nom	m _{échantillon} (g)	m _{totale} (g)	Aire mesurée
6	6	3.0000	-	63.536
6b	6b	3.0000	-	62.862
7	7	3.0000	-	60.674
7b	7b	3.0000	-	60.602
8	8	3.0000	-	44.873
8b	8b	3.0000	-	45.388
9	9	3.0000	-	53.649

ANNEXES

Tableau36.A Masse d'échantillon utilisée (été 2):

N° échantillon	Nom	m_{échantillon} (g)	m_{totale} (g)	Aire mesurée
6	6	3.0000	-	63.536
6b	6b	3.0000	-	62.862
7	7	3.0000	-	60.674
7b	7b	3.0000	-	60.602
8	8	3.0000	-	44.873
8b	8b	3.0000	-	45.388
9	9	3.0000	-	53.649
9b	9b	3.0000	-	52.867
10	10	3.0000	-	50.341
10b	10b	3.0000	-	50.266

ANNEXES

Tableau 37.A :Solution étalon(été 2)

C (mol/L)	Aire mesurée
0.01	13.885
0.02	27.834
0.03	41.598
0.04	55.568
0.05	68.438

ANNEXES

Tableau 38. A : Résultat CEC(été 2)

Echantillon	Pds (g)	Volume (ml)	Aire	Normalité de l'échantillon (N)	CEC en mEq/100g UV	Moyenne CEC mEq/100g UV sur Pds Humide
6	3.0000	30.000	63.536	0.046129	3.871	4.117
6b	3.0000	30.000	62.862	0.045637	4.363	
7	3.0000	30.000	60.674	0.044038	5.962	5.988
7b	3.0000	30.000	60.602	0.043985	6.015	
8	3.0000	30.000	44.873	0.032491	17.509	17.321
8b	3.0000	30.000	45.388	0.032867	17.133	
9	3.0000	30.000	53.649	0.038904	11.096	11.382
9b	3.0000	30.000	52.867	0.038333	11.667	
10	3.0000	30.000	50.341	0.036487	13.513	13.541

