



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Surfaces Interfaces Continentales Hydrologie

Présentée et soutenue par :

M. MAMADOU ALPHA SOW

le lundi 14 mai 2018

Titre :

Hydrologie et géochimie des transports fluviaux dissous et particulaires
dans le bassin versant du Milo (République de Guinée)

Ecole doctorale :

Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace (SDUEE)

Unité de recherche :

Laboratoire Ecologie Fonctionnelle et Environnement (ECOLAB)

Directeur(s) de Thèse :

M. JEAN-LUC PROBST

M. KABA SIDIBE

Rapporteurs :

M. DIDIER ORANGE, IRD MONTPELLIER

Mme SOUAD HAIDA, UNIVERSITE IBN TOFAIL

M. WOLFGANG LUDWIG, UNIVERSITE DE PERPIGNAN

Membre(s) du jury :

Mme ANNE PROBST, CNRS TOULOUSE, Président

Résumé

En Guinée, la disponibilité des ressources en eau est soumise à de graves problèmes de gestion avec des conséquences importantes pour les populations, notamment à Kankan où la plupart des puits tarissent pendant la saison sèche, et où la fourniture régulière de l'eau à partir de la rivière Milo n'est pas assurée dans tous les quartiers de la ville. Le Milo et son bassin versant représente donc un enjeu important pour les habitants de cette ville. Le Milo (480 km de long) qui draine un bassin versant 13 810 km² est le plus important des affluents rive droite du Niger.

Pour évaluer l'impact du bassin versant du Milo et de la ville de Kankan sur la qualité des eaux et des sédiments de ce cours d'eau, 30 échantillons de sédiments de fond ont été prélevés au cours d'une première campagne (juin-juillet 2013) sur l'ensemble des cours d'eau du bassin versant, tandis que durant une deuxième campagne (avril 2014-mai 2015), un suivi régulier a été mis en place sur le Milo en amont et en aval de Kankan. Au cours de cette dernière, 232 échantillons d'eau du Milo (dont 116 utilisés pour l'isotopie), et 26 échantillons de sédiments de fond ont été prélevés sur les stations de Bordo (amont de Kankan) et de Karifamoriah (aval de Kankan).

Les concentrations en éléments majeurs et traces, terres rares, COP, COD, pH, alcalinité, l'azote organique, les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, ainsi que la micro-granulométrie des sédiments ont été mesurés. Les résultats obtenus durant le cycle hydrologique 2014-2015 ont permis d'estimer le flux de matières exportées en solution par le Milo à Kankan à 47 863 t.an⁻¹ et le flux de matières particulaires à 76 759 t.an⁻¹. 92% de ce tonnage est exporté durant la période des hautes eaux. Ces flux permettent d'estimer des vitesses moyennes d'érosion physique (8 t.km⁻².an⁻¹) et d'altération chimique (5 t.km⁻².an⁻¹) du bassin relativement faibles. Le flux spécifique de CO₂ consommé par l'altération chimique est lui aussi relativement faible (76.10³ mole.km⁻².an⁻¹), mais il reste dans la moyenne des flux de CO₂ mesurés sur les bassins couverts de sols latéritiques.

Le degré de contamination des sédiments et sa variation spatio-temporelle ont été évalués grâce au calcul du facteur d'enrichissement (FE), en normalisant les concentrations en éléments traces par rapport à Al, Sc et Ti et en prenant le PAAS et l'UCC comme matériaux de référence. La quasi-totalité des éléments traces proviennent essentiellement des processus d'altération et sont d'origine naturelle. Toutefois, un enrichissement modéré à significatif (5 < FE < 20) a été mis en évidence pour Zr et Hf (enrichissements naturels) et As et Sb (impacts anthropiques). Finalement, l'apport anthropique en éléments traces, quand il existe, reste modéré. Les profils de concentrations en terres rares ont permis de montrer que la signature géochimique des sédiments de fond du Milo est homogène sur l'ensemble du bassin et caractéristique des sols latéritiques, non perturbée par la ville de Kankan et elle est proche des signatures du PAAS et de l'UCC.

Pour l'ensemble des éléments traces et des terres rares la contribution anthropique reste faible et les fractions disponibles (phases labiles) sur les sédiments (extraction à l'EDTA) sont également faibles, confirmant ainsi que l'essentiel de ces éléments rentrent principalement dans la composition des phases résiduelles.

Mots clés : Transport dissous, érosion chimique, transport de MES, érosion mécanique, sédiments de fond, Milo et affluents, éléments majeurs, traces, terres rares, facteur d'enrichissement, ville de Kankan.

Abstract

In Guinea, the availability of water resources is subjected to serious problems of management with important consequences for the populations, particularly in Kankan city where most of the wells dry up during the dry season and where the water supply from the Milo river is not assured for all the districts. Then the Milo river and its watershed represent an important issue for the inhabitants of Kankan. The Milo river (480 km in length) which drains an area of 13 810 km² is the most important right-bank tributary of the Niger river.

To evaluate the impact of the Milo watershed and of the Kankan city on the water and sediments of this river, 30 samples of bottom sediments have been collected during a first campaign (June-July 2013) on the main course from upstream to downstream and on the main tributaries, whereas during a second campaign (April 2014-May 2015) a regular monitoring was set up on the Milo river, upstream and downstream Kankan city. During this campaign, 232 river water samples (of which 116 for isotopic analyses) and 26 bottom sediment samples have been collected at Bordo (upstream) and Karifamoriah (downstream) stations.

The concentrations of major and trace elements, rare earth elements, POC and PON, DOC, pH, alkalinity, the isotopic composition of O, H and the micro-granulometry of sediments have been measured. The results obtained during the hydrological cycle 2014-2015 allowed to estimate the fluxes of dissolved (47 863 t.y⁻¹) and particulate (76 759 t.y⁻¹) matters exported by the Milo river at Kankan. 92% of these fluxes are exported during the high flow period. These fluxes allowed us to estimate very low average rates of physical erosion (8 t.km⁻².y⁻¹) and chemical weathering (5 t.km⁻².y⁻¹) of the Milo catchment. The specific flux of CO₂ consumed by chemical weathering (76.10³ mole.km⁻².y⁻¹) is relatively low but within the range of CO₂ fluxes measured in catchments draining lateritic soils.

The degree of sediment contamination and its spatio-temporal variation have been assessed using the enrichment factor (EF), by normalizing the trace element concentrations with Al, Sc and Ti and by taking PAAS and UCC as the reference materials. Almost all the trace elements mainly originate from weathering processes and are of natural origin. Nevertheless, moderate to significant enrichments (5 < EF < 20) have been calculated for Zr and Hf (natural enrichments) and As and Sb (anthropogenic impacts). Finally, the anthropogenic contribution of trace elements, when it exists, remains moderate. The rare earth concentration patterns allowed to show the geochemical signature of river bottom sediments is homogeneous within the Milo catchment and characteristic of lateritic soils, non-perturbed by the city of Kankan and close to the PAAS and UCC patterns.

For most of the trace and rare earth elements, the anthropogenic contribution remains low and the available fractions (labile phases) in the sediment (EDTA extraction) are also low, confirming that the main part of these elements are mainly in the residual phases.

Key words: Dissolved transport, chemical erosion, suspended matter transport, mechanical erosion, bottom sediments, Milo and tributaries, major elements, trace elements, rare earth elements, enrichment factor, Kankan city.

TABLE DES MATIERES

Remerciements.....	vii
Liste des abréviations utilisée dans cette étude	ix
Liste des figures.....	xi
Liste des tableaux	xvii
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I :.....	7
LES BASSINS VERSANTS ET LES TRANSPORTS DISSOUS ET PARTICULAIRES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	7
I. Notion de bassin versant.....	7
I.1. Bassin versant topographique.....	7
I.2. Bassin versant hydrogéologique	7
II. Le comportement hydrologique	8
III. La matière dissoute dans les rivières.....	9
IV. La matière particulaire dans les rivières	12
CHAPITRE II.....	15
MATERIELS et METHODES	15
I. Contexte juridique	15
II. Matériels : caractérisation du bassin versant.....	16
II.1. Variables d'état.....	16
II.1.1. Géologie, relief et pentes	16
II.1.2. Sols.....	18
II.1.3. Végétation et cultures	20
II.1.4. Variables hydro-climatiques.....	24
II.1.4.1. Pluies et température	24
II.1.4.2. Débits	26
II.1.4.3. Evapotranspiration potentielle (ETP) et réelle (ETR)	28
II.1.4.3.1. TURC.....	30
II.1.4.3.2. THORNTHWAITE.....	31
II.1.4.4. Bilan hydrologique	32
II.2. Activités anthropiques	33
II.2.1. Usages domestiques et urbains.....	33
II.2.2. Usages agricoles	34
II.2.3. Potentialités agro-pastorales.....	34
II.2.4. Elevage.....	35
II.2.5. Pêches.....	35
II.2.6. Industrie minières et autres.....	36
II.2.7. Populations	37
III. Stratégie d'échantillonnage et constitution des échantillons	37

III.1. Echantillonnage	37
III.2. Description des stations d'échantillonnage	38
III.3. Echantillonnage sur le bassin du Milo	40
III.3.1. Description des cours d'eau et des stations étudiées	40
III.3.2. Mesures sur le terrain et conditionnement des échantillons	43
III.3.2.1. Prélèvement et conditionnement des eaux de surface	43
III.3.2.2. Prélèvement des sédiments de fond	44
III.3.2.3. Prélèvements des eaux de pluies	44
IV. Méthode d'analyse au laboratoire	45
IV.1. Eaux	45
IV.1.1. Description succincte de la préparation du matériel	45
IV.1.2. COD	47
IV.1.3. Les cations et anions majeurs	48
IV.1.4. Isotopie de l'eau : ^2H et ^{18}O	49
IV.2. Sédiments	50
IV.2.1. Préparation des échantillons	50
IV.2.2. Tamisage des sédiments et séparation des différentes fractions	50
IV.2.3. Granulométrie laser des sédiments	51
IV.2.4. Analyses de C et N organiques	51
IV.2.5. Protocoles d'attaque totale des sédiments	51
IV.2.6. Technique de la fusion alcaline au tétraborate de lithium	52
IV.2.7. Extraction et analyses chimiques sur les sédiments	52
IV.2.7.1. Les méthodes analytiques	52
IV.2.7.2. Analyse des éléments majeurs et traces	52
a. Dosage des éléments traces	52
b. Dosage des éléments majeurs	53
IV.2.7.1. Extraction chimique de la fraction disponible par lessivage à l'EDTA	55
IV.2.7.2. Préparation des solutions d'extraction EDTA / disodium salt di-hydrate $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55
IV.2.7.3. Protocole d'extraction à l'EDTA/disodium salt di-hydrate $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55
V. Conclusion	56

CHAPITRE III **57**

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET DYNAMIQUE DES SEDIMENTS FLUVIAUX **57**

I. Définition, origine et caractéristiques générales des sédiments de fond	57
II. Granulométrie et micro granulométrie des sédiments	59
II.1. Les sédiments de fond du bassin versant du Milo	60
II.2. Les sédiments de fond des stations amont – aval de la ville de Kankan	62
II.2.1. Granulométrie laser	62
II.2.2. Distribution temporelle des sédiments amont-aval de Kankan	63
III. Composition chimique des sédiments de fond	65
III.1. Eléments majeurs	65
III.2. Les terres rares	67
III.2.1. Caractéristiques des terres rares	68
III.2.2. Traçage par les terres rares	68
III.2.3. Normalisation des terres rares	69
III.2.4. Concentration et variabilité spatiale des terres rares	70
III.2.5. Concentration et variabilité saisonnière des terres rares	73
III.2.6. Distribution dans les sédiments des profils des REE normalisés par rapport au PAAS et à l'UCC	76
III.2.7. Origine du fractionnement entre LREE et HREE	79
III.3. Eléments traces (ET) dans les sédiments	80
III.3.1. Teneurs en ET dans les fractions fines ($<63\mu\text{m}$)	80
III.3.2. Variabilité spatio-temporelle des ET	83
IV. Facteur d'enrichissement (FE) et origine des éléments traces	84

IV.1. Les étapes de calcul du Facteur d'Enrichissement	85
IV.1.1. Choix du matériau de référence	85
IV.1.2. Choix de l'élément normalisant.....	85
IV.2. Enrichissement des ET dans les sédiments du bassin versant du Milo	89
V. Labilité des éléments traces.....	89
VI. Conclusion	93
CHAPITRE IV.....	95
PHYSICOCHIMIE DES EAUX DU MILO : EN AMONT ET EN AVAL DE LA VILLE DE KANKAN.....	95
I. Composition chimique des eaux du bassin.....	96
I.1. Contrôle de la validité des analyses chimique des eaux	96
I.2. Composition chimique des eaux de pluie à Kankan	97
I.2.1. Les éléments majeurs.....	99
I.2.1.1. Variabilité temporelle des éléments majeurs dans les eaux de pluie à Kankan en 2015	101
I.2.1.2. Relations entre les différents ions	101
I.2.2. Les éléments traces	103
I.2.2.1. Relation entre les différents ions et les éléments traces	104
I.3. Composition chimique des eaux du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan	105
I.3.1. Eléments majeurs	105
I.3.1.1. Variabilité spatio-temporelle des éléments majeurs.....	108
I.3.1.2. Relations entre éléments	109
I.3.1.3. Carbone Organique Dissous	111
I.3.1.4. La silice dissoute.....	112
I.3.1.5. Les écarts en % de concentrations ($\Delta\%$) des principaux majeurs.....	112
I.3.2. Eléments traces	113
I.3.2.1. Relations entre les éléments traces et les paramètres physico-chimiques de l'eau	115
II. Les compositions isotopiques.....	116
III. Conclusion	118
CHAPITRE V.....	121
TRANSPORTS FLUVIAUX PARTICULAIRES PAR LE MILO A KANKAN ET BILAN DE L'EROSION MECANIQUE DE SON BASSIN VERSANT.....	121
I. Définition et nature des matières en suspension (MES)	121
II. Origine des MES	121
II.1. Erosion physique des sols.....	122
II.2. Erosion des berges et du fond du chenal.....	124
II.3. Effets amplificateurs des actions anthropiques.....	124
III. Variations des teneurs en MES et relations débits-concentrations en MES.....	125
IV. Transport des MES	127
V. Relation entre les flux de MES et les débits (Q) et bilans des flux de matières transportées en suspension	128
VI. Evolutions amont-aval des concentrations et flux de MES exportées par le Milo à Kankan.....	132

VII. Vitesse d'érosion mécanique	135
VIII. Conclusion	135
CHAPITRE VI.....	137
TRANSPORTS FLUVIAUX DISSOUS, BILAN DE L'EROSION CHIMIQUE ET CONSOMMATION DE CO₂ ATMOSPHERIQUE SUR LE BASSIN VERSANT DU MILO A KANKAN	137
I. Les apports atmosphériques en éléments majeurs.....	137
II. Les éléments majeurs dissous dans les eaux du Milo	140
II.1. Relation entre le débit (Q) et les concentrations (C) en éléments dissous	140
II.2. Calcul des flux d'éléments dissous	141
II.3. Les éléments majeurs	142
II.4. Les éléments traces	146
II.5. Influence des apports atmosphériques	148
II.5.1. Principe de la correction des apports atmosphériques	148
II.5.2. Teneurs en chlorures dans les eaux de surfaces du Milo	149
II.5.3. Corrections atmosphériques des transports fluviaux d'éléments dissous	149
III. Type d'altération chimique.....	150
IV. Bilan du CO ₂ consommé par altération chimique	152
V. Bilan de l'érosion chimique et vitesse d'approfondissement des profils de l'altération	154
VI. Comparaison des vitesses d'érosion chimique et mécanique.....	156
VII. Conclusion	157
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	159
I. Rappel des objectifs de la thèse.....	159
II. Synthèse des résultats	160
II.1. Etats de surface et variables hydro-climatiques du bassin versant	160
II.2. Teneurs des sédiments de fond en REE, éléments majeurs et traces	160
II.3. Flux de matières dissoutes et particulaires exportées et vitesses d'érosion et d'altération associées.....	161
II.3.1. Les eaux de pluie.....	161
II.3.2. Les eaux du Milo.....	162
II.4. Degré de contamination des sédiments, des eaux et variation spatio-temporelle.....	163
III. Perspectives.....	163
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	165
Annexes	185

REMERCIEMENTS

Sans l'aide financière du Service de la Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France en Guinée, le soutien complémentaire du Laboratoire EcoLab, le concours de l'Université Julius Nyerere de Kankan (UJNK) et du Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique (MESRS), ce travail n'aurait certainement pas vu le jour. Nous voudrions signifier aux uns et aux autres notre profonde gratitude.

Ce document est le résultat d'un travail de longue haleine. Il a débuté en octobre 2013 par des discussions sur l'objectif du projet entre Alain DAUTA, Eric CHAUVET et moi-même au bord de la rivière Milo. Une fois le projet établi, j'ai déposé une demande de candidature de bourse en alternance auprès du SCAC, ce qui m'a permis de venir en France et de m'inscrire à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT) en vue de l'obtention d'un doctorat au sein de l'Ecole Doctorale SDU2E. C'est pourquoi je remercie en premier lieu toutes les personnes (mentionnées ou non) qui ont rendu possible le début de cette coopération franco – guinéenne entre l'UJNK et l'INPT.

Mes travaux de laboratoire ont été réalisés en France (principalement), les travaux de terrain et la rédaction en Guinée. J'ai eu la chance d'avoir un directeur de thèse dans chaque pays pour me guider, Jean Luc PROBST m'a enseigné la rigueur du travail au sein du laboratoire et Kaba SIDIBE m'a encouragé à surmonter les conditions difficiles du travail de terrain (réalisées avec l'aide indéfectible de Mamoudou DIOUBATE du département de Sociologie de l'UJNK). Mais, outre ceux-ci, ce sont le personnel d'EcoLab en général et de l'équipe BIZ (Biogéochimie Intégrative de la Zone critique) en particulier, qui m'ont aidé à faire aboutir ce travail à son terme. Après tant d'efforts et d'empressement, tant de phrases écrites, relues, corrigées, voilà qu'il devient difficile d'y mettre un point final. Bien que j'ai toujours considéré cette thèse comme le début d'une nouvelle étape plutôt que la conclusion à ma vocation d'enseignant chercheur, il reste difficile de réaliser que je suis maintenant arrivée à cette charnière.

En me remémorant ce parcours, je sais que je dois remercier beaucoup de monde, et c'est un plaisir que de d'aborder ce moment.

Tout d'abord je remercie vivement les membres du jury, Souad HAIDA (Professeur à l'Université Ibn Tofail, Laboratoire des Géosciences des Ressources Naturelles – LGRN – Maroc), Didier ORANGE (Chargé de recherche à l'IRD, HDR, UMUR Eco&Sols), Wolfgang LUDWIG (Professeur à l'Université de Pergignan Via Domitia – UPDVD – CEFREM), Anne PROBST (Directrice de Recherche au CNRS, EcoLab), d'avoir accepté d'examiner ce travail !

Je tiens à remercier Jean-Luc PROBST, mon directeur de thèse qui m'a fait confiance. Tout au long de ce travail, vous m'avez épaulé, guidé et soutenu. Votre encadrement chaleureux, vos enseignements, conseils, éclairages et surtout la bonne humeur qui m'ont permis de mettre un pied dans le monde de la recherche biogéochimique et de rencontrer de nombreux collaborateurs.

Je pense ensuite à mon co-directeur de thèse, Kaba SIDIBE, aux autorités et aux collègues de l'Université Julius Nyerere de Kankan. Au-delà de la science, votre patience, optimisme, m'ont très souvent aidé. Alors, vraiment, un grand merci.

Je remercie Alain DAUTA, Eric CHAUVET et Frédéric JULIEN qui m'ont encadré depuis le master ; ils m'ont introduit à EcoLab et présenté aux différents chercheurs. Merci à vous pour le support scientifique qui m'a permis de combler mes insuffisances en matière de méthodologie, d'analyse et de recherche. Vous avez consacré votre temps à toujours nous accueillir à Blagnac et à nous y ramener quelle que soit l'heure (départ à 6 heure du matin), à la lecture de notre travail et de nous faire des remarques et suggestions, vos conseils

pendant mes séjours de recherche à Toulouse. Nous remercions également vos épouses et enfants pour leur hospitalité sans faille. Vous avez brisé notre solitude en nous entourant d'une humanité et d'une fraternité que nous avons considérée très africaines. Mille et un merci pour les vaccins de mon Junior, la visite au plateau de Beille (qui restera un souvenir mémorable), le tour des magasins de Toulouse, les nombreux et bons repas partagés chaleureusement ensemble en compagnie de vos familles,

Toute notre reconnaissance à Monsieur Mamadou Samba BARRY pour son soutien financier, matériel, moral et scientifique.

Je remercie également Stéphane BINET pour l'encadrement et les tutos sur le SIG, Marion Dédé TETEGAN et Laure GANDOIS pour tous leurs conseils et encouragements.

Je remercie vivement mon ami Mamoudou CAMARA alias "MUSTIK" grâce à qui nous avons pu réaliser une bonne campagne d'échantillonnage en vue de mon second séjour en France (octobre 2014 – février 2015). Que Mohamed DIAKITE et Thierno Boubacar BAH Spécialistes SIG, Chef de station, CRA Bordo pour le premier et du Laboratoire de Géomatique du CERE trouvent ici l'expression de notre reconnaissance. Leurs contributions m'a permis d'obtenir des cartes thématiques.

Merci à l'équipe Biz et à toutes les équipes de recherche d'EcoLab dont il serait un peu long de citer ici toutes ces personnes conviviales qui ont rendus mon séjour agréable. Merci pour votre sympathie, vos conseils précieux et avisés.

Merci aussi aux frères AMINE Zettam, Ben Abdel Kader et Chuxian LI pour les discussions sur les MNT, pour ces riches descriptions des paysages désertiques, (comme si on y était) et pour les restaurants Chinois. A Stéphane MOMBO pour les astuces R et l'appartement pour ce dernier weekend de ce février 2016. Et bien sûr à tous doctorants Guinéens de Toulouse, Bordeaux, Dijon et à la Rochelle. A Mamadou Saliou BARRY de l'INS qui m'a beaucoup écouté et soutenu, redonné confiance et consolé quand tout partait en vrille, pour sa bonne humeur, sa présence et son idée lumineuse de m'inviter à terminer ce manuscrit dans le confort du Cabinet de Consultation et de Diagnostic (CCD) qui nous a permis de booster notre rédaction loin du bruit des enfants et du voisinage de la maison.

Je souhaite remercier également tous ceux qui de près ou de loin, à un moment ou un autre, pendant ces deux années au sein du Campus ENSAT, m'ont aidé techniquement et/ou simplement par leur bonne humeur ou leur gentillesse, et font que je garde un merveilleux souvenir du temps passé là-bas.

Enfin un merci qui voudrait en dire bien plus, à mes parents et surtout à ma chère épouse Fatoumata Binta SOW qui a toujours une pensée pour moi, nos enfants Mouhammadou Billo, Aboubacar et Fatoumata Lamara (Nenna) pour leur soutien dans les moments difficiles pendant cette thèse et aussi d'avoir courageusement supportés mes absences lors de mes navettes Guinée – France et la très longue période de convalescence après l'accident survenu en fin avril 2016. Je vous demande pardon. Les irremplaçables NENNA, Fatoumata Gallé SOW, Mamadou Yéro BARRY (SIR Kankan), mon oncle Amadou Saïkou DIALLO, Tante Salimatou SOW, les frères BALDE ... parce que vous m'avez toujours laissé libre de mes choix, parce que vous m'avez apporté un soutien indéfectible dans tous les moments, et parce que vous m'avez permis de réaliser ce qui était important pour moi en étant toujours proches malgré la distance.

Ces personnes ci-dessus mentionnées ne peuvent toutefois être tenues pour responsables des opinions émises et des réflexions faites dans ce travail, encore moins des insuffisances dont nous restons conscients : les approximations, les lacunes, les erreurs ou les incohérences possibles nous sont naturellement imputables.

Et puis merci à toi qui a pris la peine de lire ces quelques lignes et peut être la suite de ce manuscrit.