ANNEXES

10b	3.0000	30.000	50.266	0.036432	13.568	

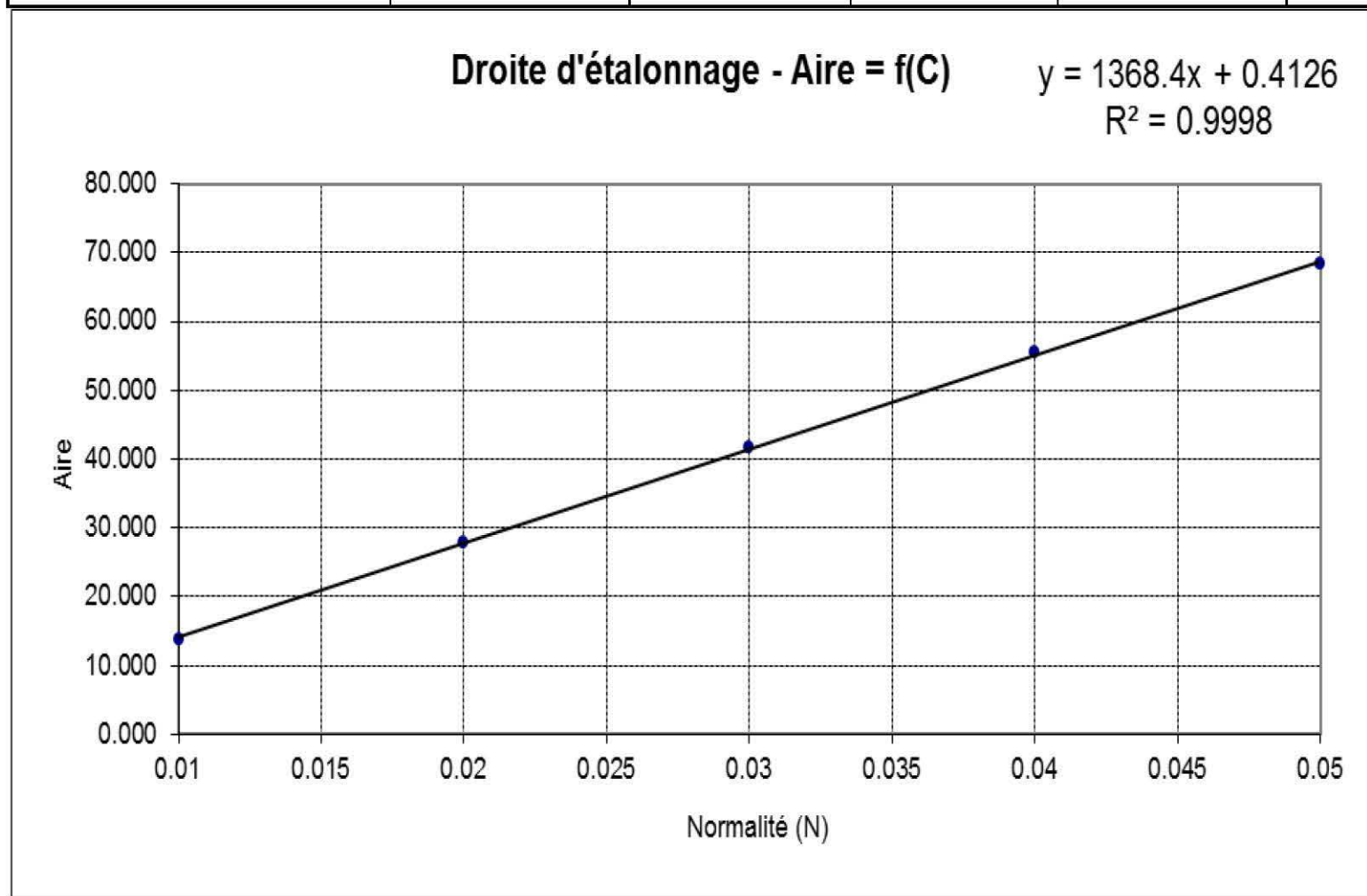


Figure 15.A :Droite d'étalonnage (été2)

ANNEXES

Tableau 38. A : Résultat CEC mEq/100g (été 2)

N ^{os} echs	CEC mEq/100g chimie sur Pds humide
6	4.6967
7	6.8481
8	18.6632
9	11.1905
10	13.3027

ANNEXES

Tableau 39.A : Masse d'échantillon utilisée (automne 2):

N° échantillon	Nom	m_{échantillon} (g)	m_{totale} (g)	Aire mesurée
16	16	3.0000	-	63.266
16b	16b	3.0000	-	63.965
17	17	3.0000	-	63.512
17b	17b	3.0000	-	63.56
18	18	3.0000	-	64.335
18b	18b	3.0000	-	64.456
19	19	3.0000	-	45.445
19b	19b	3.0000	-	45.416
20	20	3.0000	-	46.425
20b	20b	3.0000	-	46.335

ANNEXES

Tableau 40.A : Solution étalon :

C (mol/L)	Aire mesurée
0.01	13.97
0.02	27.582
0.03	41.088
0.04	54.811
0.05	68.785

ANNEXES

Tableau 41.A : Résultat CEC(automne 2)

Echantillon	Pds (g)	Volume (ml)	Aire	Normalité de l'échantillon (N)	CEC en mEq/100g UV	Moyenne CEC mEq/100g UV sur Pds Humide
16	3.0000	30.000	63.266	0.046088	3.912	3.656
16b	3.0000	30.000	63.965	0.046599	3.401	
17	3.0000	30.000	63.512	0.046268	3.732	3.714
17b	3.0000	30.000	63.560	0.046303	3.697	
18	3.0000	30.000	64.335	0.046869	3.131	3.086
18b	3.0000	30.000	64.456	0.046958	3.042	
19	3.0000	30.000	45.445	0.033067	16.933	16.944
19b	3.0000	30.000	45.416	0.033046	16.954	
20	3.0000	30.000	46.425	0.033783	16.217	16.250
20b	3.0000	30.000	46.335	0.033717	16.283	