LISTE DES ABREVIATIONS UTILISEE DANS CETTE ETUDE

AFNOR : Association Française de Normalisation
APA : United States Environmental Protection Agency
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CEC : Capacité d'Echange Cationique
CERE : Centre d'Etude et de Recherche en Environnement
CNRS : Centre National de Recherche Scientifique
COD : Carbone Organique Dissous
COP : Carbone Organique Particulaire
CRAB : Centre de Recherche Agronomique de Bordo
ECOLAB : Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle
EDTA : acide Ethylène Diamine Tetra-Acétique
ENSAT : Ecole Nationale Supérieure d'Agriculture de Toulouse
ET : Elément Traces
ETP : Evapotranspiration Potentielle
ETR : Evapotranspiration Réelle
FAO : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture
GET : Géosciences et Environnement Toulouse
HREE : Heavy Rare Earth Elements
IGN : Institut Géographique National
INPT : Institut National Polytechnique de Toulouse
INS : Institut National des Statistique
IRD : Institut de Recherche pour le Développement
IRMS : Isotope Ratio Mass Spectrometer
LGRN : Laboratoire des Géosciences des Ressources Naturelles
LREE : Light Rare Earth Elements
MBE : Master Biodiversité et Ecologie de Kankan
MES : Matière En Suspension
MESRS : Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
MREE : Medium Rare Earth Elements
MSA : Acide Méthane Sulfonique
OMP : Observatoire Midi-Pyrénées
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
ORSTOM : Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer
PAAS : Post-Archean Australian Shale
REE : Rare Earth Element ou terres rares
SARM : Service d'Analyse des Roches et des Minéraux
SCAC : Service de la Coopération et d'Action Culturelle
SDU2E : Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace
SENASOL : Service National des Sols
TDS : Total Dissolved Solid
TSS : Transport Solides Spécifiques
UCC : Upper Continental Crust
UJNK : Université Julius Nyerere de Kankan
UMR : Unité Mixte de Recherche
UPS : Université Paul Sabatier

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma global du devenir des matières organiques transportées par les fleuves vers les océans. D'après (Probst, 2005).	2
Figure 2 : Représentation d'un bassin versant d'ordre 3 avec ses caractéristiques topographiques et anthropiques (d'après N'Guessan, 2008).....	8
Figure 3 : Répartition mondiale de la consommation de CO ₂ par altération chimique. Notez que la moyenne globale pour les zones exoréiques est ~ 2t C km ⁻² a ⁻¹ (d'après Hartmann <i>et al.</i> , 2009).....	11
Figure 4 : Localisation de la station de Kankan (rond rouge) sur la rivière Milo en Guinée et autres stations (carrés noirs) du réseau IDAF dans la même zone géographique. Le programme IDAF (IGAC/DEBITS/AFRIQUE) a permis la mise en place d'un réseau de collecte de pluie (pour l'analyse des majeurs) sur tout le continent africain dont l'objectif principal était de mesurer les dépôts atmosphériques à l'échelle du continent.	16
Figure 5 : Ensemble lithologique simplifié du bassin versant de la rivière Milo	17
Figure 6 : Sols du bassin versant de la rivière Milo. Source : CERE/SENASOL (1998)...	19
Figure 7 : Végétation du bassin versant de la rivière Milo	21
Figure 8 : Zones agricoles dans le bassin versant de la rivière Milo. Source : CERE/SENASOL (1998).....	23
Figure 9 : Méthode d'ordination des cours d'eau de Strahler (1957). Source : éléments d'hydrologie de surface, J.P. Laborde, édition 2009.....	24
Figure 10 : Variation interannuelles des précipitations mesurées à la station météorologique de Kankan au cours de la période 1951 – 2015. En trait continu, la moyenne interannuelle et en pointillé, la tendance à long terme.....	25
Figure 11 : Fluctuations interannuelles de la température moyenne de l'air mesurée à la station météorologique de Kankan au cours de la période 1980 – 2015. En trait continu, la moyenne interannuelle et en pointillé, la tendance à long terme	26
Figure 12 : Variations du débit journalier du Milo durant la période étudiée. Les ronds noirs représentent les périodes de prélèvement sur le Milo	28
Figure 13 : Courbe de tarage recalculée à partir des barèmes de conversion hauteur-débit établi par l'ORSTOM (aujourd'hui IRD) en 1996	28
Figure 14 : Schéma de calcul des besoins en eau des cultures ou de l'évapotranspiration maximale ETC selon la méthode de la FAO- 56 (Allen <i>et al.</i> , 1998).....	29
Figure 15 : Estimation de l'ETP calculée selon la formule de Thornthwaite.....	32
Figure 16 : Fluctuations des débits, précipitations et de la température moyenne du Milo au niveau de Kankan pour la période 1950 – 2015. Zone grise : grande période de sécheresse de 1983 à 1993.....	33
Figure 17 : Bilan hydrologique annuel du bassin versant pour la période de 1980 à 2014	33
Figure 18 : Localisation des sites de prélèvements.....	38
Figure 19 : Relief du bassin versant de la rivière Milo	39
Figure 20 : Hydrographie détaillée du bassin versant du Milo	41
Figure 21 : Différents protocoles de traitement et d'analyse des échantillons prélevés dans le bassin du Milo	45
Figure 22 : Unité de filtration des eaux, Laboratoire MBE UJN Kankan.....	46
Figure 23 : Diagramme montrant la taille des principaux constituants de la matière organique contenue dans les eaux naturelles (d'après Petit Jean <i>et al.</i> , 2004). Le terme CS se rapporte aux composés simples comme les carbohydrates, les glucides et les lipides. Le poids moléculaire est en nanogramme	47
Figure 24 : Diagramme de Hjulström (1935) montrant le comportement des particules (érosion, transport, sédimentation) en fonction de leur taille et de la vitesse du courant ..	59
Figure 25 : Granulométrie des sédiments du bassin versant du Milo : argiles < 2µm, 2 < limons < 63µm, 63 < sables < 2000µm	61

Figure 26 : Diagramme ternaire de la distribution spatiale des fractions granulométriques (<2mm) des sédiments du bassin versant du Milo	62
Figure 27 : Diagramme ternaire de la distribution spatiale des fractions fines (<63µm) des sédiments du bassin versant du Milo : argile <2 µm, limons fin (LF) de 2 à 20 µm, limons grossiers (LG) de 20 à 63 µm	62
Figure 28 : Distribution granulométrique (en % cumulés : a) et des tailles de particules (en % du total : b) d'un sédiment (fraction < 2 mm) prélevé en septembre 2014 à la station amont ville de Kankan. A = Argiles, LF = Limons-fins, LG = Limons-grossiers, SF = Sables-fins, SG = Sables-grossiers	63
Figure 29 : Variations mensuelles de la distribution des sédiments (fractions < 2 mm : a ; fractions < 63µm : b) du Milo à Kankan dans un diagramme ternaire. Stations amont (ronds bleus) et aval (triangles rouges) de la ville de Kankan. LF = limons fins, LG = limons grossiers.....	63
Figure 30 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages d'argiles (<2µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan.....	64
Figure 31 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages de limons (2 à 63µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan	64
Figure 32 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages de sables (63 à 200 µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan	65
Figure 33 : Diagramme ternaire de la composition en éléments majeurs des sédiments du Bassin Versant du Milo prélevés au cours de la campagne de Juin-Juillet 2013. Chaque point représente une des 24 stations de prélèvement sur le Milo de l'amont vers l'aval et sur ses différents affluents (cf. figure 18)	66
Figure 34 : Diagramme ternaire de la composition des principaux oxydes dans les sédiments du Bassin Versant du Milo	66
Figure 35 : Diagramme ternaire de la composition des principaux oxydes dans les sédiments des stations amont et aval de la ville de Kankan.....	67
Figure 36 : Variation spatiale des teneurs en terres rares dans les sédiments du bassin versant du Milo	71
Figure 37 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments du bassin versant du Milo. Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvrent les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations.....	71
Figure 38 : Variation temporelle des teneurs en terres rares dans les sédiments de la station Bordo (Station A), en amont de la ville de Kankan.....	74
Figure 39 : Variation temporelle des teneurs en terres rares dans les sédiments de la station Karifamoriah (Station B), en aval de la ville de Kankan	74
Figure 40 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments de la station Bordo (amont). Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations	75
Figure 41 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments de la station Karifamoriah (aval). Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations.....	75
Figure 42 : Variabilité saisonnière des teneurs moyennes en terres rares des sédiments des stations amont et aval de Kankan	76
Figure 43 : Profils de distribution des REE des sédiments du bassin du Milo normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985	77
Figure 44 : Profils de distribution des REE des sédiments du bassin du Milo normalisés par rapport à l'UCC de Taylor & McLennan 1985.....	77

Figure 45 : Profils de distribution des REE des sédiments de la station Bordo (amont), normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985.....	78
Figure 46 : Profils de distribution des REE des sédiments de la station Karifamoriah (aval), normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985.....	78
Figure 47 : Relations entre le rapport (La/Yb) _N et la proportion des éléments majeurs (en %) dans les sédiments du Milo (1) et ceux des stations amont (ronds noirs) et aval (ronds blancs) de la ville de Kankan (2).....	80
Figure 48 : Ordre d'abondance des éléments traces dans les sédiments du Milo (par ordre décroissant en bleu) comparé avec les teneurs correspondantes dans le PASS (vert) et dans l'UCC (rouge).....	81
Figure 49 : Distribution des concentrations des éléments traces (ET) dans les sédiments du bassin versant du Milo (stations 1 à 24. Comparaison avec les teneurs dans le PAAS et l'UCC.....	82
Figure 50 : Variations mensuelles des concentrations des ET dans les sédiments du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan. Comparaison avec les teneurs dans le PAAS et l'UCC.....	83
Figure 51 : Variation saisonnière (saison sèche, saison humide) des teneurs en éléments traces des sédiments (< 63µm) en aval de la ville de ville de Kankan (station B).....	84
Figure 52 : Variation saisonnière (saison sèche, saison humide) des % des différentes fractions granulométriques des sédiments de la station B (en aval de la ville de Kankan).....	84
Figure 53 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant l'Al comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs).....	86
Figure 54 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant Sc comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs).....	87
Figure 55 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant Ti comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs).....	87
Figure 56 : Comparaison des FE calculés pour les éléments traces avec Sc, AL et Ti comme éléments normalisant. Cas des sédiments des stations (1) de Mamadidou sur le Milo, (14) de Kounankoro et (16) de Débékoro. Les stations 1, 14 et 16 sont respectivement l'amont du Milo, l'amont de Kankan et Kankan ville. Le trait en pointillé, représente la limite du fond géochimique fixée à 2.	88
Figure 57 : Distribution des phases extractible et résiduelle des ET dans les sédiments de fond du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de Kankan.....	90
Figure 58 : Distribution des phases résiduelle et du % extractible des ET dans les sédiments de fond du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de Kankan.....	92
Figure 59 : Relation entre le pourcentage de la part extractible et le facteur d'enrichissement (FE) calculés dans les sédiments des stations amont et aval (1) de Kankan et dans celles du bassin du Milo (2) ; exemples de Zr et Hf (à gauche) d'origine naturelle et Sb et Zn (à droite) d'origine anthropique.....	93
Figure 60 : Variation temporelle du pH dans les eaux de pluie en 2015 à Kankan pour chacun des évènements pluviométriques (P1 à P14).....	98
Figure 61 : Relation entre le pH et l'alcalinité dans les eaux de pluie à Kankan pour chacun des évènements pluvieux de l'année 2015.....	98
Figure 62 : Représentation des balances ioniques calculées pour les eaux de pluie à Kankan en 2015. P1 à P14 : évènements pluvieux échantillonnés au cours de l'année...99	99
Figure 63 : Diagramme ternaire de la composition en anion des eaux de pluie en 2015 à Kankan.....	100
Figure 64 : Diagrammes ternaires de la composition des cations des eaux de pluie en 2015 à Kankan.....	100

Figure 65 : Variabilité temporelle de l'intensité des pluies (pointillés gris) et des concentrations en cations et anions majeurs (courbes bleues) dans les eaux de pluies à Kankan en 2015.....	101
Figure 66 : Faciès géochimique des pluies du bassin du Milo (domaine soudano-guinéen). Les concentrations sont en $\mu\text{eq.L}^{-1}$, à l'exception de la silice en $\mu\text{mole.L}^{-1}$	102
Figure 67 : Relations inter-éléments dans les eaux de pluies de Kankan.....	103
Figure 68 : Quelques exemples de corrélations entre éléments dans eaux de pluie à Kankan.	105
Figure 69 : Diagramme ternaire de la composition en anion des eaux du Milo à la station aval de la ville de Kankan	106
Figure 70 : Diagrammes ternaires de la composition des cations des eaux du Milo à la station aval de la ville de Kankan ; a montée des eaux, b décrue	106
Figure 71 : Gamme de variation des concentrations en cations, anions et silice dissoute dans les eaux du Milo. Les rectangles rouges s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein noir) et de la moyenne (trait vert). Les barres verticales représentent les barres d'erreurs.....	107
Figure 72 : Composition chimique relative moyenne en éléments majeurs en mg.L^{-1} de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle globale (Meybeck, 1979) et du Milo à Kankan pour la période 2014-2015. (Valeurs dans le tableau 2).....	108
Figure 73 : Variations temporelles du débit et des concentrations en cations et anions majeurs dans les eaux du Milo aux stations amont et aval de la ville de Kankan	109
Figure 74 : Relation entre les teneurs de quelques éléments majeurs dissous dans les eaux du Milo à la station amont de la ville de Kankan.....	110
Figure 75 : Evolution spatiale des teneurs moyennes en COD dans les eaux du bassin versant du Milo (stations 2D à 24 G) ; ronds rouges pour les affluents et ronds bleus pour le Milo	111
Figure 76 : Evolution temporelle du débit et des teneurs moyennes en COD dans les eaux du Milo aux stations amont (courbe bleu) et aval (courbe rouge) de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2014	112
Figure 77 : Evolution temporelle du débit et des pourcentages de variations des chlorures entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan.....	113
Figure 78 : Evolution temporelle du débit et des pourcentages de variations du COD entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan.....	113
Figure 79 : Distribution des teneurs moyennes (C) en éléments traces dissous dans les eaux du Milo, comparées à celles d'autres hydro-systèmes tropicaux (Amazone, Congo et Niger).....	115
Figure 80 : Exemples de relations entre éléments traces et majeurs dans les eaux du Milo aux stations amont (bleu) et aval (rouge) de la ville de Kankan	116
Figure 81 : Evolution de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ (‰) en fonction du débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) à Kankan durant la période d'étude (2014 – 2015)	117
Figure 82 : Relations entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans les eaux du Milo aux stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds rouges) de la ville de Kankan au cours du cycle hydrologique 2014-2015	118
Figure 83 : Moyennes mensuelles de teneurs en MES aux stations amont (bleu) et aval (en rouge) et du débit (points gris) de la ville de Kankan.....	125
Figure 84 : Relation entre les concentrations en MES et les débits dans les eaux du Milo aux stations amont (ronds bleus) et aval (ronds rouges) de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2015.....	126
Figure 85 : Variations temporelles des concentrations en MES et des débits sur le Milo à la station amont de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2015	126
Figure 86 : Evolutions temporelles du débit et du $\Delta\%$ des flux de MES entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan	127
Figure 87 : Relations entre les flux des matières en suspension calculés semaine par semaine et les débits hebdomadaires du Milo à la station aval, (zone soudano-guinéenne). En haut relation en coordonnées normales ; en bas, valeurs logarithmiques	129

Figure 88 : Relation entre les flux de matières en suspension hebdomadaires ($t.s^{-1}$) et les débits liquides ($m^3.s^{-1}$) moyens hebdomadaires dans Milo pour la saison 2014 – 2015. Stations amont (ronds bleus) et aval (cercles rouges) de la ville de Kankan	130
Figure 89 : Relations entre le débit ($m^3.s^{-1}$) et le total mensuel des MES ($mg.L^{-1}$) pour la rivière Milo à la station aval de la ville de Kankan	130
Figure 90 : Relations entre les débits et les concentrations de MES pour la station amont (en haut) et aval (en bas) de la ville de Kankan pour la période d'observation des flux particulaires (2014 – 2015). Montée des eaux (courbes bleues), décrue (courbes rouges)	131
Figure 91 : Comparaison des débits mensuels entre les années 1987 et 2014.....	133
Figure 92 : Relation entre la charge en MES mesurée sur le Milo en aval de la ville de Kankan et celle mesurée en amont. Les points entourés par l'enveloppe pointillés représentent des charges en MES plus importantes à l'aval qu'à l'amont, mettant en évidence une contribution des rejets de la ville de Kankan	133
Figure 93 : Relation entre le transport spécifique de MES et l'intensité du drainage pour 20 bassins fluviaux d'Afrique tropicale. 1 Niger à Siguiri, 2 Falémé aval à Kidira, 3 Gambie amont à Kédougou, 4 Gambie aval à Gouloumbou, 5 Logone Chari amont à Lai Manda SSahr, 6 Logone Chari aval à N'Djaména, 7 Milo à Kankan (cette étude), 8 Milo à Kankan (Orange, 1992), 9 Niger amont à Bamako, 10 Niger aval à Lokoja, 11 Niger entrée cuvette à Ké-Macina, Douna, 12 Niger moyen à Niamey, 13 Niger sortie cuvette à Diré, 14 Oubangui à Bangui, 15 Ouham à Batangafo, 16 Sénégal à Bakel, 17 Sénégal aval à Dagana, 18 Tinkisso amont à Dabola, 19 Niger à Banankoro, 20 Niger à Koulikoro, 21 Niger_Ké-Macina, 22 Bani à Douna.....	134
Figure 94 : Relation entre les flux journaliers d'éléments majeurs mesurés dans les eaux de pluies collectées à Kankan et ramenés à l'ensemble du bassin versant du Milo et l'intensité des précipitations mesurées à Kankan. Ces figures mettent en évidence le phénomène «wash-out» dans les eaux de pluies à Kankan lors des premiers évènements de l'année en avril et mai (triangles rouges).....	139
Figure 95 : Relations débit-concentration pour les différents éléments dissouts (Silice, Na^+ , Mg^{2+} et K^+) dans les eaux du Milo aux stations amont (à gauche) et aval (à droite) de la ville de Kankan	141
Figure 96 : Relations débit-concentration dans les eaux du Milo aux stations amont (gauche) et aval (droite) de la ville de Kankan : cas du bicarbonate et du calcium montrant des hystérésis entre la montée des eaux (courbes bleues) et la décrue (courbes rouges)	141
Figure 97 : Transport mensuel cumulé de matières dissoutes en 2014 – 2015 du Milo à Kankan	144
Figure 98 : Relation entre le flux de matières dissoutes et le débit écoulé en 2014 – 2015 dans le Milo à Kankan.....	145
Figure 99 : Relation entre le transport spécifique en éléments dissouts et l'intensité du drainage pour 20 bassins fluviaux d'Afrique tropicale. 1 Niger à Siguiri, 2 Falémé aval à Kidira, 3 Gambie amont à Kédougou, 4 Gambie aval à Gouloumbou, 5 Logone Chari amont à Lai Manda Sahr, 6 Logone Chari aval à N'Djaména, 7 Milo à Kankan (cette étude), 8 Milo à Kankan (Orange, 1992), 9 Niger amont à Bamako, 10 Niger aval à Lokoja, 11 Niger entrée cuvette à Ké-Macina, Douna, 12 Niger moyen à Niamey, 13 Niger sortie cuvette à Diré, 14 Oubangui à Bangui, 15 Ouham à Batangafo, 16 Sénégal à Bakel, 17 Sénégal aval à Dagana, 18 Tinkisso amont à Dabola, 19 Niger à Banankoro, 20 Niger à Koulikoro, 21 Niger_Ké-Macina, 22 Bani à Douna.....	146
Figure 100 : Relation entre le flux de quelques métaux traces dissouts et le débit écoulé en 2014 – 2015 dans le Milo à Kankan	148
Figure 101 : Variabilité temporelle des teneurs en chlorures et du débit du Milo au cours du cycle hydrologique 2014 – 2015 aux stations amont (courbe bleue) et aval (courbe rouge) de la ville de Kankan.....	149

Figure 102 : Variations mensuelles du débit moyen mensuel du Milo et de l'indice d'altération Re calculée pour le bassin versant du Milo à Kankan et durant la période 2014 – 2015	152
Figure 103 : Comparaison entre le flux spécifique de CO ₂ consommé sur le bassin versant du Milo (bleu) à ceux d'autres bassins versants du monde, recouverts en partie ou en totalité de sols latéritiques. 1 Amazone, 2 Orinoco, 3 Jiparana, 4 Milo à Kankan, 5 Tinkisso à Dabola, 6 Parana, 7 Gambie à Kédougou, 8 Ouham à Batangafo, 9 Jamari, 10 Zaire, 11 Niger à Sigouri, 12 Niger, 13 Niger à Bamako, 14 Chari à Logone, 15 Niger à Kémacina, 16 Falémé à Kidira, 17 Sénégal à Dagana.....	153
Figure 104 : Relation entre le flux de CO ₂ consommé mensuellement et les volumes d'eaux écoulées à la sortie de la ville de Kankan au cours de l'année 2014-2015.....	153
Figure 105 : Relation entre le flux de CO ₂ consommé par l'altération des silicates et le ruissellement annuel pour certains bassins fluviaux du monde. En cercles noirs, les bassins latéritiques et les cercles blancs, les bassins non latéritiques. Pour les bassins latéritiques et les cercles blancs, les bassins non latéritiques. Pour les bassins latéritiques, a Amazone, b Orinoco, c Jiparana, d Milo (Orange, 1992), e Tinkisso à Dabola, f Parana, g Gambie à Kédougou, h Ouham à Batangafo, i Jamari, j Zaire, k Milo (cette étude), l Niger à Sigouri, m Niger, n Niger à Bamako, o Chari-Logone, p Niger à Ké-Macina, q Falémé à Kidira, r Sénégal à Dagan ; pour les bassins non latéritique, 1 Amur, 2 Colorado, 3 Columbia, 4 Danube, 5 Fraser, 6 Ganges–Brahm, 7 Godavari, 8 Huanghe, 9 Hungo, 10 Indus, 11 Lena, 12 Limpopo, 13 Mackenzie, 14 Magdalena, 15 Mehandi, 16 Mekong, 17 Mississippi, 18 Murray, 19 Negro, 20 Nile, 21 Ob, 22 Orange, 23 Po, 24 Severnaia Dvina, 25 Susitna, 26 Xi Jiang, 27 Yangtze et 28 Yukon	154
Figure 106 : Schéma du taux d'altération physique et chimique et processus de formation de profil latéritiques dans le bassin du Milo	157

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Composition chimique moyenne en mg.L ⁻¹ des océans et des cours d'eau ; seuls les éléments dont les concentrations sont $\geq 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont considérés.....	9
Tableau 2 : Composition chimique moyenne en éléments majeurs (concentration mg.L ⁻¹) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle mondiale et celle du Milo en amont de Kankan	11
Tableau 3 : Estimation des flux essentiels de matière en suspension (en 10 ¹² g.an ⁻¹) transportés par les cours d'eau vers l'océan ; COP = carbone organique particulaire	12
Tableau 4 : Exemple de facteur correctif K en fonction du mois et la latitude	31
Tableau 5 : Production et rendement des principales cultures de la Guinée	34
Tableau 6 : Production agricole vivrière et industrielle de la Haute Guinée	34
Tableau 7 : Caractéristiques des cours d'eau et des stations de prélèvements. ID : numéros correspondant à ceux de la figure 18.....	42
Tableau 8 : Limites de détection et de quantification des anions et cations en Chromatographie Ionique Haute Performance	49
Tableau 9 : Validation du protocole de fusion alcaline par comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées des matériaux de référence LKSD 3 et SRM 1646-2. R = taux de recouvrement (valeur mesurée/valeur certifiée) x 100 et E = erreur de la mesur ..	54
Tableau 10 : Les différentes classes granulométriques couramment utilisées par les pédologues et les sédimentologues	60
Tableau 11 : Symboles et numéros atomiques des 14 terres rares analysés	68
Tableau 12 : Teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des REE dans les sédiments du bassin versant du Milo comparées aux valeurs de la littérature : a Bowen (1979) ; b PAAS : Post Archean Australian Shale ; b UCC : Upper Continental Crust (Taylor and McLennan 1985).....	70
Tableau 13 : Matrice de corrélation (r^2 ; n = 30) des terres rares des sédiments du bassin versant du Milo	72
Tableau 14 : Matrice de corrélation (r^2 ; n = 12) des terres rares des sédiments de la station à l'aval de la ville de Kankan.....	72
Tableau 15 : Matrice de corrélation (r^2 ; n = 12) des terres rares des sédiments de la station amont de la ville de Kankan	72
Tableau 16 : Teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des REE dans les sédiments du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan, comparées aux teneurs de la littérature : a Moyennes des sédiments fluviaux à l'échelle globale (Bowen, 1979) ; ^b PAAS et ^b UCC (Taylor and McLennan 1985)	73
Tableau 17 : Valeurs des anomalies et du fractionnement des REE dans le bassin du Milo et aux stations amont et aval de la ville de Kankan, normalisées par rapport au PAAS et à l'UCC.	78
Tableau 18 : Teneurs en ET dans les sédiments du bassin versant du Milo comparées aux valeurs du PAAS et de l'UCC.....	81
Tableau 19 : Degré d'enrichissement en fonction de la valeur du FE, d'après Sutherland (2000).....	85
Tableau 20 : Synthèse des FE calculés pour les métaux des sédiments du BV du Milo en fonction des 3 trois normalisant utilisés (Al, Sc et Ti)	89
Tableau 21 : Composition chimique en anions et cation éléments majeurs (en $\mu\text{eq.L}^{-1}$), en silice (en $\mu\text{mole.L}^{-1}$) et COD (en mg.L ⁻¹) dans les eaux de pluie à Kankan en 2015	100
Tableau 22 : Matrice de corrélation entre les ions majeurs dans les eaux de pluie	102
Tableau 23 : Concentrations moyennes en éléments traces des pluies (en $\mu\text{g.L}^{-1}$). Moy. = moyenne ; Méd. = médiane ; Min. = minimum et Max. = maximum.....	103
Tableau 24 : Composition chimique moyenne des eaux du Milo ^A . Comparaison avec trois autres sites (Niger ^C à Siguiri, Milo ^C à Kankan et Niger ^D à Bamako). A = amont ; B = aval ; Min= minimum ; Max= maximum ; Moy= moyenne	105

Tableau 25 : Coefficient de corrélation (Pearson) entre les teneurs en éléments majeurs en solution à amont de la ville de Kankan	109
Tableau 26 : Teneurs en éléments traces dissous dans les eaux du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan. Min = minimum ; Max = maximum ; Med = médiane ; Moy = moyenne. CNRM = Concentration naturelle des rivières du monde (Meybeck et Helmer, 1989)	114
Tableau 27 : Flux total d'éléments majeurs ($t.an^{-1}$) dans la phase dissoute des eaux de pluies sur l'ensemble du bassin du Milo calculés à partir des mesures effectuées à la station de Kankan (Guinée).....	140
Tableau 28 : Bilan mensuel en tonnes sur l'année 2014 – 2015 des éléments majeurs dissous (Σ cations et anions) avec le COD et la silice dissoute	143
Tableau 29 : Bilan annuel ($kg.an^{-1}$) et spécifique ($kg.km^2.an^{-1}$) sur l'année 2014 – 2015 des métaux traces dissous	146
Tableau 30 : Correction des apports atmosphériques sur le flux dissous des eaux du Milo ($t.an^{-1}$)	150
Tableau 31 : Résultats du rapport Re sur le Milo pour les stations amont et aval de la ville de Kankan comparé aux valeurs moyennes dans différentes stations du bassin du Niger et certains de ses affluents (Bani, Milo et Tinkisso).....	152
Tableau 32 : Surface relative (S en %) occupée par chaque type de roche et composition chimique (C en %) de chacune. Estimation de la Composition chimique moyenne du substratum géologique du bassin versant du Milo à Kankan. * Moyenne % = $\Sigma S\% \times C\%$	155

INTRODUCTION GENERALE

Les écosystèmes aquatiques recouvrent 70% de la surface de la planète, dont 2,5% d'eau douce. A l'origine de la vie sur la Terre, ils sont désormais menacés par les pollutions dues aux activités humaines (cultures intensives, urbanisation et industrialisation). Les dégradations qui en résultent se traduisent par la destruction des biotopes, une diminution de la diversité des biocénoses et des perturbations dans les cycles des éléments minéraux nécessaires à la vie.

Sur la terre, une espèce à part, l'homme (*Homo sapiens*) interagit avec son environnement et les autres espèces vivantes pour modifier profondément et durablement la structure et le fonctionnement de l'ensemble des écosystèmes (Pimm *et al.*, 1995 ; Lövei, 1997 ; Vitousek *et al.*, 1997 ; Western, 2001). Cette capacité de façonner son environnement à sa guise lui confère le statut du meilleur « ingénieur écologique » de la planète (« ecological engineers » *sensu* Jones *et al.*, 1994). Ainsi, dans la chaîne trophique, il apparaît comme l'espèce clé-de-voûte absolue, « keystone species », selon l'expression de Power *et al.*, (1996). Toutefois, son impact sur son environnement ne devient significatif qu'à partir du moment où il se sédentarise et commence à utiliser des outils probablement entre l'an 12 500 et l'an 7 500 avant Jésus Christ. Ainsi dès cette période un long processus de déforestation va commencer et s'intensifier avec l'avènement de l'agriculture. Il se poursuit de nos jours en concomitance avec la croissance démographique et l'industrialisation qui marquent le point de départ des changements globaux des écosystèmes. Ces changements conduisent à une dégradation inquiétante des biens et services fournis à l'homme par les écosystèmes, remettant en cause son existence (Daily, 1997 ; Western, 2001 ; Millenium Ecosystem Assessment, 2005).

Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, le secteur industriel s'est développé sans préoccupation des rejets d'éléments toxiques sur des sols vulnérables et caractérisés par un équilibre fragile. Aujourd'hui, ce patrimoine est menacé à la fois par le lourd héritage du passé et par l'extension des surfaces consacrées au développement industriel (Lecomte, 1998).

Les milieux aquatiques continentaux sont une source importante de biens et de services, dont la valeur économique est évidente pour les sociétés humaines (Gleick, 1993 ; Costanza *et al.*, 1997, 1998, 2014). L'eau potable est source de vie. Les cours d'eau sont des voies de communication commerciales et représentent un élément essentiel pour irriguer les domaines agricoles, produire de l'énergie et permettre les pêches continentales ..., (Gleick, 1993). Par ailleurs, les granulats extraits du lit des rivières constituent aussi une ressource de grande valeur économique pour la société moderne (Lecerf, 2005). Enfin, les écosystèmes aquatiques continentaux, exposés à de multiples types de dégradation tels que : interventions mécaniques dans les lits, perturbations du régime hydrologique, altération des habitats benthiques (Allan et Flecker, 1993 ; Naiman et Decamps, 1997 ; Maridet *et al.*, 1998 ; Nilsson et Berggren, 2000 ; Malmqvist et Rundle, 2002 ; Saunders *et al.*, 2002 ; Allan, 2004 ; Lepori *et al.*, 2005), des dépôts des déchets miniers conduisant à une importante source de contamination, pollutions diverses, (Moran et Wentz, 1974 ; Howell et Bruce, 1995 ; Gäbler, 1997 ; Prieto, 1998 ; Hudson-Edwards *et al.*, 1999 ; Younger, 2000 ; Dold et Fontbote, 2001 ; Carlson *et al.*, 2002 ; Alvarez *et al.*, 2003), constituent les milieux récepteurs des eaux usées et assurent le rôle d'évacuation des crues.

Un des rôles fondamentaux des cours d'eau réside dans le transfert des matières dissoutes et particulaires des continents vers les océans. Cette matière en suspension dans la colonne d'eau, est en termes de poids, dominée par la forme minérale qui est associée à une fraction organique minoritaire d'origine diverse (phytoplancton, matières organiques

des sols, rejets anthropiques...). On parle alors de matières en suspension (MES). Les MES représentent donc la totalité de la matière organique et inorganique retenue sur un filtre de porosité 0,45µm (ou 0,22 µm). Elles peuvent sédimenter, au moins temporairement, dans le lit du cours d'eau et devenir des « sédiments » de fond. Dans les milieux à forte turbulence ou durant les épisodes de crue, les sédiments peuvent être remis en suspension et redevenir des MES. Les particules les plus fines des sédiments, les MES, présentent à la fois un pouvoir d'adsorption et un pouvoir cohésif élevés. Elles sont particulièrement impliquées dans le transport de polluants et le colmatage des lits.

A l'échelle des cours d'eau, le bassin versant (structure, activités) joue un rôle prépondérant sur la variabilité, l'origine, la composition et le devenir de la Matière Organique (MO). Ainsi, les cours d'eau (fleuves et rivières ou tronçons de cours d'eau) peuvent constituer une source ou un puits de carbone vis-à-vis de l'atmosphère selon le devenir des matières organiques (minéralisation, sédimentation, ...). Le sort écologique final du carbone (source ou puits) dépend de plusieurs facteurs (nature du bassin versant, hydrologie, températures, ensoleillement, granulométrie, ...) variables au cours du temps et de la nature et l'origine de ce carbone (allochtone *versus* autochtone, naturel *versus* anthropique, labile *versus* réfractaire...). Ainsi par exemple en période de crue, l'érosion des sols et leur lessivage est la source majeure de carbone organique particulaire (COP) dans les cours d'eau, tandis qu'en périodes de basses eaux, le COP est majoritairement dû à la production primaire *in situ* (Balakrishna and Probst, 2005). Pour le carbone organique dissous (COD), des fractions labiles et réfractaires d'origines multiples vont le plus souvent se superposer : l'exsudation du phytoplancton fluvial peut produire des quantités importantes de COD lors des efflorescence algales dans les cours d'eau, alors qu'une source majeure de COD peut venir des sédiments de fond lors des remises en suspension (Abril, 1999).

Outre la nature, l'origine et la composition chimique de la matière organique, c'est également sa distribution entre les phases dissoutes (COD) et particulaires (COP) qui va contrôler les échanges CO₂ (puits ou source de carbone). En effet, le COP est en général beaucoup plus labile que le COD qui est relativement conservatif lors de son transfert vers les océans. Vessy *et al.*, (1996) ont montré sur la Garonne que la totalité du COD apporté par le fleuve dans l'estuaire de la Gironde était évacué vers l'océan atlantique alors que 25% seulement du COP était exporté vers l'océan, les 75% restants étant minéralisé au sein de l'estuaire, (figure 1).

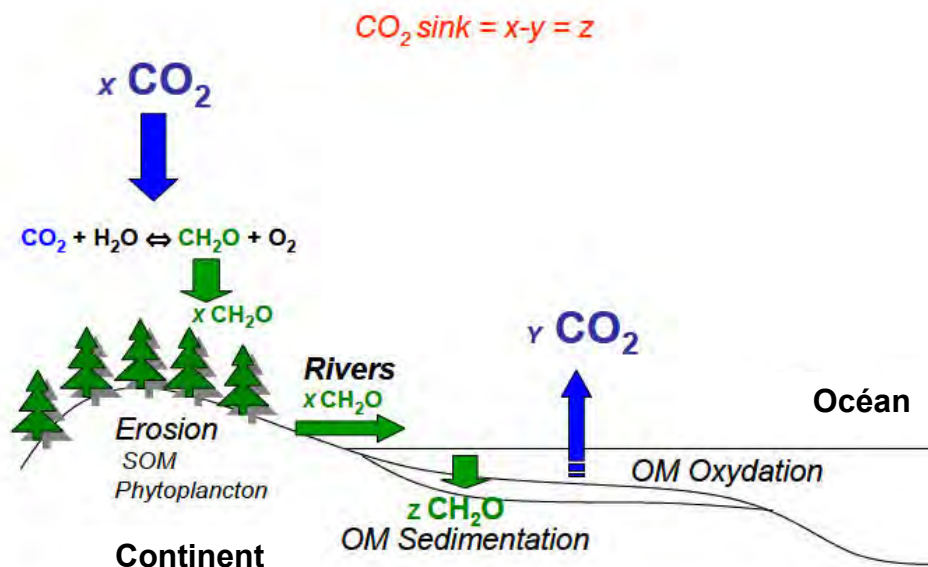


Figure 1 : Schéma global du devenir des matières organiques transportées par les fleuves vers les océans. D'après (Probst, 2005).

Toute étude visant à améliorer la qualité de l'eau doit principalement prendre en compte ces particules fines à cause de leur affinité pour les métaux lourds, le phosphore, la matière

organique et de bien d'autres polluants (Karickhoff, 1979). Ainsi, Martin et Meybeck (1979) considèrent que les MES sont des vecteurs de transport, et Voice et Weber (1983) les regardent comme puits de polluants.

L'augmentation des teneurs en particules dans les cours d'eau provoque de nombreux problèmes : hausse des coûts (liés à la floculation) en vue de production d'eau potable, diminution de l'efficacité des désinfectants, développement accru de biofilms, contamination bactérienne ou parasitaire, sédimentation dans les lits des rivières, Ceci entraîne entre autres une diminution de la diversité des habitats, un appauvrissement de la richesse biologique des cours d'eau (Maridet, 1994), une diminution de la perméabilité et des teneurs en oxygène dans les eaux interstitielles (Massa, 2000).

La présence des métaux dans les milieux aquatiques résulte des processus d'altération des roches, des dépôts atmosphériques et des activités anthropiques (Adeline, 2011). La pollution industrielle émet dans l'environnement de nombreux métaux, provenant principalement des activités métallurgiques et des processus industriels (Gimbert, 2006). Généralement, les métaux qui y sont transférés se présentent sous les formes dissoutes dans l'eau et l'eau interstitielle de la colonne sédimentaire et fixés sur les particules des sédiments ou en suspension dans l'eau. Sous cette dernière forme, les métaux peuvent s'accumuler dans le compartiment sédimentaire formant ainsi des stocks de polluants, potentiellement toxiques pour l'environnement (Devallois, 2009). Parmi ces éléments, certains, appelés oligoéléments, s'avèrent indispensables, à des concentrations raisonnables à l'activité biologique : Cu, Zn, Ni, Cr, Co, Fe, Mn, V, Mo, Se, Sn. A l'inverse d'autres éléments, tel que le Pb, Cd, As, Hg, malgré leur affinité avec les groupes -SH et -NH dans les enzymes, ne présentent pas de fonction biologique reconnue jusqu'à présent et sont par conséquent considérés comme particulièrement dangereux et toxiques pour les écosystèmes ainsi que pour l'homme (Juste, 1994 ; Sigg *et al.*, 2006).

La répartition des métaux dans les sédiments détermine leurs comportements dans l'environnement. Les métaux issus des apports anthropiques ont un comportement différent des métaux présents naturellement, car apportés sous des formes chimiques réactives (Baize, 1997). Dès leur introduction dans les sédiments, ils vont s'associer avec différents constituants de ces derniers sous des formes chimiques variées. Selon Ablain, 2002, cette répartition dépend des caractéristiques intrinsèques de l'élément (forme chimique initiale, valence, réactivité, ...), des caractéristiques du milieu (pH, potentiel d'oxydoréduction, CEC, température, ...) et de la composition chimique et minéralogique des sédiments eux-mêmes.

De toutes ces fonctions, celles liées aux aspects alimentaires et sanitaires nous semblent primordiales. En effet, selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, 1995), l'eau souillée est l'agent de transmission principal de 80% des maladies, parmi lesquelles la diarrhée qui cause la mort d'un enfant sur deux, de moins de cinq ans. De ce fait, l'OMS estime que le meilleur indice sanitaire pour un pays est le nombre de robinets d'eau potable pour 10 000 habitants, plutôt que le nombre de lits d'hôpital. Toujours selon les estimations de l'OMS, l'écart d'espérance de vie entre pays pauvres et pays riches a pratiquement doublé depuis les années soixante. Le cadre de vie (l'industrialisation, la maîtrise des infrastructures sociales de bases) est l'une des causes, si non la cause principale de ce décalage. En effet, au moment où dans les pays développés, tous les apports humains à l'environnement sont contrôlés et soumis à des normes, dans les pays pauvres (sous-développés) comme en Afrique subsaharienne et certaines de leurs agglomérations, c'est parfois le chaos qui règne dans ce secteur. Certains pays, comme la Guinée, sont confrontés à des pollutions atmosphériques liées aux rejets miniers non contrôlés, mais aussi à un parc automobile vieillissant et polluant. A ces facteurs, s'ajoute le rejet dans les cours d'eau et mares des eaux usées non traitées issues des activités minières, agricoles et domestiques.

De façon générale, le rejet dans la nature d'eaux usées brutes entraîne une dégradation plus ou moins grave du réseau hydrographique, caractérisée par l'eutrophisation et l'asphyxie du milieu, qui provoquent la perturbation des écosystèmes puis la mortalité des poissons. A ces menaces, s'ajoute le manque d'assainissement adéquat. En saison des pluies, toutes sortes de déchets sont entraînés par ruissellement et/ou lessivage puis déversés dans les milieux récepteurs. En zone stagnante, l'accumulation des déchets conduit à des eaux de très mauvaises qualités, putrides, incompatibles avec la vie aquatique et leur utilisation à des fins domestiques. Ces situations sont favorables au développement des vecteurs de germes des principales maladies hydriques comme le paludisme, le choléra, diverses amibiases... L'OMS (avril 2012), indique qu'en Guinée le paludisme a été la première cause de consultation et de mortalité dans les structures sanitaires. Son taux de prévalence y était estimé à 44% en 2013 par l'OMS et 15% des décès en milieu hospitalier lui sont imputés.

Les eaux de ruissellement entraînent les ordures ménagères, partiellement composées d'éléments toxiques (tels que les batteries, les insecticides, ...), vers les bas-fonds, les cours d'eau et les puits. Etant donné qu'en Guinée, les robinets d'eau potable sont rares voire inexistant dans les bidonvilles de la capitale, les villes et villages de l'intérieur, ces cours d'eau et puits mal protégés, sont néanmoins les seuls endroits pourvoyeurs d'eau destinée à l'alimentation des populations et aux baignades. Toute contamination de ces milieux peut donc avoir une action immédiate ou différée sur celles-ci, avec pour conséquences des infections parfois sévères telles que les fièvres typhoïde et paratyphoïde (dus essentiellement aux *Salmonella*), la dysenterie bacillaire (due aux *Shigella*), la diarrhée (due aux *Escherichia coli* pathogènes), l'onchocercose, les hépatites virales A et E et même la poliomyélite. S'est rajoutée à tout cela, de janvier 2014 à juin 2016, l'épidémie de fièvre hémorragique Ebola à laquelle le pays est confronté.

Ce contexte ainsi décrit, explique en partie les problèmes sanitaires et les taux de mortalité souvent élevés dans les pays sous-développés. Nous estimons que le développement de la Guinée et de ses régions passera par des actions fortes dans le domaine environnemental d'une part, et par la formation de spécialistes de l'environnement d'autre part. Cela pour un meilleur contrôle des éléments nocifs dans les milieux de vie, la surveillance, le monitoring et la gestion des milieux.

C'est dans ce contexte que s'est réalisé le choix de ma spécialité (hydrologie et biogéochimie de l'environnement) et de mon sujet de thèse, sur les éléments dissous et particulaire qui s'inscrit dans cette logique d'amélioration des conditions de vie, et de développement de mon pays en général et du développement durable de Kankan, zone d'implantation de mon université en particulier.

Cette recherche constitue une première sur la thématique peu étudiée des flux de matières dissoutes et particulaires qui transitent dans la rivière du Milo, résultant du fonctionnement biogéochimique de son bassin versant.

Les objectifs principaux de la thèse sont :

- de déterminer pour la première fois, la composition chimique des pluies et des eaux, des sédiments du Milo et d'évaluer les niveaux d'enrichissement en contaminants (métaux lourds notamment) ;
- d'établir les variations saisonnières des concentrations en matières dissoutes et particulaires dans le Milo, en amont et en aval de la ville de Kankan, ainsi que l'ensemble du bassin versant du Milo ;
- d'estimer des bilans précis des flux de matières à l'amont et à l'aval de Kankan pour déterminer l'impact potentiel de cette ville sur ce cours d'eau ;

- de déterminer les sources potentielles de ces matières dissoutes et particulaires, qu'elles soient organiques, biologiques ou minérales qui sont transportées par le Milo ;
- de déterminer les principaux facteurs qui sont susceptibles de contrôler leur transfert vers la rivière et leur transport au sein du continuum fluvial ;
- de déterminer les vitesses d'érosion mécanique et chimique et la consommation du CO₂ par altération chimique du bassin versant à la station de Kankan.

Le fondement de mes recherches sur la rivière Milo et son bassin versant est basé sur les questions suivantes :

- Quelle est la charge transportée par la rivière Milo ?
- Dans cette charge, quelles sont respectivement :
 - les contributions autochtones (biologique : phytoplancton, macrophytes..) issues du cours d'eau lui-même ;
 - et allochtones (matière organique et minérale) issues du bassin versant (érosion des sols, altération des roches...) ?
- Comment l'érosion mécanique et le lessivage des sols (rôle du ruissellement superficiel) vont-ils déterminer la charge transportée par la rivière ?
- Quelles sont les contributions des différents écoulements (ruissellement superficiel, écoulement hypodermique et écoulement de nappe) à la charge de la rivière en matière dissoute et en contaminants ?
- Quelle est le niveau de concentration en contaminants (métaux lourds, éléments traces) dans la colonne d'eau et les sédiments ?
- Si ces concentrations sont élevées, quelle est le facteur d'enrichissement et peut-on évaluer les impacts et les conséquences de la présence de ces contaminants sur les organismes de la chaîne trophique et *in fine*, sur les populations humaines ?

D'un point de vue opérationnel, ce travail pourrait contribuer à mettre en place un Observatoire (à long terme) de qualité de l'eau, des sédiments et des milieux aquatiques sur le Milo. Il devrait ainsi permettre de définir dans un premier temps la périodicité optimale de l'échantillonnage permettant un suivi représentatif et exploitable des différents paramètres en vue d'une gestion de l'eau du Milo.

Le choix de la rivière Milo pour ces travaux, est motivé d'une part par son statut de principal fournisseur d'eau à l'agglomération de Kankan (2^{ème} grande ville de la Guinée), et d'autre part par le manque d'étude fiable sur les MES, les phases dissoutes et les sédiments de ce cours d'eau. Il s'agit donc pour nous :

- d'estimer avec précision, les contributions des apports autochtones et allochtones ainsi que des éléments traces dans ce bassin ;
- et d'apprécier leur comportement en s'appuyant sur des méthodes et démarches scientifiques testées dans d'autres environnements du monde.

Une meilleure compréhension des processus qui se déroulent dans de tels milieux, nécessite une approche globale intégrant tous les compartiments de ce milieu qui semblent être interdépendants chimiquement et physiquement (Salomons et Förstner, 1980).

Afin de répondre à ces questions, nous avons effectué :

- une série de campagnes de prélèvement d'eau et des sédiments de fond sur 24 stations distribuées sur l'ensemble du bassin versant du Milo entre Kérouané et Kankan et sur l'exutoire des principaux affluents en juin 2013 ;

- un suivi des stations amont-avant de la ville de Kankan en 2014 et 2015 ;
- par ailleurs, les eaux de pluie ont été recueillies pendant la saison pluvieuse de 2015.

Les paramètres analysés dans ces échantillons ont concerné la concentration et la composition de la matière particulaire et dissoute : les matières en suspension, la teneur en carbone organique (COP et COD), l'alcalinité, l'azote organique, les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène (^{18}O , ^2H), la granulométrie laser des sédiments ; ainsi que les teneurs en métaux (majeurs et éléments traces) et terres rares dans ces sédiments, notamment dans les fractions fines inférieures à $63\mu\text{m}$.

Pour tenter d'apporter des réponses à l'ensemble de questions posées ci-dessus, nous avons articulé cette thèse en six chapitres.

Le premier chapitre de cette thèse est une synthèse bibliographique soulignant quelques notions fondamentales à la compréhension d'un bassin versant et décrivant les connaissances disponibles sur les transports dissous et particulaires dans les bassins versants tropicaux et les flux associés.

Le second chapitre après un bref rappel du cadre juridique l'eau en Guinée, décrit les caractéristiques physiques hydro-climatiques et humaines du bassin versant du Milo, la stratégie d'échantillonnage, la préparation des échantillons, les méthodes analytiques et les techniques d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre, expose dans la première partie les résultats sur la micro granulométrie et la composition chimique des sédiments de fond (majeurs, éléments traces et terres rares). La seconde partie a été consacrée à la normalisation des terres rares et au calcul du facteur d'enrichissement des éléments traces et au choix des éléments normalisant les mieux appropriés pour la zone d'étude qui ont servi à l'estimation du fond géochimique local. Le calcul du facteur d'enrichissement a permis d'apprécier la part des apports anthropiques dans le bassin versant. Pour ce qui est de la disponibilité des éléments traces, une extraction simple à l'EDTA a été nécessaire pour déterminer la part de la fraction labile dans les sédiments du bassin du Milo et aux stations amont et aval de la ville de Kankan.

Le quatrième chapitre rapporte et discute les résultats obtenus sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux de pluies et du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan. A partir des teneurs en éléments chimiques, il a été possible de montrer l'abondance et l'évolution spatiotemporelle de ces éléments. La comparaison de ces teneurs à d'autres environnements dans la région, en Afrique et au reste du monde permettra de resituer la signature géochimique des eaux de pluie et de la rivière Milo dans un contexte international.

Le cinquième chapitre, pousse la réflexion plus loin, par l'étude du transport particulaire qui a permis de ressortir les caractéristiques temporelles et spatiales de la matière en suspension et de calculer la vitesse d'érosion du bassin versant du Milo à Kankan.

Le sixième chapitre réservé au transport dissous, bilan de l'érosion chimique et consommation de CO_2 atmosphérique a rendu possible l'estimation du bilan de l'érosion chimique du bassin et les vitesses d'approfondissement des profils d'altération des silicates en fonction des variations hydro-climatiques. La comparaison des vitesses d'altération chimique et d'érosion physique permettra d'évaluer l'état d'équilibre des sols de la région.

Enfin les enseignements tirés de ces travaux sont énumérés dans une conclusion qui débouche sur quelques recommandations pour les travaux futurs.

CHAPITRE I :

LES BASSINS VERSANTS ET LES TRANSPORTS DISSOUS ET PARTICULAIRES : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les cours d'eau jouent un rôle prédominant dans le transport des substances minérales et organiques, sous forme soluble ou particulaire, à la surface de la Terre. Le problème de la composition chimique des cours d'eau et des facteurs de sa variation intéresse depuis toujours les hydrologues et les géochimistes, notamment pour comprendre le fonctionnement de la Zone Critique (zone qui s'étend du sommet de la canopée jusqu'à la base de la roche mère) et pour chiffrer l'importance de l'érosion mécanique et chimique et des pertes de matières qui sont évacuées chaque année sous forme particulaire et dissoute des continents vers les océans. Le principal objectif de ces recherches est de déterminer les parts respectives de l'érosion chimique et de l'érosion mécanique. L'unité de gestion généralement proposée pour évaluer la qualité de l'eau est le bassin versant. La gestion de l'eau par bassin versant est perçue comme étant un moyen efficace de préserver la qualité des ressources hydriques et d'en assurer un usage diversifié et durable (Duchemin, 2000).

I. NOTION DE BASSIN VERSANT

Cette unité géographique naturelle correspond à une définition principalement hydrologique : surface drainée par un cours d'eau et ses affluents, en amont d'un point définissant son exutoire (Abrassart, 1995) par où transite les produits des précipitations (figure 2). Tout écoulement prenant naissance à l'intérieur de cette surface doit donc traverser la section considérée (exutoire), pour poursuivre son trajet vers l'aval.