ANNEXES

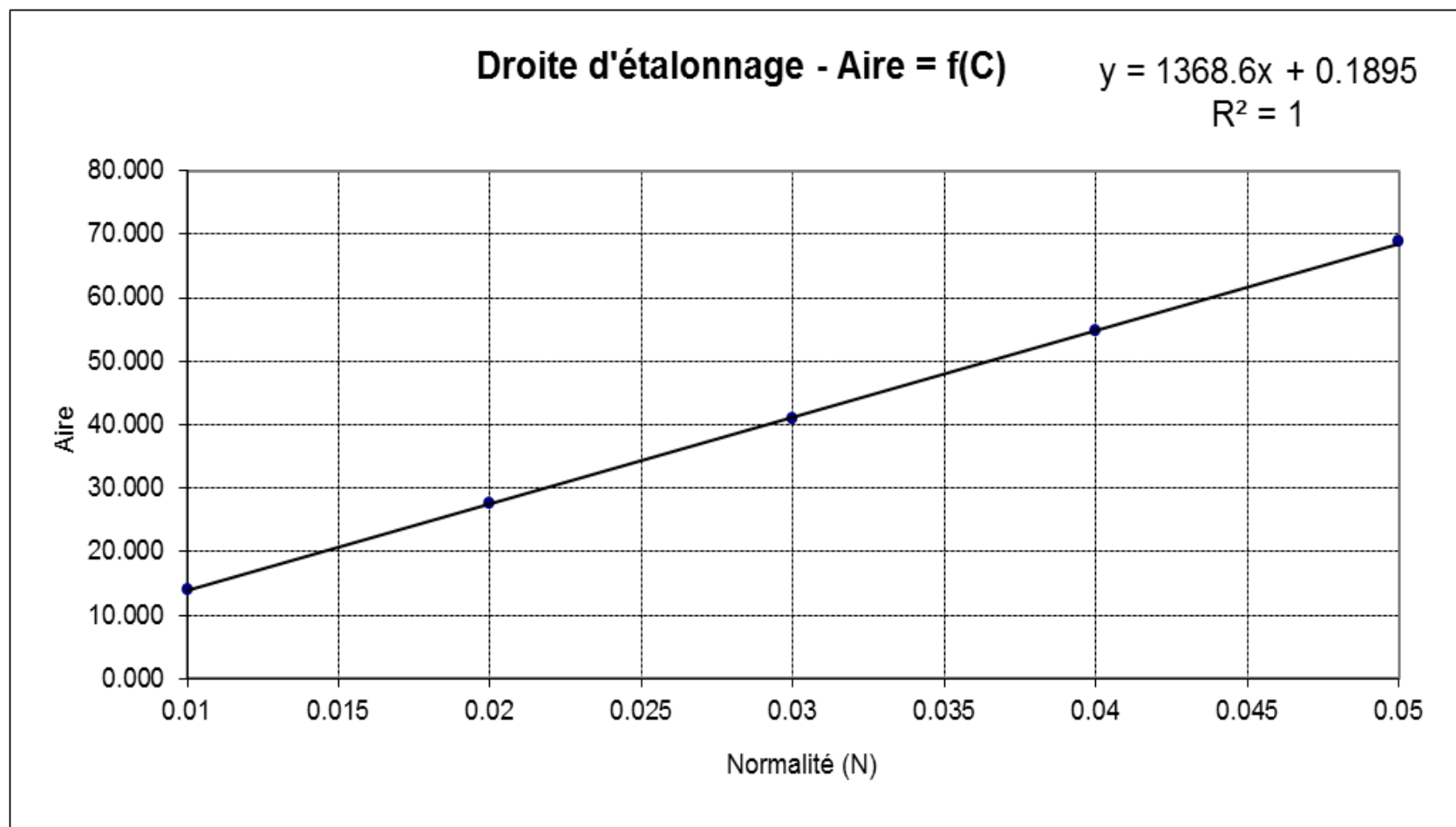