Selon la nature des terrains et la ligne de partage effective des eaux souterraines, on parlera alors de bassin versant topographique et de bassin versant hydrologique.

I.1. Bassin versant topographique

Lorsqu'un sol perméable recouvre un substratum imperméable, le cheminement de l'eau ne sera déterminé que par la topographie. En absence d'écoulement souterrain, la ligne de partage correspond à la ligne de crête. Le bassin versant sera alors limité par des lignes de crêtes et des lignes de pente plus grande. Le tracé de la ligne de crête est une opération délicate qui se fait sur la carte topographique de la région concernée (Musy, 2005).

I.2. Bassin versant hydrogéologique

Dans le cas d'une région au sous-sol perméable, il se peut qu'une partie des eaux tombées à l'intérieur du bassin topographique s'infilte puis sorte souterrainement du bassin (ou qu'à l'inverse des eaux entrent souterrainement dans le bassin). Dans ce cas, en plus des considérations topographiques, interviennent aussi des considérations d'ordre géologique pour déterminer les limites du bassin versant (Laborde, 2009).

Cette distinction entre bassin topographique et hydrogéologique se justifie surtout pour les petits bassins. En effet, lorsque la taille du bassin augmente, les apports et les pertes

souterraines ont plus de chance de se compenser. De plus, on peut admettre que le débit des cours d'eau est proportionnel à la surface du bassin, les échanges souterrains se font, eux, aux frontières et varient donc sensiblement comme le périmètre. Lorsque la taille du bassin augmente, la surface croît plus vite que le périmètre et la valeur relative des échanges souterrains par rapport au débit de surface tend à devenir négligeable.

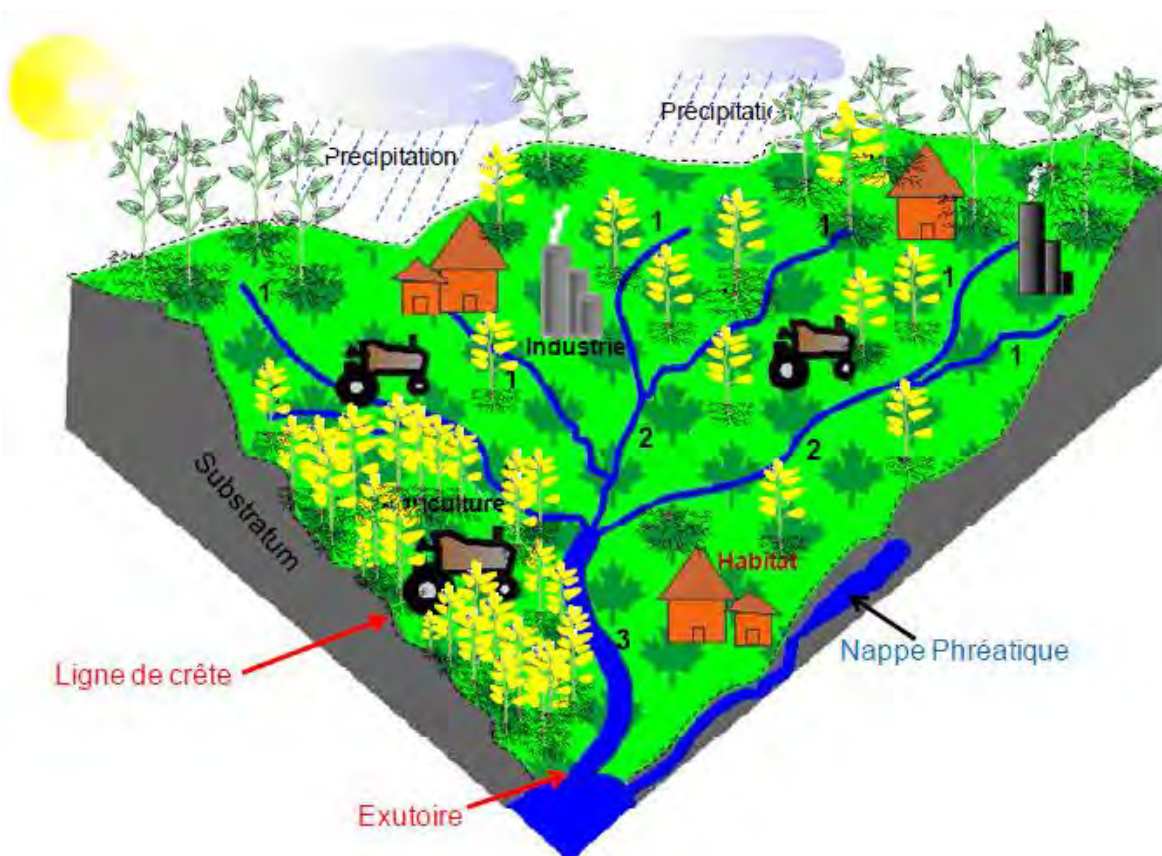


Figure 2 : Représentation d'un bassin versant d'ordre 3 avec ses caractéristiques topographiques et anthropiques (d'après N'Guessan, 2008).

II. LE COMPORTEMENT HYDROLOGIQUE

Le comportement hydrologique d'un bassin versant se matérialise par sa réaction face à une sollicitation (précipitation). Cette réaction est mesurée par l'observation de la quantité d'eau qui s'écoule à l'exutoire du système. La représentation graphique de l'évolution du débit Q en fonction du temps t constitue un hydrogramme de crue. La réaction du bassin versant peut également être représentée par un limnigramme qui n'est autre que la représentation de la hauteur d'eau mesurée en fonction du temps. Le passage du limnigramme à l'hydrogramme se fait par le biais d'une courbe de tarage, relation entre les débits et les hauteurs d'eau obtenus pour chaque cours d'eau par des jaugeages effectués à différentes périodes hydrologiques.

Cette réponse hydrologique aux différentes sollicitations, notamment de la précipitation, est fortement influencée par les caractéristiques des variables d'état et hydro-climatiques du bassin versant (la taille du bassin, la topographie, la lithologie, l'occupation du sol, le climat et le débit).

Dans une perspective de gestion de la ressource hydrique à l'échelle du bassin versant, il s'avère essentiel de pouvoir estimer l'érosion hydrique, et le transport des sédiments et nutriments afin d'identifier les zones soumises au risque de pollution.

Les études sur les flux géochimiques dissous et particulaires ont montré qu'outre la géologie du bassin versant, le climat représente la principale cause de variation de ces

transports. L'influence de celui-ci porte à la fois sur la nature de l'altération et sur l'intensité d'évacuation des éléments libérés. L'étude des apports fluviaux à l'océan a fait l'objet de nombreux travaux parmi lesquels on peut citer : Martin et Meybeck (1979) ; Gordeev (1983) ; Milliman et Meade (1983) ; Castaing et Jouanneau (1987) ; Meade et Stevens (1990) ; Irion (1991) ; Kattan (1989) ; Lettenmaier *et al.* (1991) ; Martin et Gordeev (1992) ; Probst *et al.* (1992) ; Meybeck *et al.* (1993) ; Blut et Kump (1994) ; Nasseh *et al.* (1996) ; Moon *et al.* (2014). La composition de la phase dissoute a été largement étudiée afin de caractériser les taux d'érosion chimique et également de comprendre les flux d'éléments dissous vers les océans. Un intérêt particulier a également été porté à l'étude de la phase particulaire.

III. LA MATIERE DISSOUE DANS LES RIVIERES

Ces trois dernières décennies, un effort particulier a été porté sur l'étude des matières dissoutes transportées par les fleuves de la planète. L'étude de bassins versants localisés dans des zones géographiques très différentes permet d'appréhender les paramètres qui contrôlent l'érosion chimique et d'en définir les lois paramétriques (Moquet, 2011).

Selon Lustig *et al.* (1974), l'apport des cours d'eau constitue la principale source de matière dissoute dans les océans. Cependant, il y a une nette différence entre la composition chimique moyenne de l'océan et celles des fleuves (tableau 1). Contrairement à l'océan, les rivières du globe ont une charge dissoute totale (TDS) faible. Pour une TDS moyenne de 120 mg.L^{-1} , le carbone sous la forme bicarbonate représente 58 mg.L^{-1} , le calcium, le soufre (sous forme de sulfate), et la silice (sous la forme acide monomère dissoute) totalise environ 39 mg.L^{-1} . Les 23 mg.L^{-1} restants sont principalement constitués par le chlorure, le sodium et le magnésium, par ordre d'importance.

Tableau 1 : Composition chimique moyenne en mg.L^{-1} des océans et des cours d'eau ; seuls les éléments dont les concentrations sont $\geq 1 \mu\text{g.L}^{-1}$ sont considérés

Eléments	Eau de mer (mg.L^{-1})	Rivières (mg.L^{-1})	Eléments	Eau de mer (mg.L^{-1})	Rivières (mg.L^{-1})
H	$1,1 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	K	$3,8 \times 10^2$	1,4
Li	0,18	3×10^{-3}	Ca	$4,12 \times 10^2$	14,7
B	4,4	0,018	Ti	1×10^{-3}	0,01
C-inorganique	28	11,6	V	$2,5 \times 10^{-3}$	9×10^{-4}
C-organique dissous	0,5	10,8	Cr	3×10^{-4}	1×10^{-3}
N-inorganique	15	0,95	Mn	2×10^{-4}	$8,2 \times 10^{-3}$
N-organique dissous	0,67	0,23	Fe	2×10^{-3}	0,04
O ₂ dissous	6	*	Ni	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
H ₂ O	$8,83 \times 10^5$	$8,83 \times 10^5$	Cu	1×10^{-4}	0,01
F	1,3	0,1	Zn	5×10^{-4}	0,03
Na	$1,08 \times 10^4$	7,2	As	$3,7 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
Mg	$1,29 \times 10^3$	3,65	Br	67	0,02
Al	2×10^{-3}	0,05	Rb	0,12	$1,5 \times 10^{-3}$
Si	2	4,85	Sr	8	0,06
P	0,06	0,078	Mo	0,01	5×10^{-4}
S	0,09	3,83	I	0,06	7×10^{-3}
Cl	$1,9 \times 10^4$	8,25	Ba	0,02	0,06
Ar	0,43	*	U	$3,2 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}

Source : Garrels *et al.*, 1975 ; * signifie qu'il n'y a pas d'estimation fiable disponible

En général, la composition d'une eau de rivière est contrôlée par l'interaction eau-roche entre les pluies et les eaux du sol chargées en acide carbonique, et les minéraux des roches

continentales. La concentration en dioxyde de carbone des eaux de pluie et du sol est particulièrement importante pour les processus d'altération. La composition chimique des eaux de pluie change radicalement lorsqu'elle pénètre dans les sols. La partie supérieure du sol est une zone d'intense activité biochimique. Un des principaux processus biochimique associé aux bactéries concerne l'oxydation de la matière organique, qui génère une augmentation du dioxyde de carbone dans les gaz du sol.

Les ions calcium et bicarbonate relâchés dans les eaux du sol et souterraines peuvent atteindre les eaux du système hydrographique. Par exemple l'eau influencée par les réactions incongruentes avec feldspaths K (KAlSi_3O_8) contiendrait du bicarbonate, du potassium, et de la silice dissoute dans les proportions 1:1:2, et le nouveau minéral, la kaolinite, représente le produit d'altération solide. Les éléments dissous issus des réactions de dissolution appropriée de calcite et des réactions incongruentes avec feldspaths K atteindront éventuellement le réseau hydrographique. Récemment, les flux globaux issus de l'altération des silicates et les flux de CO_2 consommés à cette occasion ont été estimés à partir de données relatives aux soixante plus grands cours d'eau du globe (Gaillardet *et al.*, 1999). Il a été démontré que la seule dénudation physique des roches continentales était capable de maintenir des taux d'altération élevés et une consommation de CO_2 significative.

En général, la charge dissoute des cours d'eau du globe provient des sources suivantes :

- 45% de la transformation d'un minéral silicaté en un autre par altération,
- 38% des calcaires et des dolomies,
- 10% des dépôts de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et d'anhydrite (CaSO_4) et des sels de sulfate disséminés dans les roches,
- 7% des couches d'halite (NaCl) et de sel disséminé dans les roches.

La masse dissoute est principalement composée des éléments majeurs. La somme des charges anioniques (principalement Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) équilibre celle des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) dans la plupart des cours d'eau. Dans le cas des eaux riches en matière organique, les charges négatives dues à la dissociation des groupements acides de cette matière organique peuvent conduire à un « excès » de la charge anionique (Benedetti *et al.*, 2003). Des exemples ont été rapportés dans la littérature sur les bassins tropicaux du monde (Amazone, Gaillardet *et al.* (1997), Orénoque, Edmond *et al.* (1995), Guyanais, Sondag *et al.* (2010b) et de l'Afrique (Congo, Probst *et al.* (1992) ; Dupré *et al.* (1996) ; Laraque *et al.* (1995, 2009b), Niger, (Orange (1990) ; Boeglin et Probst (1996, 1998) ; Picouet (1999) ; Boubakar Hassane (2010) ou encore ceux du Sénégal et de la Gambie, Orange (1990)).

La concentration de la charge dissoute dans les rivières tropicales n'est pas forcément élevée bien que de très forts débits puissent en transporter de grandes quantités. Par exemple, la charge dissoute de la partie la plus aval de l'Amazone est en moyenne d'environ 40 mg.L^{-1} , tandis qu'à l'opposé, l'Elbe et le Rio Grande transportent en moyenne plus de 800 mg.L^{-1} . Les sédiments transportés par le Huang Ho correspondent à un taux d'abrasion d'environ 3090 tonnes par km^2 par an ; le taux correspondant pour le Ganges-Brahmaputra est presque de la moitié.

Les apports continentaux aux océans sont évalués à $4 \cdot 10^4 \text{ km}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ pour les flux d'eau (Meybeck et Ragu, 1997 ; Shiklomanov et Rodda, 2003), 4 à $7 \cdot 10^9 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ pour les flux de matières dissoutes (Gaillardet *et al.*, 1999b ; Meybeck, 2007). Parmi les 60 grands fleuves ou groupes de fleuves les plus importants (60% des apports d'eau continentale aux océans), ayant pour exutoire l'Océan Atlantique (Mer Caspienne et Mer Méditerranée incluses) représentent environ 60% de ces contributions continentales en termes de flux hydrique et près de 45% des flux de matières dissoutes (Moquet, 2011).

A l'échelle de temps géologique, le processus le plus important dans la régulation du niveau de CO₂ atmosphérique est l'altération chimique de roches silicatées (Kempe 1979 ; Grassl *et al.*, 1984 ; Kempe et Degens 1985 ; Lenton et Britton 2006 ; Hartmann *et al.*, 2009) dont la contribution varie de 49 à 60%, des proportions globales d'altération. Les taux globaux de consommation de CO₂ par altération chimique sont généralement estimés par deux approches (méthodologie inverse et la modélisation directe). Il a été montré que la lithologie et le ruissellement sont les facteurs dominants contrôlant la consommation de CO₂ et les exportations fluviales de bicarbonate qui en résultent vers les zones côtières (Bluth et Kump, 1994 ; Amiotte-Suchet *et al.*, 2003 ; Hartmann, 2009). Le modèle avancé à haute résolution de consommation total de CO₂ à l'échelle du globe se trouve dans la figure 3.

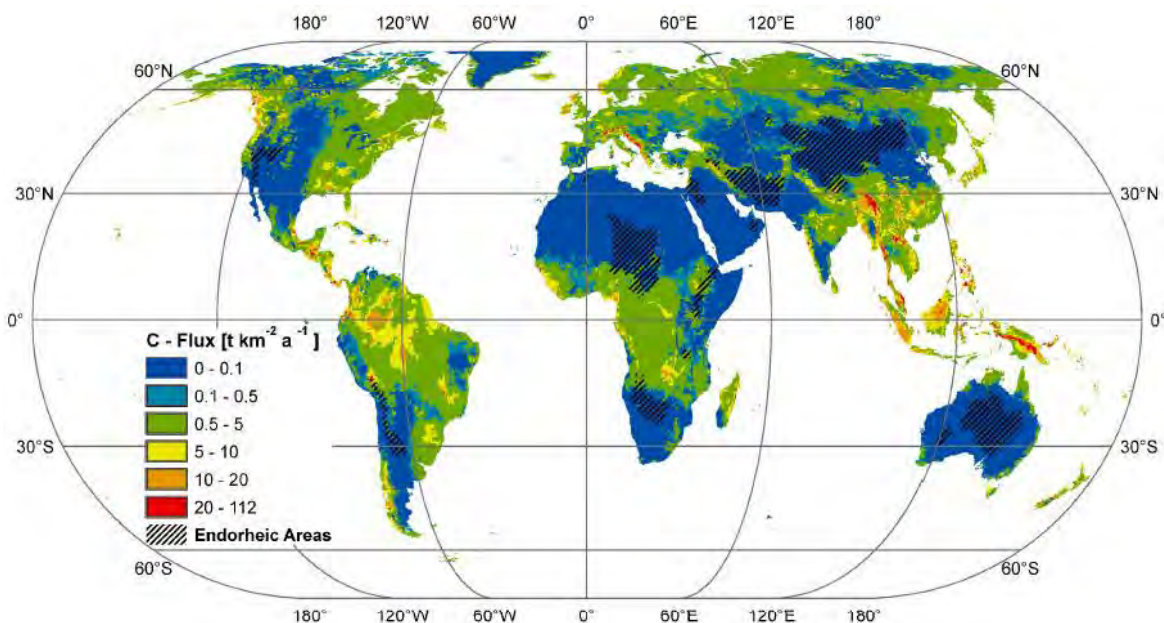


Figure 3 : Répartition mondiale de la consommation de CO₂ par altération chimique. Notez que la moyenne globale pour les zones exoréiques est $\sim 2t\ C\ km^{-2}\ a^{-1}$ (d'après Hartmann *et al.*, 2009).

Meybeck (1979) propose une référence mondiale des valeurs de concentration en éléments majeurs des cours d'eau continentaux (Tableau 2).

Tableau 2 : Composition chimique moyenne en éléments majeurs (concentration mg.L⁻¹) de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle mondiale et celle du Milo en amont de Kankan

Majeurs	Concentrations moyennes des cours d'eau du monde (Meybeck (1979))
SiO ₂	10.4
Ca ²⁺	13.4
Mg ²⁺	3.4
Na ⁺	5.2
K ⁺	1.3
Cl ⁻	5.8
SO ₄ ²⁻	8.3
HCO ₃ ⁻	52.0

Selon Moquet (2011), à chacun de ces éléments peut être associé des rôles multiples tant dans les cycles biologiques que dans les cycles géochimiques. A titre d'exemple, le calcium et le bicarbonate exportés vers les océans subissent une phase de carbonatation, stockant ainsi du carbone au fond des océans. La silice est un élément essentiel à certaines formes de vie telles que les diatomées et peut être impliquée dans le métabolisme des végétaux (phytolithes). Cl et Na assurent la salinité à l'eau de mer. Ces deux éléments caractérisent

ces eaux comme milieu de vie mais impliquent aussi des caractéristiques physiques (ou thermodynamiques) jouant sur les circulations des masses d'eau océaniques et atmosphériques.

IV. LA MATIERE PARTICULAIRE DANS LES RIVIERES

En plus de la matière dissoute, les cours d'eau transportent des matières solides, plus généralement considérées sous le terme matières en suspension. Le flux actuel de matière solide des cours d'eau vers les océans est estimé selon les auteurs, entre 14 et 20.10⁹ t.an⁻¹ (Milliman et Meade, 1983 ; Walling et Webb, 1996 ; Lerman *et al.*, 2007 ; Moquet, 2011). La majeure partie de ce flux provient des cours d'eau de l'Asie du Sud Est. La composition de ces matières en suspension ressemble à du sol, des shales et se compose essentiellement de silice et d'aluminium (tableau 3) sous forme de sédiments (de fond ou en suspension). Les sédiments traduisent globalement l'érosion physique et les matières dissoutes l'érosion chimique.

Tableau 3 : Estimation des flux essentiels de matière en suspension (en 10¹² g.an⁻¹) transportés par les cours d'eau vers l'océan ; COP = carbone organique particulaire

Eléments	Flux	Eléments	Flux	Eléments	Flux
Si	4 420	Ca	330	Na	110
Al	1 460	K	310	COP	180
Fe	740	Mg	210		

L'intensité et la vitesse de l'érosion varient d'une région à l'autre et d'une période à l'autre. La vitesse probable d'érosion naturelle moyenne est estimée pour l'ensemble du globe à 8 mètres par million d'années (m/Ma). L'érosion du bassin versant de l'Amazonie, qui couvre 7,7 millions de km² avec une très forte proportion de forêts naturelles, avec un haut bassin andin très cultivé, serait de 15 m/Ma (Brabant, 2008). En Afrique, des mesures effectuées en 1970 dans des savanes boisées non cultivées au Nord du Cameroun indiquent une valeur de 8,2 m/Ma (Brabant, 1991), donc proche de la moyenne du globe. Toujours au Cameroun d'après Boeglin *et al.* (2000), elle serait de 4 m/Ma sous forêt dense et de 7,5 m/Ma dans savanes agricoles. Dans le bassin du Congo, elle serait seulement de 2 m/Ma (Moukolo, 1993). Dans le bassin du Niger supérieur, elle est de 3 m/Ma (Boeglin et Probst, 1998). Une partie de ces matériaux érodés, environ plus de la moitié de la charge en suspension, se dépose dans les zones alluviales des cours d'eau, à l'embouchure des fleuves sous forme de sédiments de delta ou d'estuaire, tandis qu'une bonne part sera évacuée par les fleuves et déposée dans les océans.

Les principales zones du monde affectées par l'érosion physique sont : les Andes, les Caraïbes, les hautes terres d'Amérique centrale et les USA, l'Asie centrale, le Tibet, le Plateau de loess en Chine, l'Afrique sub-saharienne et du Nord (Méditerranée). Les pertes en sol sont très variables selon la région, la pente du terrain et le mode d'exploitation des sols ; elles varient de 3 à 300 tonnes par hectare et par an et peuvent même atteindre 700 tonnes (Roose, 1994 ; Stocking et Murnaghan, 2001).

Selon les estimations de la FAO (1993), un total de 9 milliards de tonnes de terre serait perdu actuellement par an dans le Monde par érosion physique, dont 6 milliards de tonnes par an aux USA. L'érosion physique accélérée par les activités humaines est destructrice de la zone critique. Une superficie de 10 millions de km² est plus ou moins affectée par l'érosion physique dans le Monde (Brabant, 2008). Pour Mathieu (2001), c'est plus de 10 millions d'hectares de sol qui disparaissent chaque année. Tous les produits issus de l'érosion physique se retrouveront d'une manière ou d'une autre dans les cours d'eau. C'est la raison pour laquelle, les fleuves apportent 100 fois plus de débris rocheux à la mer que l'érosion côtière (Lustig *et al.*, 1974). La quantité de sédiments transportée correspond à un abaissement moyen de la surface continentale de 30 centimètres en 9 000 ans, un taux suffisant pour éliminer l'ensemble du relief continental actuel en 25 millions d'années. Les

taux d'érosion et de transport, et les quantités de charges solides, varient largement d'une rivière à l'autre.

Au cours d'un cycle hydrologique, la variation journalière de la concentration en matières particulaires transportées par les eaux de l'Oubangui par exemple est relativement faible, comparée à celle enregistrée sur les fleuves des zones tropicales sèches. Sur l'ensemble d'un cycle hydrologique, la moyenne des variations journalières de ce cours d'eau équatorial situé en zone guinéenne forestière a varié de 36% lors du cycle 1989 – 1990 et 87% lors du cycle 1991 – 1992. L'acquisition de la charge particulaire par les eaux du fleuve est progressive au cours de la crue. La faiblesse des fluctuations journalières des concentrations en matières particulaires se traduit par des pics annuels de concentrations en matières particulaire peu élevées (Orange *et al.*, 1996).

Le pic de concentration des matières particulaires est toujours atteint avant la pointe de l'hydrogramme de crue. En effet, comme dans la plupart des fleuves tropicaux (Kattan *et al.*, 1987 ; Martins et Probst, 1991 ; Orange et Gac, 1990 ; Orange, 1992 ; Probst, 1992 ; Orange *et al.*, 1993 ; Orange *et al.*, 1996), le maximum de la charge particulaire précède toujours le maximum des écoulements. Les variations mensuelles des concentrations en fonction des débits respectifs décrivent toujours des boucles d'hystérésis traduisant les capacités érosives des bassins. Ce comportement des concentrations en matières particulaires est bien connu à travers les études de nombreux auteurs dont Gac et Kane (1986b) ; Olivry *et al.* (1988) ; Orange et Gac (1990) ; Orange (1992) ; Probst (1992).

La caractérisation des sédiments, de la matière en suspension et de la composition chimique de l'eau du Milo et de son bassin versant, permettra d'établir pour la première fois une base de données satisfaisante pour la compréhension du fonctionnement biogéochimique de ce bassin versant mais aussi et surtout pour les futures études comparatives.