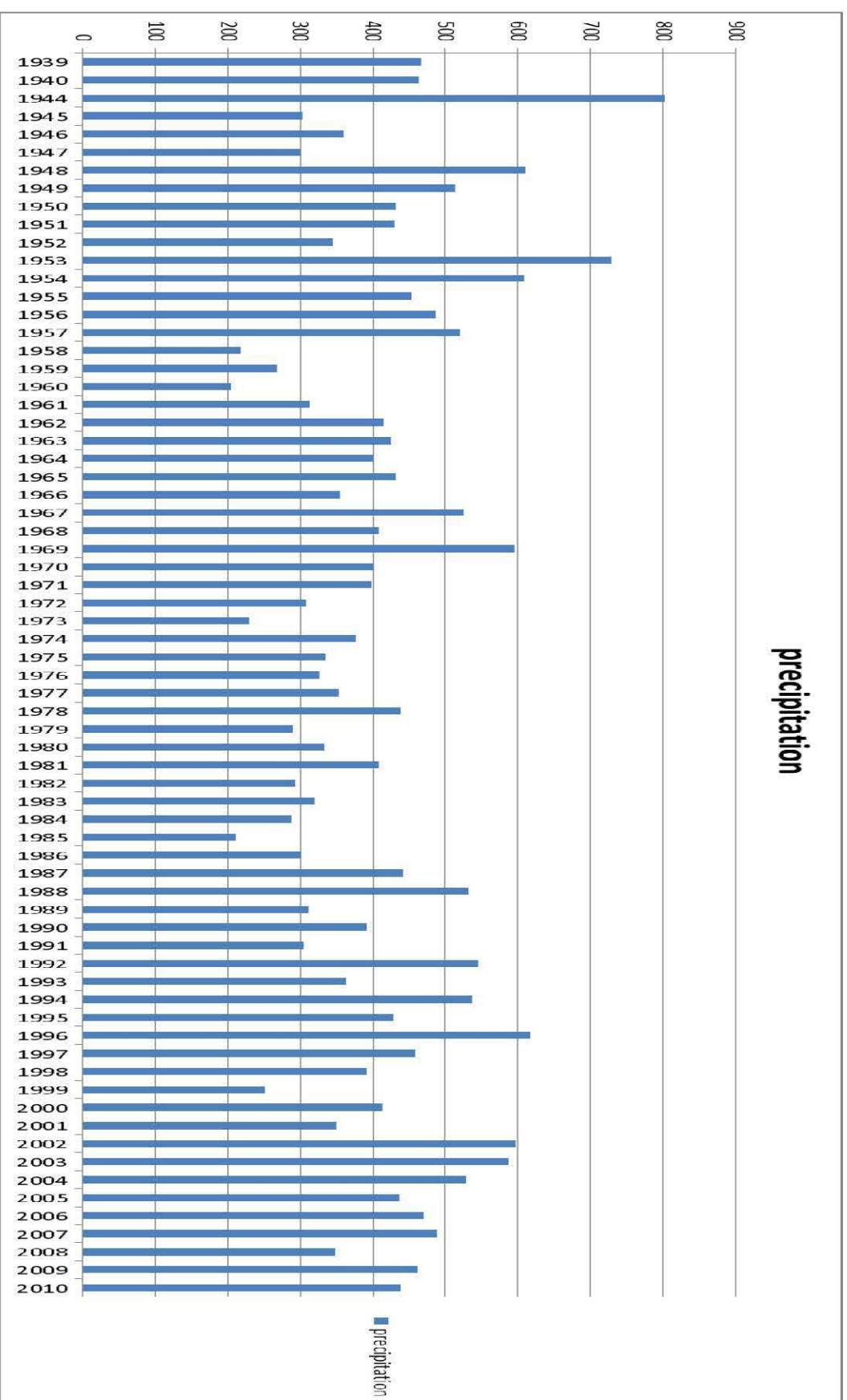
Figure 16.A : Droite d'étalonnage (automne 2)