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES

I. CONTEXTE JURIDIQUE

Avant de commencer à décrire les caractéristiques du bassin versant du Milo et les méthodes utilisées, il était important de repositionner cette étude sur la qualité de l'eau du Milo dans un cadre juridique qui est très complexe en Guinée. Ce cadre juridique de l'eau en Guinée est régi par plusieurs codes, élaborés par différents ministères de l'état : ce sont entre autres, ceux qui concernent le minier, le pastoral, le domanial, l'eau, l'environnement, ... entre lesquels de nombreuses contradictions subsistent et créent des conflits d'attribution entre leurs agents sur le terrain. Il en résulte de sérieux préjudices dans la gestion au détriment des populations. Par exemple, il existe une contradiction entre les dispositions des articles 23 et 24 du Code de l'eau et celles des articles 64 et 91 du Code minier en ce qui concerne la détermination de l'autorité compétente pour l'établissement des périmètres de protection, notamment des points d'eau, ainsi que la protection et l'utilisation des eaux souterraines.

En effet, les dispositions combinées des articles 23 et 24 du Code de l'eau prévoient que les modalités d'établissement des périmètres de protection, de délimitation des zones de sauvegarde notamment des eaux souterraines et des points d'eau, ainsi que la délivrance des autorisations de forages sont déterminées par arrêté du Ministre de l'Hydraulique. De son côté, l'article 64 du Code minier prévoit que ces modalités en ce qui concerne notamment les points d'eau sont déterminés par arrêté conjoint du Ministre chargé des mines et du Ministre chargé des domaines.

L'article 91 du même code, quant à lui, prévoit un arrêté du Ministre des Mines, notamment pour les forages et l'utilisation de puits pour les usages domestiques.

L'article 91 du Code minier en attribuant compétence au Ministre chargé des mines pour autoriser les utilisations des ressources en eau de faible importance se met également en contradiction avec les dispositions combinées des articles 6, 8 et 9 du Code de l'eau, celles-ci attribuant compétence en cette matière au Ministre chargé de l'Hydraulique.

Une autre contradiction, plus frappante (Barry, 2009) cette fois, concerne le conflit d'attributions qui a toujours existé entre le Ministère de l'Agriculture, des Eaux et Forêts et le Ministère de l'Environnement. C'est ainsi que, tout en se prévalant des dispositions du Décret n° 065/PRG/SGG du 4 octobre 2004 portant attributions et organisation de son département, le Ministre de l'Environnement a successivement pris un arrêté et une décision nommant des Chefs de service, des Conservateurs du Centre National des Aires protégées et des Chefs de Section.

De son côté, le Ministre de l'Agriculture, des Eaux et Forêts a pris un arrêté pour nommer aussi des cadres à ces postes déjà attribués par le Ministre de l'Environnement. Cela illustre à suffisance que l'incohérence entre les codes est à la base de plusieurs conflits dont les conséquences sont considérables pour les ressources naturelles.

Dans le souci d'harmoniser les codes miniers et de l'eau, les Ministres des Mines et de l'Hydraulique ont pris l'Arrêté Conjoint n° 1647/MMG/MHE/SGG/01 du 24 avril 2001. Mais la valeur juridique de cet arrêté pose problème vis-à-vis d'un Décret ou d'une Loi. La rivière Milo, n'échappe pas à ces contradictions.

II. MATERIELS : CARACTERISATION DU BASSIN VERSANT

Le Milo a sa source sise à 658 mètres d'altitude (figure 4) dans une dépression au sud de la Préfecture de Kérouané près du village de Sondou à -8,873042 de Longitude Ouest et 8,79246 de Latitude Nord. Il y serpente entre deux chaînes de montagnes (Langbalma et Traorékoukè) dans la direction nord-sud. Dans l'ensemble, le modelé se traduit par des ondulations à grand rayon de courbure (Orange 1990), fortement influencé par les variables d'états et les paramètres hydro-climatiques.



Figure 4 : Localisation de la station de Kankan (rond rouge) sur la rivière Milo en Guinée et autres stations (carrés noirs) du réseau IDAF dans la même zone géographique. Le programme IDAF (IGAC/DEBITS/AFRIQUE) a permis la mise en place d'un réseau de collecte de pluie (pour l'analyse des majeurs) sur tout le continent africain dont l'objectif principal était de mesurer les dépôts atmosphériques à l'échelle du continent.

II.1. Variables d'état

II.1.1. Géologie, relief et pentes

Le bassin du Milo est inclus dans la dorsale guinéenne qui fait partie du grand ensemble de l'Afrique Occidentale au relief original formé d'un important "bourrelet" de hautes terres situées à plus de 1000 mètres d'altitude (Daveau, 1971).

Les formes de ce relief sont très variées : versants en pente douce à revêtement latéritique, croupes arrondies ou ensemble confus de collines. Sa position au raccord des anciennes surfaces du Secondaire, de l'Eocène et des glacis façonnés au cours du Quaternaire lui a valu ce qualificatif de relief intermédiaire (Vogt, 1959).

Deux reliefs principaux sont à l'origine d'un réseau hydrographique dense et varié la chaîne de Simandou ceux de Langbalma et de Traorékoukè. Le Milo est grossi le long de son cours par deux ensembles d'affluents d'origine distincte :

- le réseau hydrographique du sous bassin du *Baoulé*, un ensemble de rivières qui drainent les mosaïques de savanes, arborées et les jachères du sud-ouest ;
- et les cours d'eau *Diaman*, *Limbo* et *Djessé*, traversant respectivement les réserves de forêt classée, zones agricoles fortement défrichées, les rizières et savanes inondables de l'est.

Sur le plan lithologique, la région présente des substrats divers. Ce sont des formations dominées par du granite souvent métamorphosé en gneiss (granito-gneiss) au sud du bassin du Milo vers l'aval, couvrant les deux tiers de la zone d'étude ; ce granite est recoupé par des coulées de dolérites au sud-ouest ; la zone de confluence avec le Niger entre les sous-préfectures de Morigbèdou et de Djélibakoro, soit un tiers du site étudié est formé de schistes et des quartzites bordés à l'est par des micaschistes birimiens (figure 5). Les évolutions de ces substrats donnent naissance à différentes classes texturales (Brouwers, 2000).

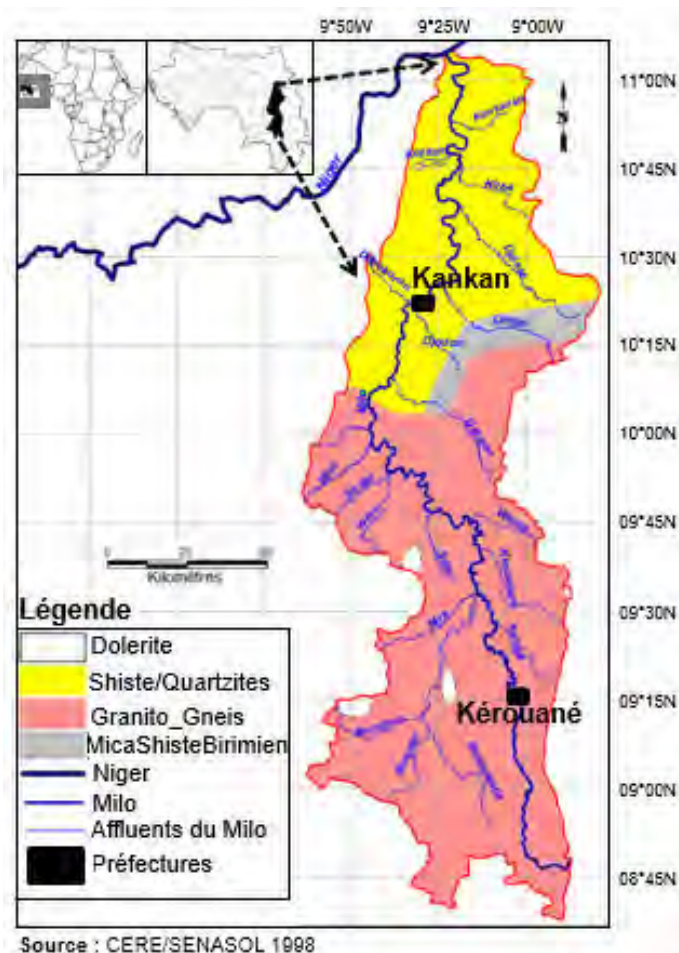


Figure 5 : Ensemble lithologique simplifié du bassin versant de la rivière Milo

II.1.2. Sols

Les sols sont de type ferrallitique (généralement en association divers), des « bowés » et des sols sur cuirasse (figure 6) sur les interfluves et du type hydro-morphe et alluvial dans les plaines alluviales (Barry, 1980). Brunet-Moret *et al.*, (1986), y décrit les types suivants :

- sols hydro-morphes : caractéristiques des bas-fonds, ils se rencontrent dans les dépressions, notamment dans les vallées longeant la dorsale guinéenne ;
- sols des hauts bassins : formés sur du grès, ce sont des sols ferrallitiques à texture sablo-argileuse fortement lessivés ;
- sols des massifs et monts : sols généralement cuirassés (bowés) rencontrés essentiellement dans les préfectures situées au nord-est de la région de Kankan : Siguiri et Mandiana ;
- sols de plaine d'inondation : formés sur des alluvions quaternaires, ils sont composés de limon et d'argile fine. Ils sont profonds, de pH acide et caractérisés par une carence en phosphore et en potassium ;
- sols de plateaux : provenant de la dislocation d'une cuirasse latéritique ancienne dont subsistent encore quelques vestiges sur les parties hautes (buttes cuirassées). L'horizon de surface de ces sols est gravillonnaire ;
- sols de terrasse : ce sont des sols ferrugineux tropicaux lessivés, se situant entre les plaines inondables et les plateaux. L'ensemble de ces formations profite à la population qui les occupe.

La gestion des terres obéit aux règles suivantes :

- ✓ la terre appartient de façon collective aux clans ;
- ✓ le droit de hache donne ensuite des avantages aux premiers défricheurs de la parcelle ;
- ✓ l'usage fonde la propriété temporaire ;
- ✓ les familles allochtones ont moins de droit que celles des autochtones notamment en ce qui concerne la plantation d'arbres et l'établissement des clôtures à long terme.

Située en rive gauche du Milo, la ville de Kankan a été construite sur un sol alluvial récent, sur une basse terrasse à pente faible, qui repose sur une cuirasse ferrugineuse en voie d'altération de type latéritique antigène (Cissé *et al.*, 1982). Le sol est sablo-argileux, à structure particulière. L'horizon inférieur est très dur et cimenté avec la présence de nombreuses carapaces ferrugineuses de couleur rouge.

La rive droite, constituée par un sol alluvial récent, situé sur une très basse terrasse à pente très faible, subit une forte influence de l'alluvionnement en provenance de la rivière Milo. La coupe de ce sol montre une alternance de couches de sable, d'argile et de limon témoignant l'apport éventuel de sédiments. Il est à signaler qu'une partie importante de la section du cours d'eau autour de la ville est couverte par des sols caractérisés par une faible résistance à l'érosion. D'importantes carrières de briques en terre cuite de fabrication artisanale y sont implantées (Sow, 2012).

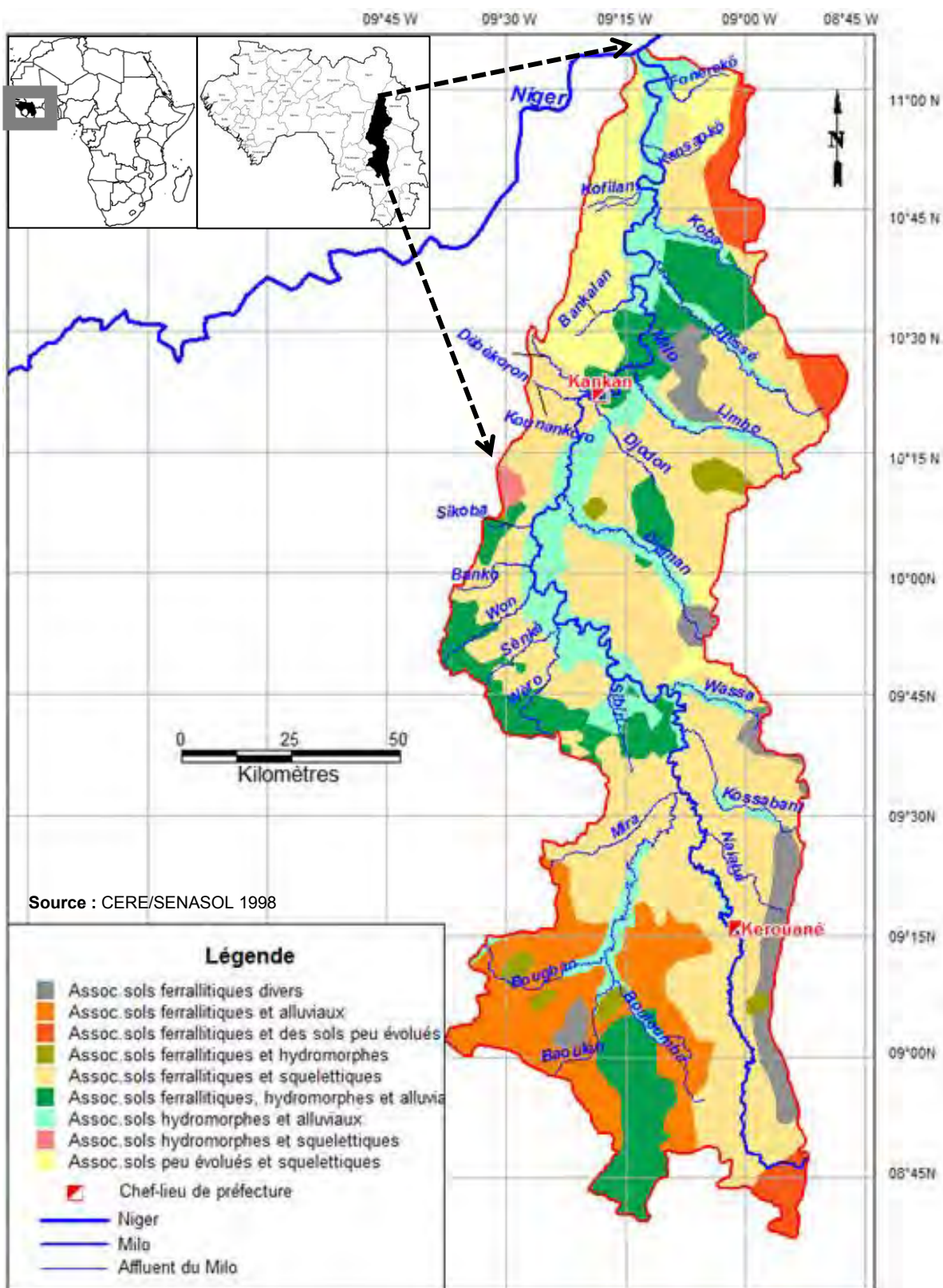


Figure 6 : Sols du bassin versant de la rivière Milo. Source : CERE/SENASOL (1998).

II.1.3. Végétation et cultures

La densité de la couverture végétale décroît du sud au nord en passant progressivement des zones péri-forestières à celles des savanes herbeuses. De nombreux îlots forestiers et galeries forestières se rencontrent au sud du bassin par suite des effets conjugués de l'altitude relativement élevée et des fortes précipitations qui y tombent (Diop, 2000).

Les principales formations végétales sont représentées par des reliques de forêt sèches et/ou humides, des savanes plus ou moins arborées, et des jachères (figure 7).

Les savanes occupent la majeure partie du bassin du Milo qui correspond à la zone climatique soudanienne méridionale de Brunet-Moret *et al.*, (1986) ou soudano-guinéenne d'Aubreville (1950) ; Michel (2002). Ces savanes comportent plusieurs faciès que dominent ceux des savanes arborées ou boisées, localisées au sud et ceux des savanes arbustives, situées au nord à 10°30' de latitude (Diop, 2000). La savane boisée, située plus au sud du bassin, se caractérise par des peuplements denses d'arbres atteignant 10 m (Letouzey, 1969). Elle s'éclaircit au nord, où elle ne comporte plus que des végétaux peu nombreux, de plus en plus bas, pour devenir progressivement une savane arbustive. Le tapis herbacé est particulièrement développé dans les savanes arborée et arbustive. Il dépasse 3 m dans la première formation, mais y est moins dense que dans la seconde, où sa hauteur peut atteindre 1,5 m. Sur les bowés se rencontre la savane herbacée très dense, ne renfermant que de rares arbres rabougris et dispersés.

Le long des cours d'eau se développent des formations forestières particulières dites « forêts galeries » qui protègent les sols riverains contre l'érosion, mais que les actions anthropiques diverses (charbon, bois d'œuvre, confection des briques, ...) perturbent de plus en plus. Ainsi ces cordons verts de quelques dizaines de mètres de largeur sont fragmentés le long des rives, entraînant l'appauvrissement de leurs flores et de leur biodiversité.

Le climat est marqué par l'alternance de deux saisons. Une saison pluvieuse couvrant la période de juin à octobre et une saison sèche enveloppant le reste de l'année (novembre à mai). Bien que la pluviométrie annuelle (1600 mm) soit relativement élevée (Seydou 2004 ; Hijman *et al.*, 2005), l'effet des feux de brousse et la coupe des bois transforment la végétation de la région progressivement de forêt claire en savane arbustive et en savane herbeuse.

Le tapis herbacé dans ces forêts ripicoles comporte de nombreux taxa dont les espèces sont : *Ageratum conizoides*, *Borerias craba*, *Boreria verticillata*, *Cassia tora*, *Cleome synandra*, *Crotalaria sp.*, *Cyperys sp.*, *Eleusine indica*, *Imperata cylindrica*, *Ipomea cairica*, *Paspalum scrobiculatum*, *Sida cordifolia*, *Synedra lanodiflora*, *Synodon dactylon*. Les principaux ligneux y sont représentés par : *Cola sp.*, *Cratae vareligiose*, *Cynometra vogelii*, *Hymenocardia heudelottii*, *Parinari excelsa*, *Pterocarpus santalinoïdes*, *Syzygium guineensis*, *Vetiveria fulvibarbis*, *Butyrospermum parkii*, *Parkia biglobosa*, *Adansonia digitata*, *Ceiba pentandra*, *Adansonia digitata*, qui sont des reliques de grandes forêts autrefois très étendues. Malheureusement aujourd'hui, ils ont été coupés pour faire des bois d'œuvres, des espaces de cultures et d'habitations entre autres.

Les nombreuses plaines jalonnant les cours d'eau du bassin de la rivière du Milo sont soumises à diverses exploitations agricoles. Les principales cultures pratiquées par les paysans sont des céréales (*Oriza sativa*, *Zea maïs*, *Sorghum bicolor*), des tubercules (*Ipomea batata*, *Manhiot utilisama*, *Dioscorea sp.*), des cultures maraîchères (*Dacus carota*, *Lactus sativa*, *Alium sativum*, *Caspicum fructescence*, *Lycopersicum esculentus*, *Solanum aethiopicum*, *Solanum melongena*, *Abelmoschus esculentus*), des cultures fruitières et industrielles (*Manguifera indica*, *Nicotiana tabacum*, *Psidium guajava*, *Gossypium verbedensis*,...).

Il est à signaler que la riziculture avec des variétés de riz à pailles longues est la plus répandue. Elle est pratiquée généralement sans aménagement ou quelque rare fois, avec

un aménagement très sommaire à diguettes submersibles. Le riz est semé en pluvial. Le coton est, principalement cultivé au nord-est, atteignant parfois 70% du taux d'exploitation et zéro dans la partie sud et sud-ouest (Diakité et Doumbouya, 2000).

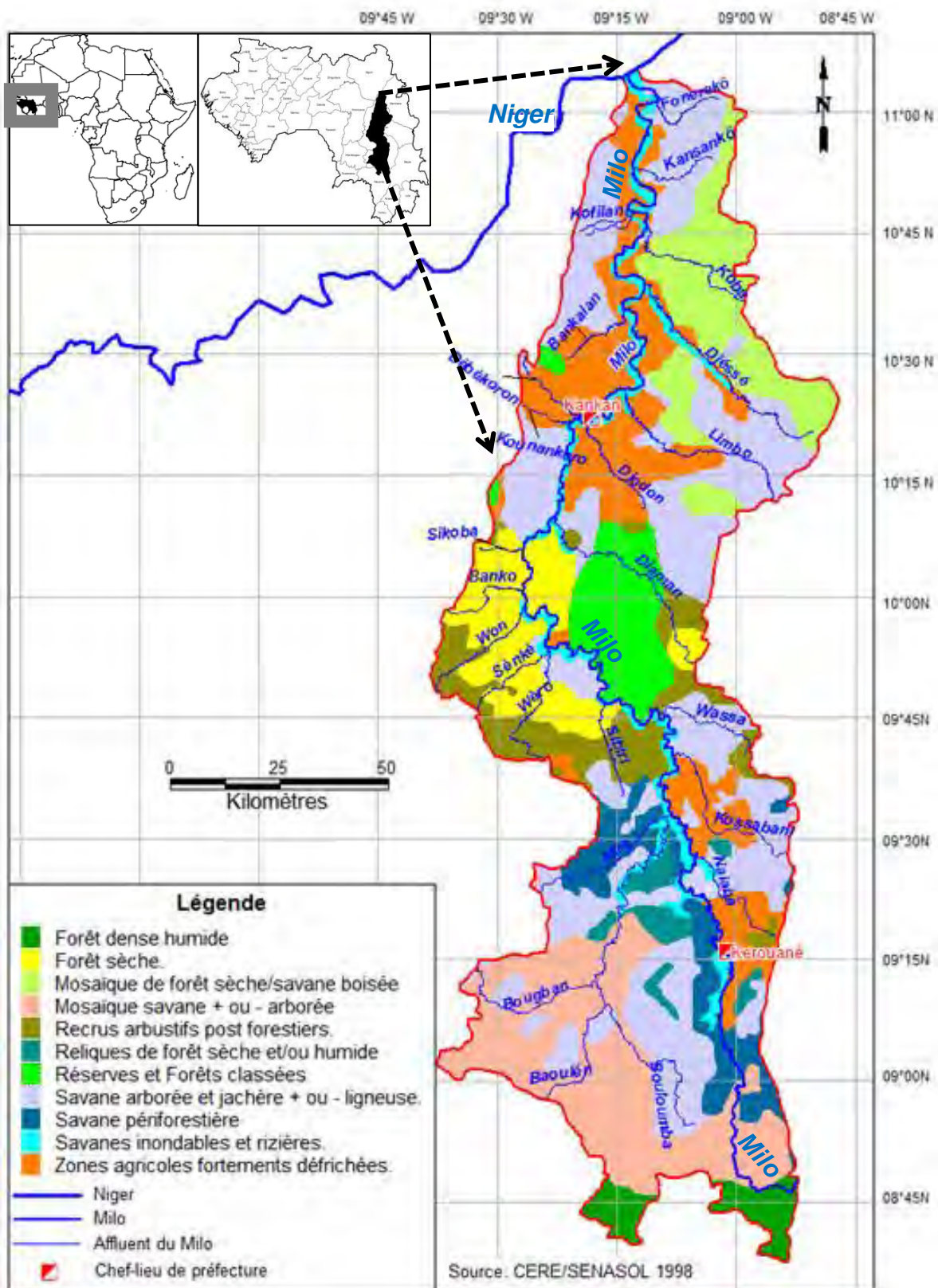


Figure 7 : Végétation du bassin versant de la rivière Milo

L'activité agricole est l'une des principales occupations de la population. Le nomadisme agricole est pratiqué partout. Il est prépondérant dans les savanes arbustives et arborées, puis remarquable dans les savanes herbeuses et les galeries forestières (figure 8). Il contribue au déboisement excessif par la mise en valeur de nouvelles surfaces tous les deux ou trois ans. Cette pratique favorise l'épuisement rapide des sols, car basée sur un système d'agriculture extensive sur brûlis et sans apport de fertilisant avec des procédés culturaux ne tenant pas compte de la nature des sols (Baldé, 2014).

L'agriculture itinérante expose les sols de la région à l'érosion et à la dégradation progressive de la couche arable, d'où la diminution de la fertilité et la tendance à l'acidification. Tous ces facteurs, concourent à l'accroissement des coûts réels de production des denrées alimentaires et autres produits agricoles. Dans certaines vallées, des étalages de fruits, des légumes, des tubercules et produits de maraîchages sont proposés aux abords des villes et de certains villages. La faible densité de la population hors des communes urbaines et des sites d'exploitations d'or, rend possible la culture sur brûlis puisque de vastes espaces paraissent encore disponibles sur la partie sommitale des interfluves.

Depuis 2011, le gouvernement Guinéen a mis en place une politique agricole qui consiste en une subvention et approvisionnement des intrants agricoles notamment les engrais et pesticides dans tout le pays sans aucune étude préalable. Les paysans utilisent ces intrants à leur guise sans norme, ni conseils des spécialistes et ne tenant pas compte de la composition chimique des sols. Actuellement aucune donnée n'est disponible sur l'impact de l'utilisation de ces engrais et herbicides. Rien qu'en 2011, 40 000 tonnes d'engrais ont été mis à la disposition des paysans. Le prix du kilogramme passant ainsi de 7 255GNF en 2010 à 6 000 en 2012 (soit environ 0,7 Euros). L'irrigation, n'est pas bien développée sur le bassin du Milo, de plus, malgré la présence des sites favorables, aucun barrage hydroélectrique n'a été construit, ce qui occasionne un manque d'énergie pour les villes.