ANNEXES

Tableau 41.A :Résultat CEC en mEq/100g (automne 2)

N°s echs	CEC mEq/100g chimie sur Pds humide
16	4.5136
17	4.6878
18	4.0008
19	18.1620
20	17.1503

ANNEXES



ANNEXES

Figure 17.A :Moyennes des précipitations en mm entre l'années (1939-2010)

Tableau 42.A : Résultat d'analyse d'eau en automne 2011

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	8	17.4	352	719	11.2	18.1	0.2	0	3.8	32	0.03	370	9	0.02	0.05	4	0	1
khardaleh	7.8	17.8	261	522	9.7	21.3	0.2	0	3.1	21	0.03	330	9.6	0.02	0.05	6	0	1.2
kaakaiet el jsr	7.7	20	261	523	8.1	12.7	0.3	0	2.7	17	0.03	350	3.2	0.02	0.05	7.1	0	0.7
teir felsay	7.9	23.3	248	495	0	8.7	0.4	0	4.3	13	0.03	385	8.7	0.02	0.05	1.6	0	1.3
Abou abdalla	7.9	22.3	309	677	5	22.1	0.2	0	3.2	0.5	0.03	372	7.6	0.02	0.05	4.3	0	1
pont Qasmieh	7.8	24	337	618	0	13.8	0.33	0	3.7	0.5	0.03	330	0	0.02	0.05	0.8	0	1.5

ANNEXES

Tableau 43.A :Résultat d’analyse d’eau en hiver

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	7.5	17.4	340	680	0.2	6	0.3	0	4	30	0.02	200	10	0.02	0.1	1	0	1
khardaleh	8.4	16	240	480	0.028	2.87	0.15	0.77	48.53	30	21.4	300	5	0.07	0.05	0.51	0	2
kaakaiet el jsr	8.2	16.6	248	496	0.011	1.94	0.14	0	46.79	50	24.6	303	4	0.5	0.06	0.31	0	1
teir felsay	8.2	16.8	233	467	0.002	2.77	0.15	0.13	41.59	20	28	230	4	0.54	0.07	0	0	2
Abou abdalla	8.1	17.5	241	482	0.002	1.6	0.07	0.4	43.33	70	25	220	7	0.34	0.08	0.47	0	1
pont Qasmieh	7	17.8	300	599	0.013	4.75	0.14	0.15	25.91	80	29.9	202	6	0.31	0.08	0.94	0	2

ANNEXES

Tableau 44.A : Résultat d'analyse d'eau en été :

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	8.9	20	420	725	8	32	0.3	0	8	20	0.04	400	6	0.05	0.1	8	0	1
khardaleh	9	19.8	401	647	2	21	0.3	0	4	18	0.07	280	1	0.05	0.09	3	0	1
kaakaïet el jsr	9	24.2	370	415	2	28	0.3	0	3	18	0.03	250	5	0.05	0.09	3	0	2
teir felsay	8.9	24.3	340	470	7	30	0.3	0	8	12	0.02	200	4	0.05	0.1	9	0	3
Abou abdalla	8.7	24.7	502	857	8	27	0.3	0	7	16	0.02	230	3	0.05	0.1	8	0	2
pont Qasmieh	8.7	27.5	273	435	4	23	0.3	0	3	22	0.03	300	3	0.05	0.08	6	0	1
	8.9	20	420	725	8	32	0.3	0	8	20	0.04	400	6	0.05	0.1	8	0	1