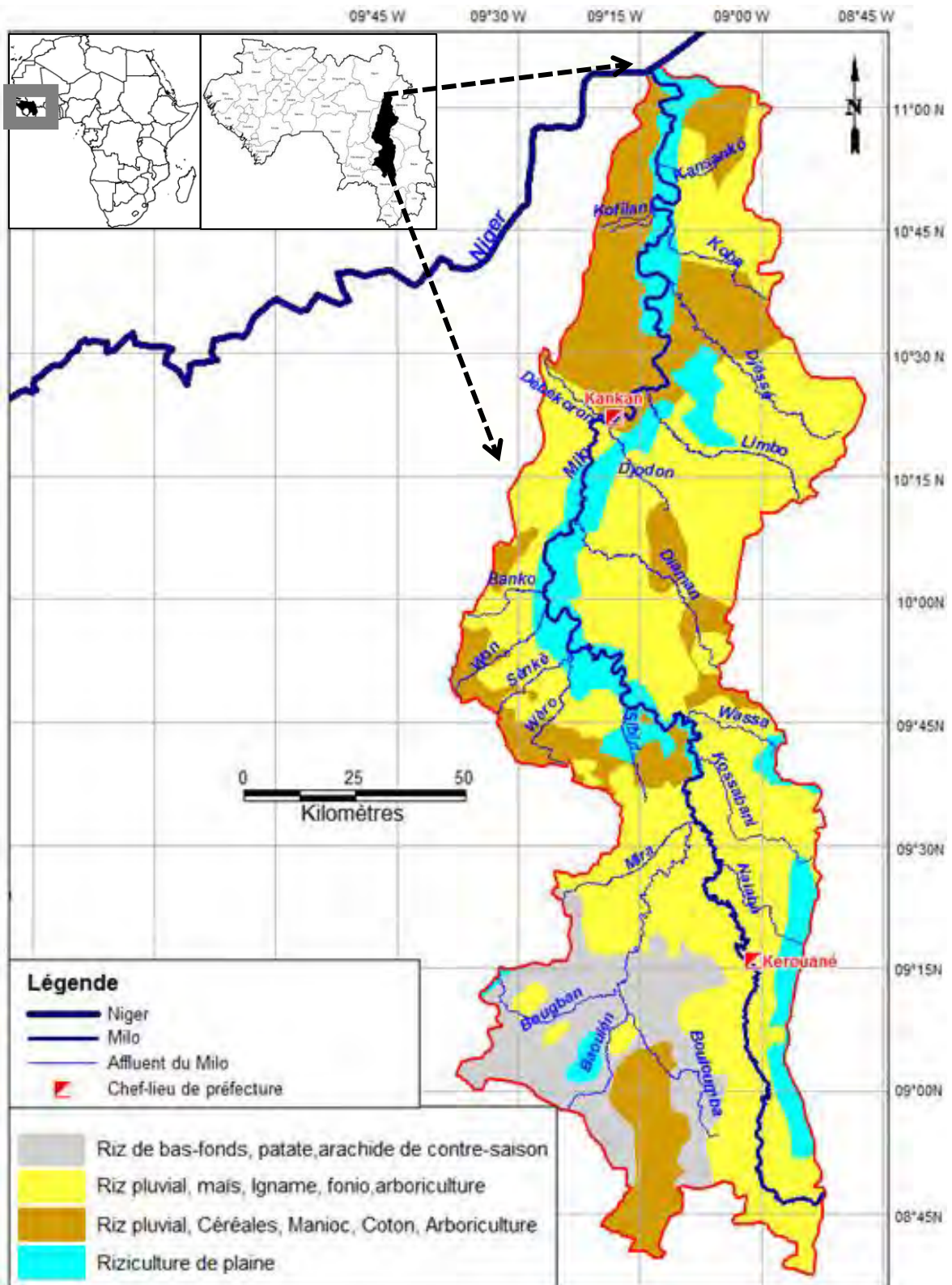


Figure 8 : Zones agricoles dans le bassin versant de la rivière Milo. Source : CERE/SENASOL (1998).

II.1.4. Variables hydro-climatiques

Pour une meilleure compréhension du fonctionnement biogéochimique du bassin versant de la rivière Milo et des flux de matières qui en sortent, nous lui avons intégré l'exutoire jusqu'à la confluence avec le fleuve Niger et avons ainsi obtenu une superficie totale de 13 810 km² contre 13 200 km² pour Coyne *et al.* (1983) et 13 590 km² pour Ferry (2009) qui ne prennent pas en compte l'exutoire jusqu'au Niger. Le bassin du Milo est constitué par la jonction de plusieurs rivières drainant un vaste plateau compris entre 800 et 1050 mètres d'altitude au Nord-Est de la Préfecture de Macenta, où sa pente relativement faible est de l'ordre de 42 cm/km. Il descend rapidement de ce plateau dans la direction sud-nord pour irriguer une vaste plaine et reçoit sur sa rive gauche le *Baoulén* son principal affluent. Il atteint après une série de rapides la préfecture de Kankan ; sa pente n'y est plus que de l'ordre 15 cm/km et sa largeur de 150 m à 200 m. La source du Milo est la plus élevée et la plus méridionale de tous les affluents du Niger, rendant son débit d'étiage élevé. Le Milo est entièrement situé sur le territoire de la République de Guinée ; il arrose les préfectures de Macenta, Kérouané et Kankan où il rejoint le fleuve Niger à 45 km en amont de la préfecture de Siguiri.

En nous fondant sur le concept « d'ordre d'un cours d'eau » proposé par Strahler (1957), nous avons utilisé cette classification par numéro « d'ordre » dans le but de caractériser l'importance des différents cours d'eau de manière non dimensionnelle. Le principe est le suivant : deux tronçons de même ordre qui se rejoignent forment un tronçon d'ordre supérieur, tandis qu'un segment qui reçoit un segment d'ordre inférieur conserve le même ordre (Figure 9). Les plus grands cours d'eau ou fleuves du monde ne dépassent pas les niveaux d'ordre 7 – 8. Cette classification est largement utilisée dans les recherches sur les environnements fluviaux (Vannote *et al.*, 1980 ; Cummins *et al.*, 1983 ; Webster *et al.*, 1990 ; Cushing *et al.*, 1993 ; Sabater *et al.*, 1995).

Ainsi, à partir de sa source jusqu'aux alentours du village de Souloukou-Denka le Milo est une rivière de première ordre, qui devient un cours d'eau de deuxième ordre après la confluence avec son premier affluent, le *Faraco* pour atteindre le niveau trois et en fin quatre à la confluence avec le *Baoulé*, niveau qu'il gardera jusqu'à la confluence avec le Niger.

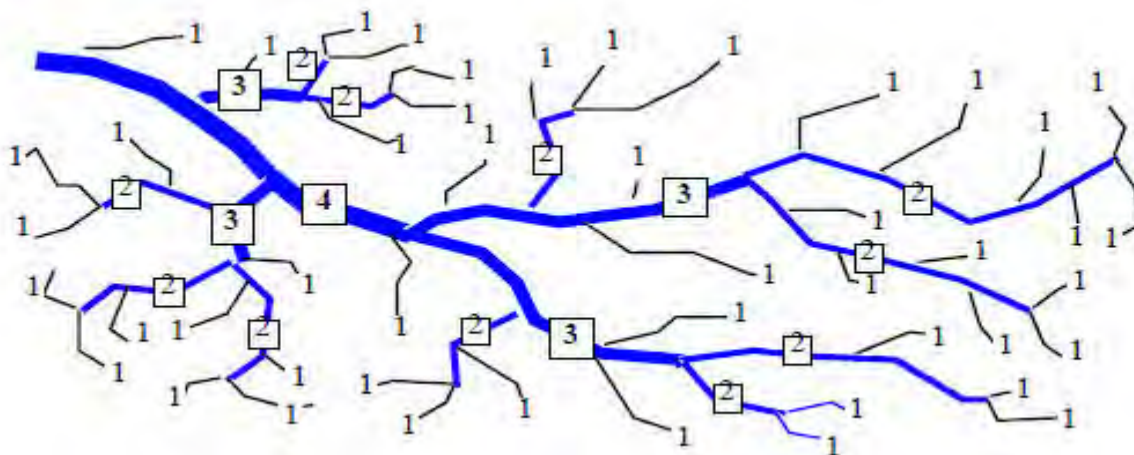


Figure 9 : Méthode d'ordination des cours d'eau de Strahler (1957). Source : éléments d'hydrologie de surface, J.P. Laborde, édition 2009

II.1.4.1. Pluies et température

Selon, la Direction Nationale de l'Agriculture, environ quatre personnes sur cinq dépendent du secteur agricole en République de Guinée qui, caractérisé par une grande diversité, est étroitement lié au régime des pluies saisonnières et d'autres éléments du climat. Les fluctuations saisonnières du temps et du climat ont des impacts significatifs sur la vie de la population à travers l'agriculture, la sécurité alimentaire, la gestion des ressources en eau,

la santé, les calamités naturelles et la dégradation de l'environnement. Ces alternances peuvent être, de par leur persistance, un frein important aux progrès socio-économiques qu'ambitionne le pays sur la base de cette région savanicole. Dès lors le climat se situe à la rencontre de deux préoccupations majeures, à savoir la lutte contre la pauvreté et le respect d'un développement durable.

Comme d'autres pays de la sous-région, la Guinée n'est pas à l'abri des fluctuations climatiques. Un déficit pluviométrique est enregistré depuis les années 70 en région septentrionale de la Guinée où se situe notre zone d'étude. Pour aider les décideurs d'une part, et le secteur agricole d'autre part, à prendre des décisions stratégiques, les prévisions établies sur de plus longues périodes restent sans nuls doutes indispensables.

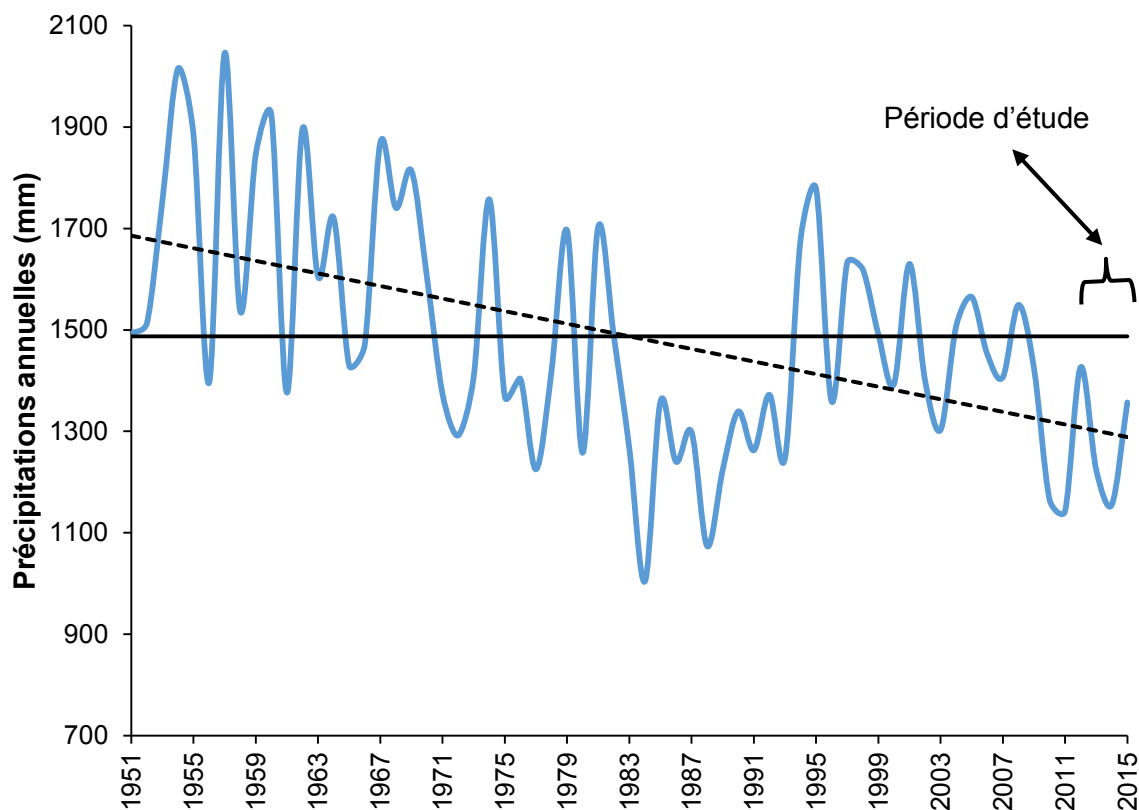


Figure 10 : Variation interannuelles des précipitations mesurées à la station météorologique de Kankan au cours de la période 1951 – 2015. En trait continu, la moyenne interannuelle et en pointillé, la tendance à long terme

Pour décrire la variation du climat, les données utilisées prennent en compte la pluviométrie et de la température enregistrée entre 1951 à 2015 à la station de Kankan, représentative de la zone climatique de la région étudiée.

La courbe de la pluviométrie (figure 10) montre une tendance générale à la diminution au cours de la période, mais elle permet néanmoins de distinguer trois périodes de durée approximativement égale à 20 ans :

- une période plutôt humide entre 1951 et 1970 avec une forte pluviosité, le maximum absolu de pluviométrie pendant les années 1957 et 1958 est remarquable ;
- une période sèche de net déficit pluviométrique entre 1971 et 1990, le déficit minimum observé pendant la période 1983 et 1989, a été surtout remarquable ;
- une période d'oscillation autour de la normale entre 1993 à 2008, tandis qu'une nouvelle période sèche semble redémarrer à partir de 2009.

A partir de 1991, la pluviométrie augmente et tend vers la normale. La comparaison des cartes de répartition des précipitations normales des deux périodes (1931 – 1960 et 1961 – 1990), montre un déplacement des isohyètes de 100 à 150 km vers le sud.

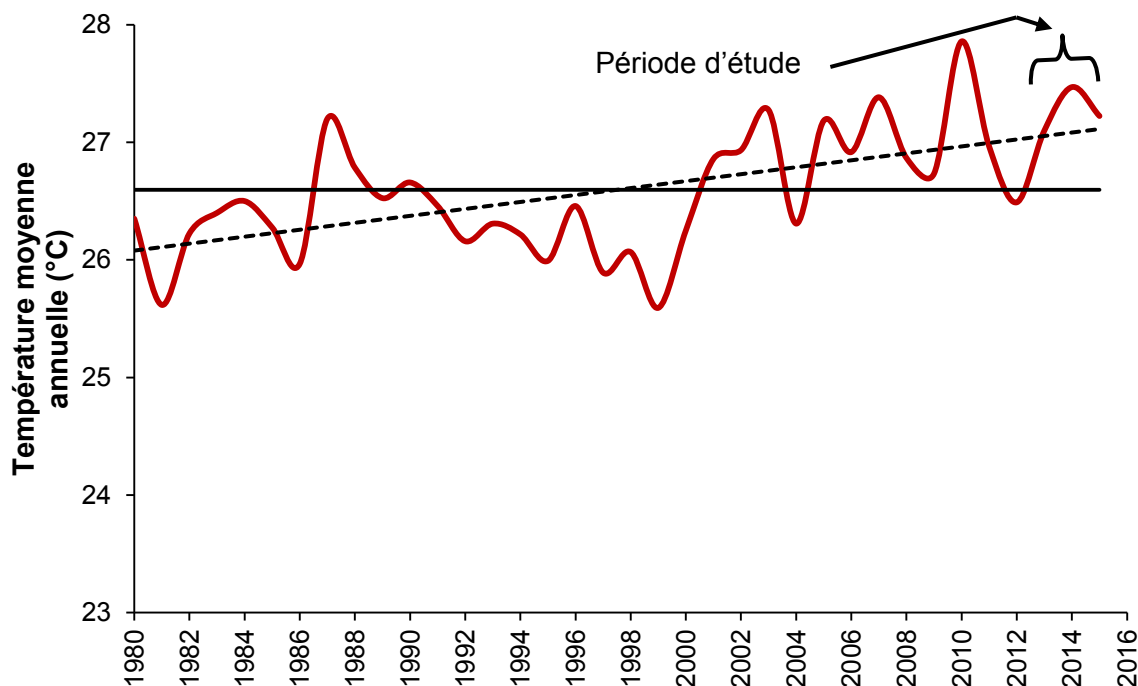


Figure 11 : Fluctuations interannuelles de la température moyenne de l'air mesurée à la station météorologique de Kankan au cours de la période 1980 – 2015. En trait continu, la moyenne interannuelle et en pointillé, la tendance à long terme

Les variations interannuelles des moyennes annuelles de la température de l'air à Kankan, de 1980 à 2015 (Figure 11) montre une tendance générale à l'augmentation au cours de cette période et permet de définir, comme pour la pluviométrie trois périodes :

- une période d'augmentation jusqu'à 1987 ;
- une période de décroissance de 1987 à 1999 ;
- une période d'augmentation de 1999 à 2016.

Ces changements climatiques auraient des effets importants sur l'agriculture et l'élevage. Il en est de même de la distribution des insectes, des ravageurs et de leurs prédateurs. C'est pourquoi, il apparaît que la connaissance et la prise en compte de l'influence des paramètres atmosphériques sur les plantes et les animaux sont une impérieuse nécessité pour l'amélioration de la production et la gestion durable des ressources en eau.

II.1.4.2. Débits

La connaissance du débit d'une rivière est fondamentale pour pouvoir estimer les flux de matières en suspension et en solution transportés dans les différents segments de la rivière. Les débits du Milo à Kankan, sont reconstitués grâce aux mesures hydrométriques journalières effectuées à la station de Badala située au centre ville de Kankan à cheval entre la station amont (Bordo) et la station aval (Karifamoriah). Ces débits, dépendent des pluies de l'hivernage et de l'apport de ses différents affluents (figure 12). Ces pluies provoquent souvent des crues qui, parfois atteignent des proportions catastrophiques, comme celles de 2001 et 2009 (photos ci-dessous).



Photo 1 : Paysage de la ville de Kankan au bord du Milo en saison pluvieuse, derrière la gare routière de Badala (cliché Sow, novembre 2013)



Photo 2 : Paysage de la ville de Kankan au bord du Milo en saison pluvieuse, difficultés et inconvénients de la montée de eaux pour un garage en plein air non loin du Milo (cliché Sow, novembre 2013)

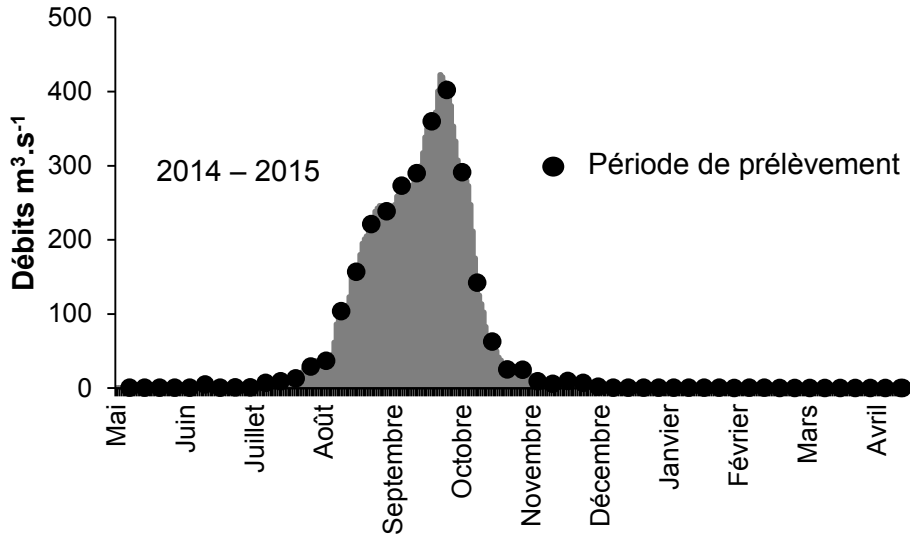


Figure 12 : Variations du débit journalier du Milo durant la période étudiée. Les ronds noirs représentent les périodes de prélèvement sur le Milo

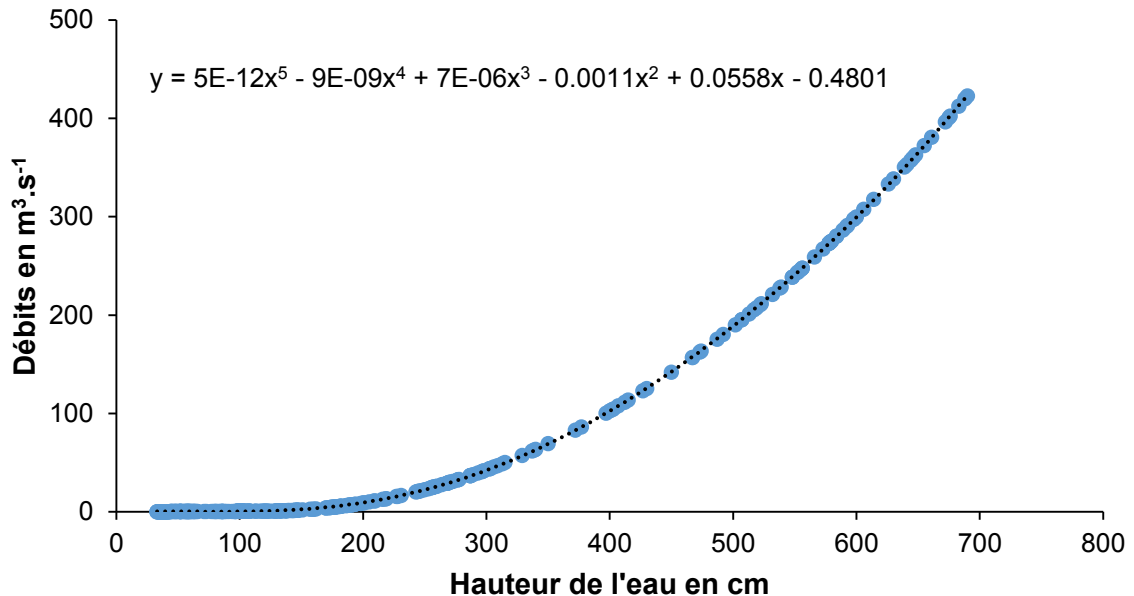


Figure 13 : Courbe de tarage recalculée à partir des barèmes de conversion hauteur-débit établi par l'ORSTOM (aujourd'hui IRD) en 1996

L'équation de la courbe de tarage ci-dessus (figure 13) a été recalculée ici à partir des barèmes de conversion "hauteur/débit" établi par l'ORSTOM (aujourd'hui IRD) en 1996 et grâce au logiciel HYDRACESS de la Base Régionale de l'Hydraulique de Kankan. Nous avons effectué un jaugeage complet le 4 novembre 2009 à Kankan. Le résultat obtenu a confirmé la validité de la conversion proposée initialement par l'IRD.

II.1.4.3. Evapotranspiration potentielle (ETP) et réelle (ETR)

Le retour de l'eau à l'atmosphère peut se faire de différentes manières, soit directement par évaporation à partir d'une surface d'eau libre (lac, cours d'eau, ...), soit le plus souvent à partir d'un sol ou par l'intermédiaire des végétaux, ce deuxième cas constitue l'évapotranspiration. Pour l'évaporation, la quantité d'eau qui repart dans l'atmosphère dépend uniquement des paramètres physiques (température de l'air, de l'eau, de la vitesse du vent, du degré hygrométrique, de l'ensoleillement, ...). L'évapotranspiration, elle, dépend

en plus du couvert végétal et de son stade de développement ; c'est ce qui rend sa mesure difficile. Il existe deux types : l'évapotranspiration réelle et l'évapotranspiration potentielle.

L'évapotranspiration réelle (ETR) est la quantité d'eau, généralement exprimée en millimètres, évaporée ou transpirée par le sol, les végétaux et les surfaces libres d'un bassin versant.

L'évapotranspiration potentielle (ETP) est la quantité d'eau qui serait évaporée ou transpirée à partir d'un bassin versant si l'eau disponible pour l'évapotranspiration n'était pas un facteur limitant.

Dans les régions tropicales, les stations agro-météorologiques utilisent les bacs à évaporation pour estimer l'évaporation et l'évapotranspiration. Les stations automatiques sont rares et le recours à des observateurs est la règle. Les normes de la FAO et de l'OMM, dans leur sens le plus stricte, ne sont pas toujours respectées, réduisant ainsi la représentativité des résultats.

Déterminer les besoins en eau des cultures, d'une région, revient dans la pratique à déterminer les quantités d'eau perdues. Après une irrigation par exemple, une grande partie de l'eau qui pénètre dans le sol est absorbée par les racines et remonte vers les feuilles pour s'évacuer dans l'air sous forme de vapeur d'eau à travers les stomates. Une faible quantité maintient l'hydratation des cellules et une autre quantité plus faible encore, est utilisée pour la composition de la matière organique. L'évacuation de la vapeur d'eau par les stomates est appelée la transpiration. Quand on passe à l'échelle d'un champ ou, d'une région, la transpiration végétale ne représente plus la seule quantité d'eau perdue, puisque le sol lui aussi a sa propre évaporation. L'ensemble de ces pertes en eau constitue le terme d'évapotranspiration.

Selon la définition donnée par la FAO-56, le besoin en eau d'une culture est "la quantité d'eau nécessaire pour couvrir les pertes en eau par évapotranspiration d'une culture saine, cultivée en grande parcelle, sans contraintes du sol (fertilité et humidité), et réalisant son potentiel de production sous les conditions considérées" (Allen *et al.*, 1998). Cette définition correspond à l'évapotranspiration maximale d'une culture (ET_c) qui dépend de la demande climatique ou de l'évapotranspiration de référence (ET_o) et du coefficient cultural (K_c).