ANNEXES

Tableau 45.A :Résultat d'analyse d'eau en automne

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	8	17.4	352	719	11.2	18.1	0.2	0	3.8	32	0.03	370	9	0.02	0.05	4	0	1
khardaleh	7.8	17.8	261	522	9.7	21.3	0.2	0	3.1	21	0.03	330	9.6	0.02	0.05	6	0	1.2
kaakaiet el jsr	7.7	20	261	523	8.1	12.7	0.3	0	2.7	17	0.03	350	3.2	0.02	0.05	7.1	0	0.7
teir felsay	7.9	23.3	248	495	0	8.7	0.4	0	4.3	13	0.03	385	8.7	0.02	0.05	1.6	0	1.3
Abou abdalla	7.9	22.3	309	677	5	22.1	0.2	0	3.2	0.5	0.03	372	7.6	0.02	0.05	4.3	0	1
pont Qasmieh	7.8	24	337	618	0	13.8	0.33	0	3.7	0.5	0.03	330	0	0.02	0.05	0.8	0	1.5

ANNEXES

Tableau 46.A Résultat d'analyse d'eau en hiver :

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	8.02	22	251	481	2	34.2	15	0.3	1.3	34	0.6	800	3	0.03	0.3	1	0.01	1
khardaleh	8.13	19	246	491	0.2	13.6	2	0.3	1.7	22.5	1	740	5	0.05	0.1	11	0	1
kaakaiet el jsr	8.01	22	241	482	0.2	15.4	2	0.2	1.7	31	1	640	9	0.1	0.15	1	0	1
teir felsay	8.08	24	236	475	0	32.4	13	0.2	1.7	16.8	1	600	9	0.05	0.02	1	0.01	1
Abou abdalla	8.08	20	199	399	0.3	35	4.5	0.2	2.4	47.8	1.9	600	15.5	0.02	0	2	0.02	1
pont Qasmieh	7.5	17.4	0.42	0.81	0.03	81.2	8.5	0.8	2.7	11.2	1.9	500	7	0.2	0.01	2	0.02	1

ANNEXES

Tableau 47.A :Résultat d'analyse d'eau en hiver :

	PH	T	TDS	EC	Ammonium	Nitrate	Nitrite	Phosphate	Potassium	Chloride	Sulfate	Caco3	Na	Cr	Cu	Fe	Cd	Mg
qelia	8.2	20	320	625	0	76	0.1	0.5	0	56.3	0	760	3.7	0.05	0	0.02	0.01	2.02
khardaleh	7.1	22.6	153	318	0.7	43.3	0.6	0.6	2	28.16	4.6	980	4.76	0.05	0.01	0.08	0.02	2.87
kaakaïet el jsr	7.1	25.4	154	320	0.5	26.2	0.9	0.4	4	30.98	2.2	960	4.37	0.05	0.01	0.09	0.02	1.62
teir felsay	7.2	25.4	158	316	0.2	30	1	0.5	2	11.26	4.2	740	5.09	0.05	0.01	0.04	0.02	3.26
Abou abdalla	7	22.8	257	510	0.1	4.8	0.7	0.1	4	22.53	0	800	11	0.05	0.01	0.04	0.02	11.37
pont Qasmieh	7.2	20	301	605	0.3	61.6	2.4	0.1	4	45.07	19.2	940	18.8	0.05	0.01	0.08	0.02	12.19

ANNEXES

Tableau 48.A : Résultat d'analyse des métaux dans les sédiments

	Zn	Pb	AL	Ba	Ni	Mn	BOD5	COD
Automne1								
qelia	0.3	0	0	0	0	0	12	20
khardaleh	0.1	0.1	0	0.01	0.01	0.01	5	20
kaakaïet el jsr	0.1	0.1	0.01	0.02	0.1	0.01	5	20
teir felsay	0.2	0.1	0.01	0.03	0.1	0.02	5	20
Abou abdalla	0.3	0.1	0.01	0.02	0.1	0.01	5	20
pont Qasmieh	0.1	0.1	0.01	0.02	0.1	0.02	5	20
Hiver 1								
qelia	0.5	0.1	0.02	0.03	0.01	0.02	5	20
khardaleh	0.3	0.1	0.02	0.03	0.01	0.02	5	20