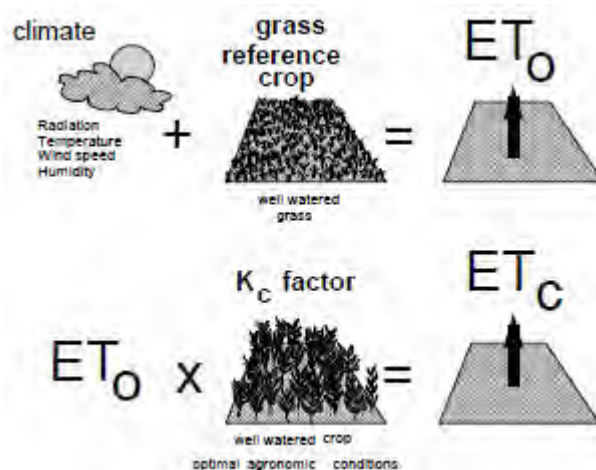


Figure 14 : Schéma de calcul des besoins en eau des cultures ou de l'évapotranspiration maximale ETC selon la méthode de la FAO- 56 (Allen et al., 1998)

Pour cette région à climat soudano-guinéen et à pluviométrie moyenne annuelle autour de 1600 mm, l'évapotranspiration constitue le facteur de perte en eau le plus important. L'évapotranspiration potentielle est estimée par un ensemble de méthodes physiques et empiriques basées sur les données climatiques et météorologiques. Une gestion durable des ressources en eau nécessite une bonne maîtrise des termes du bilan hydrologique (Cosandey et Robinson, 2000) :

$$P = Q + ET + \Delta R \dots\dots\dots \text{Equation 1}$$

où :

P représente les précipitations en mm ; Q le débit de la lame d'eau écoulée en mm ;

ET l'évapotranspiration en mm ; ΔR la variation de la réserve en eau en mm.

Le paramètre ET est souvent déduit par différence à partir de l'équation 1 du bilan ou estimé à travers des modèles empiriques (Penman Monteith, Thornthwaite, ...) ou des mesures expérimentales sur lysimètre, Piche, bac d'évaporation. Les résultats obtenus par ces dernières sont souvent supérieurs aux précipitations, en particulier dans les zones semi-arides. L'extension des réseaux de stations météorologiques permet l'accès aux chroniques climatiques détaillées et ensuite une meilleure estimation de l'évapotranspiration de référence (ET_0) (Doorenbos et Pruitt, 1997).

Le concept de l'évapotranspiration de référence ET_0 a été introduit pour étudier la demande évaporative de l'atmosphère indépendamment du type du couvert végétal et des pratiques de gestion. Devant la difficulté à respecter les conditions standards pour le calcul de ET_0 , des méthodes empiriques ou semi – empiriques ont été développées pour estimer l'évapotranspiration de référence à partir de différentes variables climatiques. Ces formules empiriques peuvent être classées en trois groupes :

- les méthodes basées sur la température (Blaney and Criddle, 1950 ; Hargreaves and Samani, 1985) ;
- les méthodes utilisant la radiation (Makkink, 1957 ; Turc, 1961 ; Priestley and Taylor, 1972) ;
- les méthodes combinées (Penman, 1948 ; Allen *et al.*, 1998).

La plupart de ces relations sont obtenues et ensuite testées pour des zones particulières ou pour une culture donnée. Cependant, leur extrapolation à d'autres conditions climatiques nécessite parfois des ajustements afin qu'elles soient adaptées aux conditions locales.

Compte tenu des données disponibles, le choix a été d'utiliser les formules de Turc laquelle dérive de la simplification de la formule de Penman, et de Thornthwaite car ne demandant que la connaissance des températures de l'air et de la radiation globale ou de la durée d'insolation. Ces formules sont les suivantes :

II.1.4.3.1. TURC

$$ETP = 0,4 \cdot \frac{t}{t+15} \cdot (lg+50) \cdot K \dots\dots\dots \text{Equation 2}$$

où :

ETP évapotranspiration potentielle mensuelle (en mm d'eau) ;

t température moyenne mensuelle de l'air (en °C) ;

lg radiation globale moyenne mensuelle reçue au sol (en calorie/cm²/jour) ;

K un coefficient égal à 1 si l'humidité relative hr est supérieure à 50 % ; n'intervient que si hr est inférieure à 50% c'est-à-dire dans les pays semi-désertiques uniquement ;

Avec :

$$K = 1 + \frac{50-hr}{70} \cdot (lg+50) \dots\dots\dots \text{Equation 3}$$

Comme la radiation globale lg n'était pas mesurée, nous avons pu l'évaluer à partir de la durée d'insolation h par la formule :

$$I_g = I_gA (0,18 + 0,62) \frac{h}{H} \dots\dots\dots \text{Equation 4}$$

Avec :

I_gA radiation globale théorique (en cal/cm²/jour) ;

h/H insolation relative ;

h durée d'insolation mesurée pendant le mois considéré (en heures par mois) ;

H durée théorique des jours du mois considéré (en heures par mois) ;

I_gA et H sont fonction de la latitude et sont données par des tables.

La valeur de l'évapotranspiration potentielle annuelle est la somme des 12 valeurs d'évapotranspiration potentielle mensuelles.

$$H = 362,7 + 0,201 \text{ lat} + (4,085 \text{ lat} - 80,99) \cos (30,01 i - 188,9) \dots\dots\dots \text{Equation 5}$$

$$I_gA = 1\,035 - 9,078 \text{ lat} + (7,050 \text{ lat} + 49,90) \cos (29,92 i - 182,5) \dots\dots\dots \text{Equation 6}$$

Les formules ci-dessus permettent d'évaluer I_gA et H en fonction de la latitude et du mois dans les mêmes unités (cosinus d'angles en °) et en numérotant les mois de 1 (janvier) à 12 (décembre).

II.1.4.3.2. THORNTHWAITE

$$ETP = 16 \left[\frac{10t}{I} \right]^a \times K \dots\dots\dots \text{Equation 7}$$

Avec :

$$I = \sum_{i=1}^{12} i a \quad a = \left[\frac{1,6}{100} \right] I + 0,5 \quad i = \left[\frac{t}{5} \right]^{1,514}$$

I indice thermique mensuelle (en °C)

t est la température moyenne mensuelle du mois considéré ;

ETP est l'évapotranspiration potentielle du mois considéré (en mm d'eau) ;

K est un coefficient d'ajustement mensuel (tableau 4).

Pour le calcul de l'ETP à Kankan, nous avons choisis la méthode de Thornthwaite car sa formule à l'avantage d'être simple et robuste sous différentes latitudes.

Tableau 4 : Exemple de facteur correctif K en fonction du mois et la latitude

Lat. N.	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D
0	1.04	.94	1.04	1.01	1.04	1.01	1.04	1.04	1.01	1.04	1.01	1.04
5	1.02	.93	1.03	1.02	1.06	1.03	1.06	1.05	1.01	1.03	.99	1.02
10	1.00	.91	1.03	1.03	1.08	1.06	1.08	1.07	1.02	1.02	.98	.99
15	.97	.91	1.03	1.04	1.11	1.08	1.12	1.08	1.02	1.01	.95	.97
20	.95	.90	1.03	1.05	1.13	1.11	1.14	1.11	1.02	1.00	.93	.94
25	.93	.89	1.03	1.06	1.15	1.14	1.17	1.12	1.02	.99	.91	.91
26	.92	.88	1.03	1.06	1.15	1.15	1.17	1.12	1.02	.99	.91	.91
27	.92	.88	1.03	1.07	1.16	1.15	1.18	1.13	1.02	.99	.90	.90
28	.91	.88	1.03	1.07	1.16	1.16	1.18	1.13	1.02	.98	.90	.90
29	.91	.87	1.03	1.07	1.17	1.16	1.19	1.13	1.03	.98	.90	.89
30	.90	.87	1.03	1.08	1.18	1.17	1.20	1.14	1.03	.98	.89	.88

Source : <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/1583>

L'application de l'équation 7 a permis de calculer l'ETP pour les deux années 2014 et 2015 au cours des quelles, l'évapotranspiration est maximale lors du mois d'avril, avec des valeurs de 131 et 136 mm. En saison sèche, les valeurs maximales d'évapotranspiration

sont comprises entre 100 et 136 mm. Les valeurs minimales d'évapotranspiration sont trouvées pendant l'harmattan durant le mois de décembre, avec des valeurs comprises entre 51 et 57 mm (figure 15).

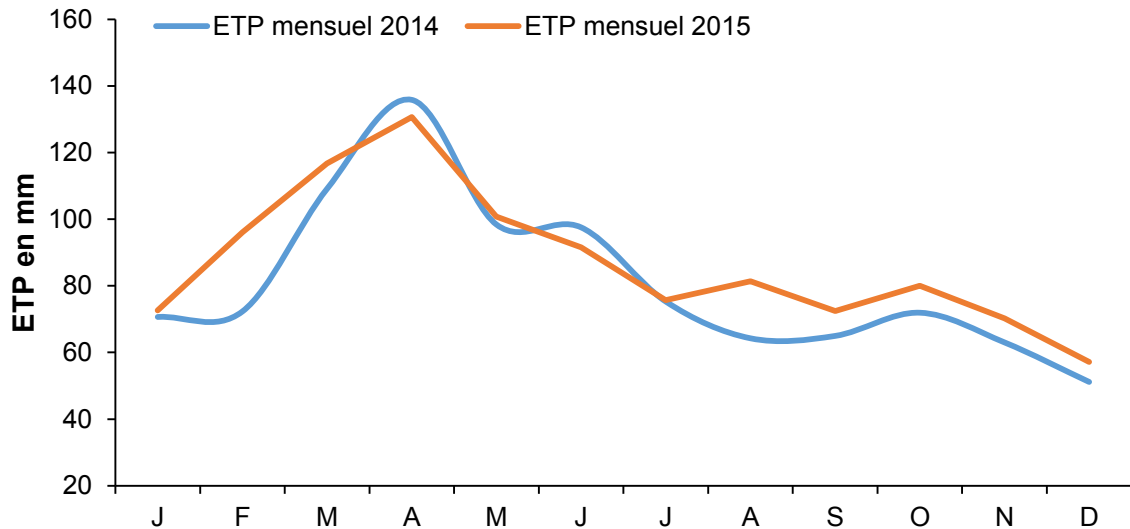


Figure 15 : Estimation de l'ETP calculée selon la formule de Thornthwaite

II.1.4.4. Bilan hydrologique

Pour l'établissement du bilan d'eau, on raisonne en hauteur d'eau d'où l'utilisation de la hauteur de lame d'eau équivalente. On appelle ainsi, déficit d'écoulement, la différence entre précipitation moyenne et la quantité d'eau sortie du bassin. Le principe du bilan d'eau est fondé sur une équation de continuité qui consiste à comparer la quantité d'eau totale arrivant dans un bassin versant (précipitation) avec la quantité d'eau totale sortante (débit et évapotranspiration) et s'inscrit dans sa forme la plus générale comme :

$$\Sigma \text{entrées} - \Sigma \text{sorties} = \Delta R \dots\dots\dots \text{Equation 8}$$

Avec ΔR la variation des réserves en eau qui cumule les variations de stockage de l'eau dans le sol et la variation des stockages superficiels (dépressions, retenues d'eau, ...).

Vu la complexité du bassin versant du Milo, les principaux paramètres possibles du bilan d'eau sont subordonnés aux données existantes que sont : la pluviométrie, l'EPT (reflétant les phénomènes climatologiques) et le débit qui révèle le fonctionnement hydrologique du bassin versant (figure 16). On aboutit ainsi à l'équation du bilan d'eau suivante :

$$P = R + ET_r + \Delta R_s \dots\dots\dots \text{Equation 9}$$

Avec :

P précipitation en mm ;

R écoulement de surface (dans la rivière) en mm ;

ETR évapotranspiration réelle en mm ;

ΔR_s stockages superficiels (eaux de l'aquifère, mares) en mm.

Le bilan d'eau établi peut être considéré comme bouclé de manière satisfaisante. Les résultats obtenus ont été analysés et se situent dans des proportions acceptables (figure 17). Le constat général est qu'aucun terme du bilan ne semble être sous ou surestimé. Etant donné que le bilan d'eau n'est pas un moyen d'évaluation de données inconnues, mais plutôt un moyen pour valider les données qui ont servi à l'établir, nous pensons qu'à l'avenir une étude expérimentale approfondie permettrait de déterminer la part de la contribution détaillée des eaux souterraines à l'écoulement du bassin du Milo et tous les paramètres qui s'y rattachent.

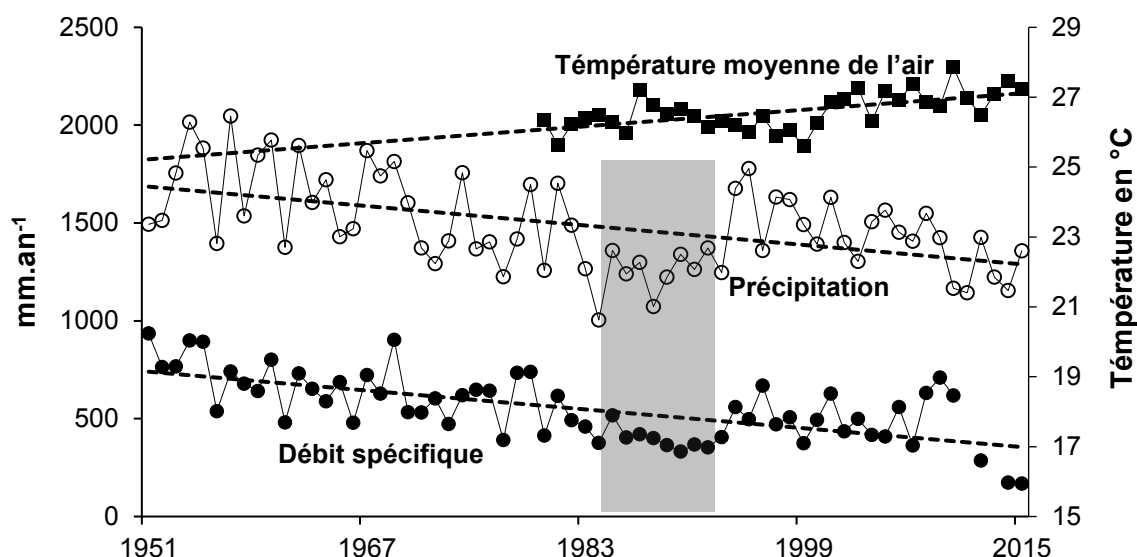


Figure 16 : Fluctuations des débits, précipitations et de la température moyenne du Milo au niveau de Kankan pour la période 1950 – 2015. Zone grise : grande période de sécheresse de 1983 à 1993

Le graphique des fluctuations des débits, précipitations et de la température du Milo au niveau de Kankan pour la période 1950 – 2015, permet de constater aisément la décennie de sécheresse enregistrée entre 1983 – 1993. On assiste à une tendance générale à la baisse du débit et des précipitations d'une part, et d'autre part, à une tendance à la hausse de la température.

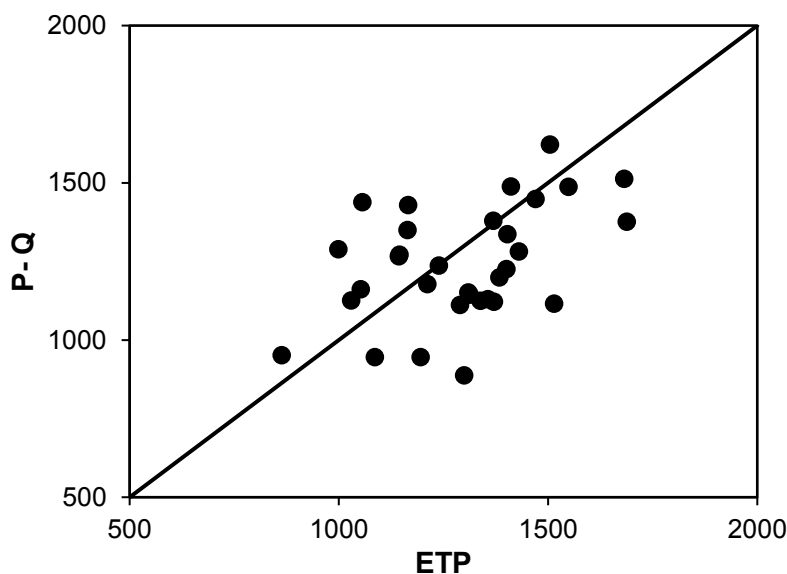


Figure 17 : Bilan hydrologique annuel du bassin versant pour la période de 1980 à 2014

II.2. Activités anthropiques

II.2.1. Usages domestiques et urbains

Dans les villes et villages situés au sein du bassin versant du Milo, l'eau est utilisée pour l'arrosage de quelques rares espaces verts qui existent et des stades des préfectures de Kankan et Kérouané lors des matchs de gala en saison sèche. Elle est aussi utilisée pour les piscines et les jets d'eau dans les hôtels. On y rencontre également des piscines privées dans certaines propriétés. En cas d'incendie, les pompiers pour l'exercice de leur mission n'utilisent que le stock de leur camion pour exercer leur rôle. D'après le rapport Iwaco (2001), en dehors de ces usages, il y a aussi la navigation qui est surtout pratiquée sur le Milo ainsi que sur le Niger et celui du Niandan dans cette région en saison pluvieuse.

II.2.2. Usages agricoles

A l'échelle du pays, le secteur agricole contribue pour environ 24% au PIB depuis 2003 et emploie au moins 80% de la population active. Bien que diversifiée, l'agriculture reste dominée par les productions vivrières dont certaines données figurent au tableau 5 et a connu un taux de croissance moyen de 3,4% environ depuis 2004.

Tableau 5 : Production et rendement des principales cultures de la Guinée

Cultures	Production en tonnes/an	Rendement (T.ha ⁻¹ .an ⁻¹)
Riz	1 439 197	1,9
Maïs	546 765	1,56
Manioc	1 068 518	7,84
Fonio	231 093	1,16
Arachide	284 494	1,42

Source : Politique nationale de développement agricole vision 2015 – juillet 2007

Les principales cultures industrielles sont : le coton et l'anacarde. Les sous-secteurs de l'élevage, pêche, forêts et sylviculture connaissent des taux de croissance se situant entre 2 et 3%.

II.2.3. Potentialités agro-pastorales

Selon Direction Nationale des Eaux et Forêt 1992, la Haute Guinée dispose de grandes potentialités en terres, en ressources animales et bénéficie de ressources humaines importantes. La superficie cultivable est estimée à 70.000 km² représentant 71% des terres de cette région. Ce potentiel est composé de 30% de terres utilisables de façon permanentes avec courte jachère ; 39% de terres utilisables de façon marginale avec de très longues jachères et 2 % de bas-fonds.

Pour le Service National de la Statistique Agricole (SNSA 1999), l'occupation des terres par les principales cultures des systèmes de production en Haute Guinée est comptabilisée comme suit en superficie et en pourcentage du total national de la culture (tableau 6). La population agricole concerne 924 394 individus répartis dans 117 449 exploitations. L'essentiel de la production industrielle et vivrière exclusive de la Haute Guinée est donné dans le tableau 6.

Tableau 6 : Production agricole vivrière et industrielle de la Haute Guinée

Types de culture	Superficie cultivable (ha)	% du total national	Production annuelle (tonne)	% du total national
Coton	24 017	98	35000	--
Riz	150670	31,3	180 000	25
Maïs	40 511	48	30000	35,22
Fonio	42507	32,46	30000	26,75
Arachide	37 166	23,13	32 000	20,30
Manioc	41 677	34	370 000	48,05
...				

A ceux-ci s'ajoutent la production d'igname exclusive pour la Haute Guinée et le développement de nouvelles productions comme la culture du manguier surtout dans les zones périurbaines de Kankan et la culture de l'anacardier principalement dans les

préfectures de Kankan, Kouroussa, Mandiana et Siguiri. A l'échelle du bassin versant du Milo, aucune statistique fiable n'est disponible en ce qui concerne les principales cultures.

II.2.4. Elevage

Dans le domaine des ressources animales, la Haute Guinée se classe en deuxième position après la Moyenne Guinée d'après les statistiques du SNSA (1999). Le cheptel bovin de la race N'dama est le plus important par rapport aux petits ruminants (caprins et ovins), ainsi que la volaille, aussi bien dans les villages que dans les villes où se développe actuellement çà et là des fermes de volaille. L'élevage étant favorable, dans certaines préfectures il n'est pas rare de voir des familles avec une centaine de bœufs. L'élevage traditionnel est pratiqué pour des raisons d'ordre économique, social ainsi que pour l'amélioration de la pratique agricole par la traction à la charrue. Son rôle primordial est de constituer une épargne en nature qui peut être transformée en ressource économique lors des périodes difficiles. De plus il a des fonctions sociales qui sont des marqueurs d'un statut élevé, de contribution pour le mariage et autres événements sociaux (Sangaré 2010).

La pratique de l'élevage en Haute Guinée est à caractère extensif contrairement à ce qu'on observe dans certains pays comme le Mali, les éleveurs ne pratiquent pas de transhumance et on ne rencontre aucune ferme d'élevage de bovins comme c'est le cas en Côte d'Ivoire. La pratique de l'élevage est faible dans les zones minières.

Dans les villages, les animaux sont laissés en liberté pendant la journée et enfermés la nuit dans des enclos pendant la période de culture. Cette divagation des bovins et petits ruminants par le piétinement et le broutage occasionne une altération de la végétation et du sol des berges des cours d'eau sur les points d'abreuvement.

En saison sèche, les animaux sont livrés à eux-mêmes. Ils parcourent les grands espaces de jachère et les plaines qui brûlent avec les feux de brousse saisonniers. En saison des pluies on observe deux modes de conduite : les bovins sont suivis par des bouviers sur les parcours villageois et les petits ruminants (ovins et caprins) sont gardés aux piquets. Ces bouviers peuvent être des membres des familles propriétaires des animaux ou d'autres personnes, généralement des Peuls. La nuit, les animaux sont gardés dans des parcs situés sur la périphérie des villages. Certains paysans gardent leurs bovins attachés dans les hautes herbes. Après deux ou trois jours, ils font changer de place le bétail. Les plateaux constituent les zones de pâturage recherchées par les éleveurs surtout en saison humide.

II.2.5. Pêches

A l'instar de la Moyenne Guinée, la région de la Haute Guinée est aussi la source d'importants fleuves en Afrique de l'ouest (Niger, Sénégal et Gambie). L'importance du réseau hydrographique, couplé aux grandes plaines et bas-fonds qu'il a engendrés, procure une importante quantité de poisson. Le long de ces fleuves se trouvent de nombreuses plaines inondables en saison des pluies. Quand l'eau se retire de ces plaines en saison sèche, de nombreuses mares sont formées dans les bas-fonds contenant assez de poissons. Ces poissons sont pêchés par les communautés locales soit pour la consommation, soit pour la vente. La pêche s'effectue directement dans les cours d'eau ou dans les nombreuses mares. Elle représente environ 80% du total des captures de la pêche fluviale du pays (Devey Malu Malu, 2009). Si la pêche est une occupation secondaire pour les paysans riverains des cours d'eau, elle est en revanche l'activité principale des pêcheurs Somono ou Bozo poursuit l'auteur. Les deux préfectures couvertes par le bassin du Milo totalisent 212 mares dont 49 permanentes qui font l'objet de pêche collective spectaculaire organisée pendant les fêtes des mares généralement au mois de mai de chaque année qui correspond à la fin de la saison sèche. Cette période correspond aussi au retour des jeunes qui ont effectué un voyage temporaire dans les mines d'or et / ou dans les pays limitrophes pour y faire de petits travaux de négoce, pour la recherche d'habits nécessaires aux festivités. Ces festivités constituent une des activités les plus importantes en milieu traditionnel de la haute Guinée. Les jours de pêche sont de véritables

réjouissances. Ils donnent lieu à des rencontres entre les familles et les différentes communautés villageoises.

Parfois, on assiste à des affrontements entre des villages au sujet de la gestion de certaines mares. L'exemple le plus récent est celui enregistré ce jeudi 4 avril 2013 entre les villages de Makonon et Wourémba, et on déplore un mort et une vingtaine de blessés. L'information a été donnée par le correspondant régional de la radio nationale et est disponible sur <http://l'expressguinee.com/fichiers/blog16-999.php> que nous avons visité le 08/01/2014. Dans cette région, on croit toujours aux bienfaits des mares qu'on dit sacrées en dépit du fait que la majorité des populations pratique l'islam ou le christianisme.

Dans certaines localités, les pêcheurs utilisent les écorces de plantes (Djaba : espèce d'oignon sauvage) pour suffoquer les poissons. Enivrés par ces écorces, les poissons meurent et flottent sur l'eau ou se débattent dans les eaux jusqu'à se faire rattraper par les pêcheurs. Les produits récoltés ne sont pas souvent considérables par personne souvent moins d'un kilogramme (Baldé 2014). Mais au regard du grand nombre de personnes (50 à plus de 1000 personnes dans une mare), les productions halieutiques des mares ne sont pas négligeables dans des localités où la consommation de viande n'est pas assurée quotidiennement pour une bonne partie de la partie population par manque de ressources financières suffisantes.