ANNEXES

kaakaïet el jsr	0.3	0.1	0.01	0.02	0.01	0.02	5	20
teir felsay	0.2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02	5	20
Abou abdalla	0.2	0.1	0.01	0.01	0,01	0.02	5	20
pont Qasmieh	0.2	0.1	0.01	0.01	0.01	0.02	5	20
Eté 1								
qelia	0.3	0.1	0.01	0.01	0.01	0.01	18	37
khardaleh	0.1	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	5	20
kaakaïet el jsr	0.2	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	5	20
teir felsay	0.4	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	5	20
Abou abdalla	0.3	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	11	53
pont Qasmieh	0.2	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	27	45
Automne 2								
qelia	0.1	0.1	0.02	0.02	0.01	0.01	12	20

ANNEXES

khardaleh	0.08	0.03	0,02	0.01	0.01	0.01	11	20
kaakaiet el jsr	0.1	0.08	0.02	0.01	0.01	0.03	23	20
teir felsay	0.1	0.2	0.03	0.01	0.01	0.03	16	20
Abou abdalla	0.07	0.1	0.02	0.01	0.01	0.04	9	20
pont Qasmieh	0.1	0.2	0.02	0.01	0.01	0.02	22	20
Hiver 2								
qelia	0.5	0.1	0.02	0.01	0.01	0	5	20
khardaleh	0.3	0.08	0.01	0.02	0.02	0	5	20
kaakaiet el jsr	0.3	0.1	0.01	0.01	0.02	0	5	20
teir felsay	0.2	0.1	0.02	0.01	0.01	0	5	20
Abou abdalla	0.2	0.07	0.02	0.02	0.03	0	5	20
pont Qasmieh	0.2	0.1	0.03	0.02	0.02	0	5	20
Eté 2								

ANNEXES

Qelia	0	0.01	0.1	0.06	0	0	20	35
Kardali	0.02	0.07	0.1	0.03	0	0	10	20
Kaekaeyat eljisr	0.03	0.06	0.1	0.03	0	0	10	20
Tair flsay	0.03	0.05	0.1	0.04	0	0	5	20
Abou abdella	0.02	0.21	0	0.08	0	0	11	50
qasmieh	0	0.05	0	0.12	0	0	30	40

ANNEXES

Tableau 49.A :Résultats d'analyses des sediments:

	Fe	Cd	Mg	Zn	Pb	AL	Ba	Ni	Mn	Ag	Cr
Qelia	980	2	1000	80	14	4000	20	4	432	10	2
Qelia	980	2	600	80	14	8000	32	4	432	14	2
kardali	1636	10	1000	224	88	3600	230	4	760	26	10
kardali	15118	14	776	54	0	3536	28	4	30	34	10
Kaekaeyat eljjsr	1200	10	600	200	100	4000	60	4	400	10	10
Kaekaeyat jsr	22398	32	1068	2	22	10976	38	4	180	14	10
Tairflsay	7000	10	800	60	20	3200	100	4	200	10	10
Tairflsay	10920	22	666	26	0	5528	14	10	38	20	28
Abou abdella	12000	10	4000	60	100	6000	40	4	400	10	20
Abouabdella	20040	34	4566	12	40	15418	98	6	272	14	20
Qasmieh	4800	10	1800	40	100	28000	40	4	600	10	40
Qasmieh	30954	36	5366	68	136	35962	670	24	452	14	60

ANNEXES

Tableau 50.A: Means of dry seasons in 2 years of sediments

means of dry season in 2 years of sediments								
	Cu	Fe	Cd	Zn	Pb	Ni	Mn	Cr
S1	16	890	5	90	17	4	416	3.5
S2	2.5	8049	16	47	3.5	4	4	12.5
S3	1.5	17559	36	5	23.5	4.5	190	12.5
S4	2.5	11460	26	43	2.5	11	39	26.5
S5	3.5	35070	32	13.5	45	7	261	25
S6	17.5	40477	37.5	71.5	43	24.5	451	55
mean	7.25	18917.5	25.41667	45	22.41667	9.166667	226.8333	22.5
max	17.5	40477	37.5	90	45	24.5	451	55
min	1.5	890	5	5	2.5	4	4	3.5