Les mares n'ont jamais fait l'objet d'exploitation pour des fins d'aquaculture. Compte tenu de cette possibilité, la JICA dans ses objectifs d'assistance a aidé à améliorer la production halieutique dans les zones agricoles de la région de Haute Guinée en transformant ces mares qui jonchent les plaines de la région en étangs piscicoles. En 2005, une série d'essais de production a été lancée afin d'établir une méthodologie standard d'aquaculture simple et rentable permettant aux villageois de profiter de cette opportunité pour développer la pisciculture de produire des poissons sans assistance extérieure continue car le poisson constitue la protéine animale la plus couramment consommée en Haute Guinée (PPC-HG, 2009).

Les écosystèmes lotiques sont surtout représentés par les cours d'eau des plaines. Ce sont des rivières avec une profondeur variable présentant des lits majeurs plus grands et plus riches en faune et en flore aquatique. Leur écoulement est permanent malgré les conditions d'étiage parfois assez sévères qui les caractérisent. Les lits mineurs ont un fond sableux avec quelques rares zones rocheuses mais aussi des blocs rocheux. Les profondeurs moyennes sont en général très faibles en étiage (< 50 cm). Le plus important de la région est le Niger et ses affluents. On note également l'existence de plusieurs réseaux de rivières et marigots

II.2.6. Industrie minières et autres

L'industrie est faiblement représentée en Haute Guinée en raison du manque de ressources énergétiques et de son éloignement de la région aux centres de consommations, d'approvisionnement en intrants importés et surtout le mauvais état de la route sur la plupart des axes. Globalement seule Dabola, Dinguiraye, Faranah, Kankan et Siguiri disposent de petites unités industrielles. Au tour du bassin du Milo, il y a la production du coton-fibre, des boulangeries, des décortiqueuses de riz, des moulins et l'exploitation artisanale de l'or et du diamant.

L'artisanat occupe également une part non négligeable des activités de la population. On y compte de nombreux ateliers de forge, de poterie, de tissage, de couture, de vannerie, de menuisiers, de mécaniciens, ...

L'exploitation artisanale de l'or et du diamant est par contre bien développée dans la région de notre bassin d'étude (annexe I). Elle se caractérise de nos jours par des structures de petites tailles sans équipement appropriés avec des artisans peu qualifiés. Ces gisements se trouvent pour l'or sous forme primaire à dissémination Stock-Werks, veine de quartz et secondaires par enrichissements latéritiques, alluvions des lits et terrasses de cours d'eau.

Quant au diamant découvert en Guinée en 1932 par le prospecteur irlandais R. Dermody, se trouve le long des rivières Baoulé, Milo et Diani en Haute Guinée et est présent dans des gisements secondaires (éluvionnaire et alluvionnaire en lit vif et en terrasses) et primaires (kimberlites). Les kimberlites sont datées de 175 millions d'années environ (Jurassique). Les diamants sont généralement de bonne qualité avec une nette prédominance des pierres de joaillerie. Les ressources totales sont encore mal évaluées mais le potentiel reste ouvert car les kimberlites ne sont pas encore complètement inventoriées.

Les zones d'exploitation minières sont marquées par un bouleversement environnemental causé par la destruction des terres cultivables et de la végétation par des trous à ciel ouvert.

II.2.7. Populations

La Haute Guinée compte 1.404.206 habitants avec une densité moyenne de 14 habitants au km². Cependant cette densité moyenne cache de très fortes disparités.

Dans les centres urbains et les zones minières, la densité varie de 45 à 70 et peut atteindre 400 habitants au km² dans les villes. Dans des espaces naturels importants, on rencontre de très faibles densités allant de 3 à 6 habitants au km². Il s'agit des zones limitrophes de la Côte d'Ivoire au Sud-Est du bassin. En 1996, environ 40 pour cent de la population vivait en dessous du seuil de pauvreté établi à environ 300 dollars US par personne par an. Le taux de pauvreté en milieu rural se chiffre à 53 pour cent, soit presque huit fois plus que celui de la capitale Conakry, qui est de 7 pour cent. Seulement 51 pour cent de la population totale ont accès aux sources améliorées d'eau potable.

Le peuplement de la Haute Guinée est homogène. Il appartient pour l'essentiel à l'ethnie Mandé ou Malinké. La population est très inégalement répartie. La plus grande partie se trouve concentrée dans les vallées, les villes et les zones minières. Sur les marges subsistent des zones de peuplement non-Malinkés. A l'ouest, les Diallonkés qui, dans le Baleya et le Mandé Tamba se sont « malinkisés ». C'est seulement dans le Solima qu'ils ont gardé leur authenticité culturelle et linguistique. A l'ouest de Dabola et au Sud de Dinguiraye, se remarquent des peuplements Peulhs du Fouta Djallon. Autour de Dinguiraye, il subsiste un noyau de peuplement Toucouleurs, héritage de l'établissement d'El Hadj Oumar au 18^e siècle en provenance du Fouta Toro sénégalais.

Dans la haute vallée du Sankarani, et au-delà de la frontière dans la partie voisine du Mali, se trouvent les Ouassoulonkés, populations peulhs, sédentarisées et ayant adopté la langue malinké. Tout à fait à l'Ouest et au Sud, des composantes de l'ethnie malinké sont disséminées. On y rencontre des Lélés au sud de Faranah, les Kourankos au sud de Kankan et de Kérouané et les Koniankés le long de la frontière avec la Côte d'Ivoire (peuplement qui se prolonge en Guinée forestière dans la Préfecture de Beyla). On y rencontre également de membres de l'ethnie Kissié à la frontière entre Faranah et Kissidougou et à l'extrême Ouest de Kérouané.

III. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE ET CONSTITUTION DES ECHANTILLONS

III.1. Echantillonnage

L'échantillonnage se définit comme une procédure dans laquelle une portion de substance, de matériau ou de produit est prélevée pour fournir un échantillon représentatif de l'ensemble pour les besoins de l'analyse (N'Guessan 2008). Cet échantillon peut se décrire selon son état physique (gazeux, liquide ou solide), et d'après sa composition (homogène, par exemple une solution, ou hétérogène, par exemple un sol contaminé). L'échantillonnage ayant en général un but bien précis, la stratégie de prélèvement doit toujours être adaptée aux objectifs de l'étude. En ce qui concerne nos travaux, dont l'objectif est d'identifier et décrire les sources de la matière dissoute et particulaire, qu'elles soient organiques/biologiques ou minérales d'une part et d'autre part, les facteurs qui

conditionnent leur transfert vers la rivière et leur transport au sein du continuum fluvial, trois critères ont été adoptés pour le choix des affluents et des stations de prélèvement :

1. sélectionner des bassins versants représentatifs des différences locales, intégrant à la fois des sols ferrallitiques, hydro-morphes et squelettiques ; des zones boisées et agricoles ; de relief à forte pente et à faible pente ;
2. disposer des prélèvements longitudinaux d'amont en aval du continuum du Milo du Sud au Nord et de quelques affluents à l'Ouest et à l'Est de la région ;
3. enfin, procéder à une bonne distribution spatiale des stations de prélèvement sur la zone d'étude, en tenant compte de la lithologie et de l'occupation des sols (Figure 18).

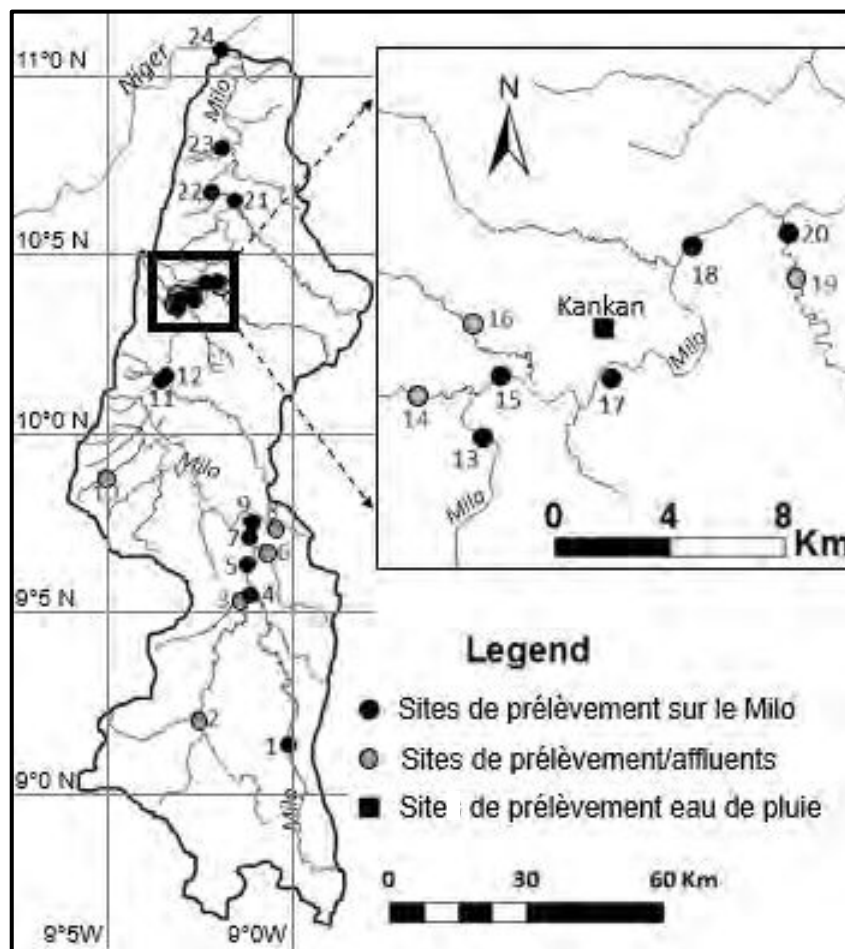


Figure 18 : Localisation des sites de prélèvements

La figure 18 ci-dessus, présente les sites d'échantillonnage, codé de la façon suivante :

- les ronds noirs représentent les prélèvements réalisés le long du Milo ;
- les ronds gris indiquent les prélèvements effectués sur certains affluents du Milo ;
- le carré noir symbolise la ville de Kankan et le site de prélèvement des eaux de pluie

III.2. Description des stations d'échantillonnage

Les stations de prélèvements sont des points d'échantillonnage où ont été récoltés au moins un échantillon d'eau et un échantillon de sédiment. Ainsi dans l'ensemble du bassin, vingt-quatre stations ont été sélectionnées, sur lesquelles, trente échantillons de sédiment et trente échantillons d'eau ont été prélevés durant la période de juin à juillet 2013. Cet échantillonnage a été déterminé en fonction des objectifs de la thèse, mais aussi du relief

et des voies d'accès. Les prélèvements d'échantillons n'ont pu être effectués qu'une seule fois sur certaines stations à cause des fortes pluies qui ont rendu l'accès impossible en raison de la détérioration des pistes.

La seconde phase de prélèvement d'échantillons d'eau et de sédiment a duré 14 mois pour mettre en évidence les impacts de la ville de Kankan sur les eaux de la rivière Milo et pour étudier la variation des paramètres physico-chimiques en fonction des conditions hydrologiques et climatiques ; elle a été effectuée régulièrement dans les stations de Bordo et Karifamoriah d'avril 2014 à mai 2015, au pas de temps hebdomadaire pour les échantillons d'eau et mensuel pour les sédiments. Durant cette période des échantillons d'eau de pluie ont été récoltés pour permettre de mieux caractériser le signal géochimique d'entrée par les précipitations sur le bassin versant.

La position géographique des stations de prélèvement a été déterminée à l'aide d'un GPS. La caractérisation des différents sous bassins du bassin versant du Milo a été faite à l'aide du système d'information géographique du CRAB, des bases de données de l'ORSTM (1974), du CERE/SENASOL et de l'IGN (1998), traitées à l'aide des logiciels QGIS-OSGeo4W-2.0.1-3 et Map Info 7.5, à travers des modèles numériques de terrain (figures 18 et 19).

Chaque station est référencée (figure 18) par un chiffre qui est le numéro d'ordre chronologique à partir du calendrier préalablement établi des sorties pour identifier les sites sur le terrain.

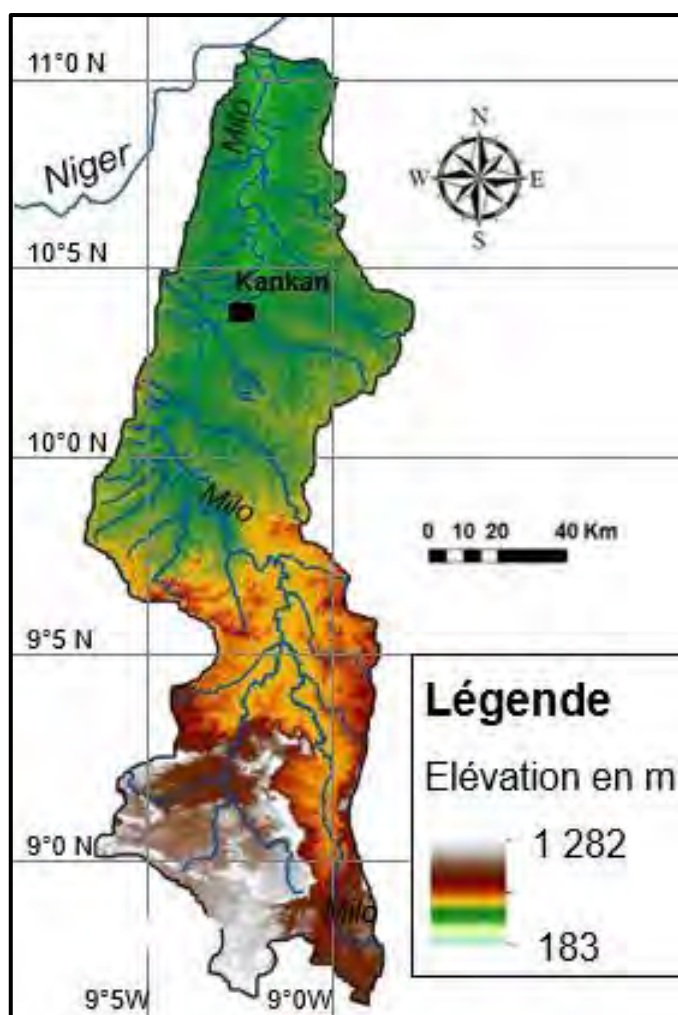


Figure 19 : Relief du bassin versant de la rivière Milo

III.3. Echantillonnage sur le bassin du Milo

III.3.1. Description des cours d'eau et des stations étudiées

Cette étude hydrologique et biogéochimique concerne l'ensemble du bassin versant du Milo. La couverture au 1/780900^{ème} permet de décrire un chevelu hydrographique très dense et hiérarchisé avec un drainage important (figure 20).

Parmi les stations prospectées, 24 ont été retenues dans le cadre de ce travail. Le choix a été conditionné par l'accessibilité aux stations et certains paramètres tels que l'altitude, la pente, amont et aval de la ville de Kankan, l'occupation des sols... . Le tableau 7 donne la répartition des stations.

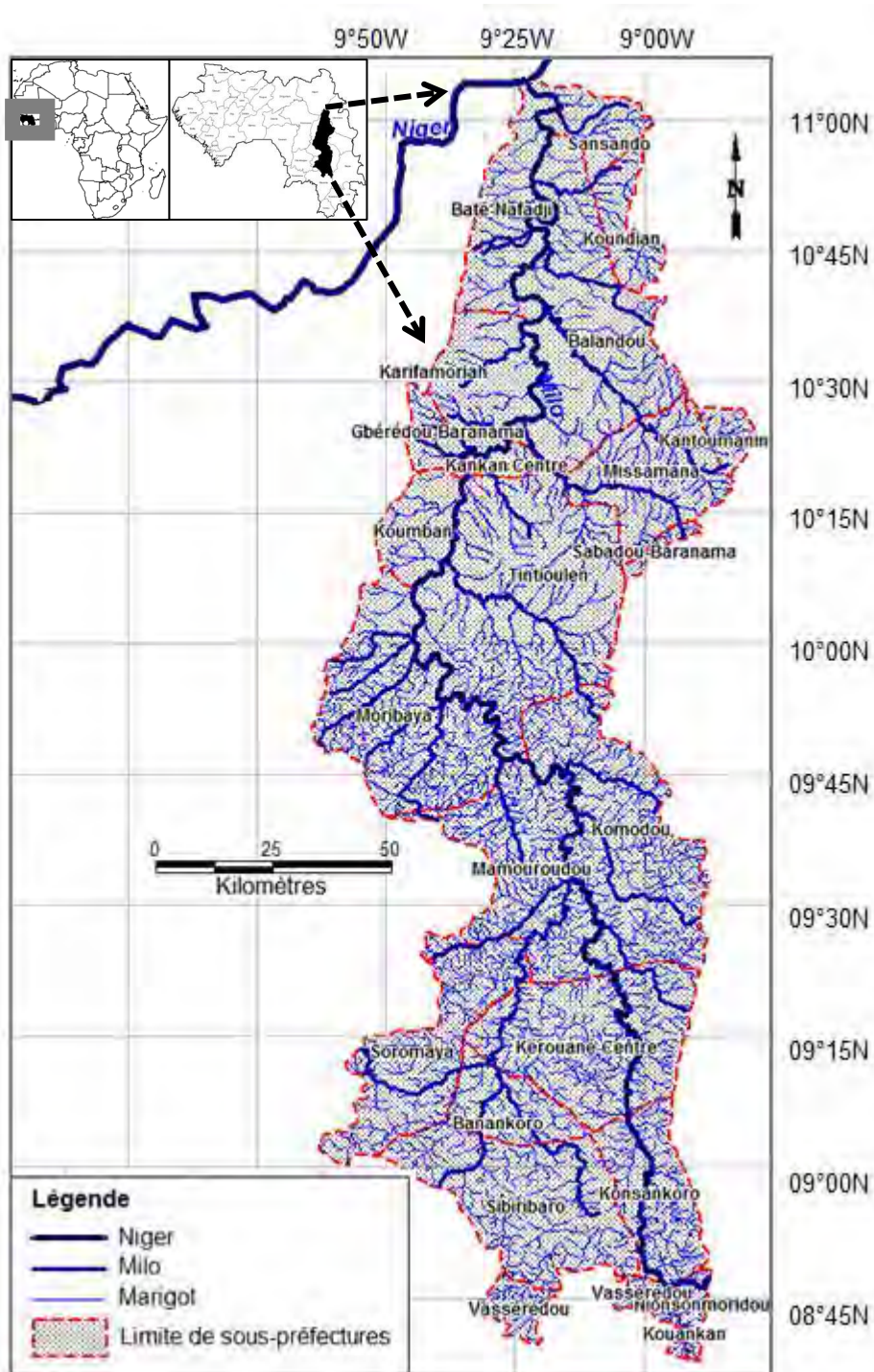


Figure 20 : Hydrographie détaillée du bassin versant du Milo

Tableau 7 : Caractéristiques des cours d'eau et des stations de prélèvements. ID : numéros correspondant à ceux de la figure 18

ID	Cours d'eau	Localités	Altitude (m)	Latitude Nord	Longitude Ouest
1	Milo	Mamadidou	506	9.12652	-9.03064
3		Fankono	474	9.53247	-9.16906
5		Leckro	462	9.62994	-9.14854
7		Komana	467	9.70588	-9.14138
9		Lèlèn	470	9.74692	-9.13302
11		Morigbèdou	376	10.14158	-9.39210
13		Boussoura	360	10.34340	-9.34395
15		Kankan Bordo	370	10.36656	-9.33713
17		Kankan	361	10.36540	-9.29620
18		Karifamoriah	368	10.41450	-9.26621
22		Bate Nafadji	358	10.66670	-9.24847
2		Baoulé	Banankoro	670	9.19928
6	Djassa	Frankonedoukoro	479	9.66509	-9.09596
8	wassa	Fabala	493	9.73463	-9.07252
10	Wan	Moribaya	418	9.87582	-9.54807
14	Rivière kounankoro	Kounankoro	373	10.35864	-9.36808
16	Debekoron	Kankan Bordo	373	10.38576	-9.34831
19	Limbo	Kotèro	364	10.40375	-9.22826
21	Djessé	Kobako	361	10.64630	-9.18285
4	Ex. Mira-Milo-Baoulé	Fankono	474	9.54542	-9.13898
12	Ex. Diaman-Milo	Koura kignèbala	376	10.15576	-9.37590
20	Ex. Limbo-Milo	Kotèro	373	10.41923	-9.23057
23	Ex. Koba-Milo	Bate Kofilani	354	10.78739	-9.22181
24	Ex. Milo-Niger	Djelibakoro	348	11.07700	-9.23054



Photo 3 : Vues du Niger à la confluence avec le Milo, Milo et de ses affluents aux différentes stations qui ont été sélectionnées pour l'échantillonnage dans cette étude.

III.3.2. Mesures sur le terrain et conditionnement des échantillons

III.3.2.1. Prélèvement et conditionnement des eaux de surface

Afin d'éviter de troubler l'eau de la rivière et de préserver la colonne de l'eau intacte, pour un point choisi, les flacons de Nalgène (en PP de 2 litres) sont rincés par trois fois avec l'eau de la rivière. L'eau recueillie est ramenée au laboratoire pour être filtrée. En plus des échantillons d'eau et de sédiments, certains paramètres physico-chimiques (pH, température, oxygène dissous et conductivité) du Milo aux stations de Bordo et de Karifamoriah (amont et aval de Kankan) ont été mesurés directement sur le terrain afin d'éviter une modification significative de leurs valeurs à cause des changements de condition entre le terrain et le laboratoire. En fonction de la saison, ces mesures sont soit réalisées directement dans le cours d'eau (saison sèche), soit faites après prélèvement de l'échantillon (à partir d'une pirogue en saison pluvieuse) à l'aide :

- d'un pH mètre portable WTW Multi 197i étanche équipé d'une électrode de type Sen Tix 41 – 3 combinée pour la détermination du pH ;

- d'un conductimètre associé à une sonde de conductivité modèle WTW TetraCon 325 pour la conductivité et la température de l'eau et d'une sonde oxygène de marque WTW CelIOX 325.

Il est nécessaire d'étalonner le pH – mètre ; deux étalons fournis par le constructeur servent à calibrer l'appareil aux environs de pH 7,01 et 4,01, valeurs de pH adaptées à notre secteur de prélèvement. Ces étalons sont maintenus à la température de la source, et on connaît le pH avec exactitude pour toute température. La lecture se fait immédiatement sur l'écran du WTW Multi 197i en termes de pH, à 0,01 unité près. Pour la conductivité, la calibration s'effectue avec une solution de KCl à 0,01 Molaire et contrôlée par la solution étalon de conductivité $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 25°C prévue à cet effet et fournie par le fabricant. Quant à la sonde oxygène, sa calibration s'effectue dans son bécher toujours maintenu humide à sa base.

III.3.2.2. Prélèvement des sédiments de fond

Les prélèvements de sédiments sont réalisés après chaque échantillonnage d'eau, à l'aide de gobelets en plastique de capacité de 1000 ml pour la première campagne et à l'aide de pilulier en polypropylène (pp) de 500 ml pour le reste. Les prises sont faites dans les deux premiers centimètres de la couche de sédiments, à des endroits accessibles, présentant une certaine quantité de dépôts fins et toujours recouverts par la colonne d'eau. Les gobelets remplis de sédiments aux deux-tiers sont attachés avec des plastiques de congélation puis placés dans un seau en plastique pour éviter la contamination entre les échantillons durant leur acheminement au laboratoire, où les sédiments sont séchés à température ambiante dans une salle aérée.

30 échantillons de sédiments de fond et une trentaine d'échantillons d'eau de rivière ont été prélevés au cours de la première phase de juin à juillet 2013 sur l'ensemble du bassin versant, tandis que pendant la seconde phase, 232 échantillons d'eau du Milo (dont 116 utilisés pour étudier l'isotopie), et 26 échantillons de sédiments de fond ont été récoltés dans les stations de Bordo (amont de Kankan, station 15) et de Karifamoriah (aval de Kankan, station 18) entre avril 2014 et mai 2015. Par ailleurs durant la saison pluvieuse de 2015, 14 échantillons d'eau de pluie ont été prélevés à Kankan. Les échantillons ont subi une série de traitements et d'analyses (figure 21), au cours desquels nous n'avons utilisé que du matériel en plastique (bidons, pilulier, papier protecteur de surface, spatule, éprouvettes graduées, pinces, pissettes, boîtes de rangement, tamis en nylon, balance, ...) pour limiter les risques de contamination métallique. Chaque matériel de prélèvement a été préalablement lavé avec de l'acide nitrique à 2%, rincé 3 fois à l'eau Milli-Q et séché à l'air comprimé avant tout usage.

III.3.2.3. Prélèvements des eaux de pluies

Une bassine en plastique est déposée sur le toit au quatrième étage du bâtiment principal à l'Université Julius Nyerere de Kankan (UJNK) au début de l'évènement pluvieux ciblé. Pour les pluies journalières et celles échantillonnées, le lecteur peut se reporter à l'annexe II. L'eau de pluie ainsi recueillie après l'évènement est transvasée dans un flacon de Nalgène (en PP de 2 litres) et ramenée directement au laboratoire pour être filtrée. Cette station (UJNK) est représentative de la zone d'étude car se situe au centre de la ville de Kankan. Les procédures de conditionnement et d'analyses, sont identiques à celles des eaux de surface du Milo.

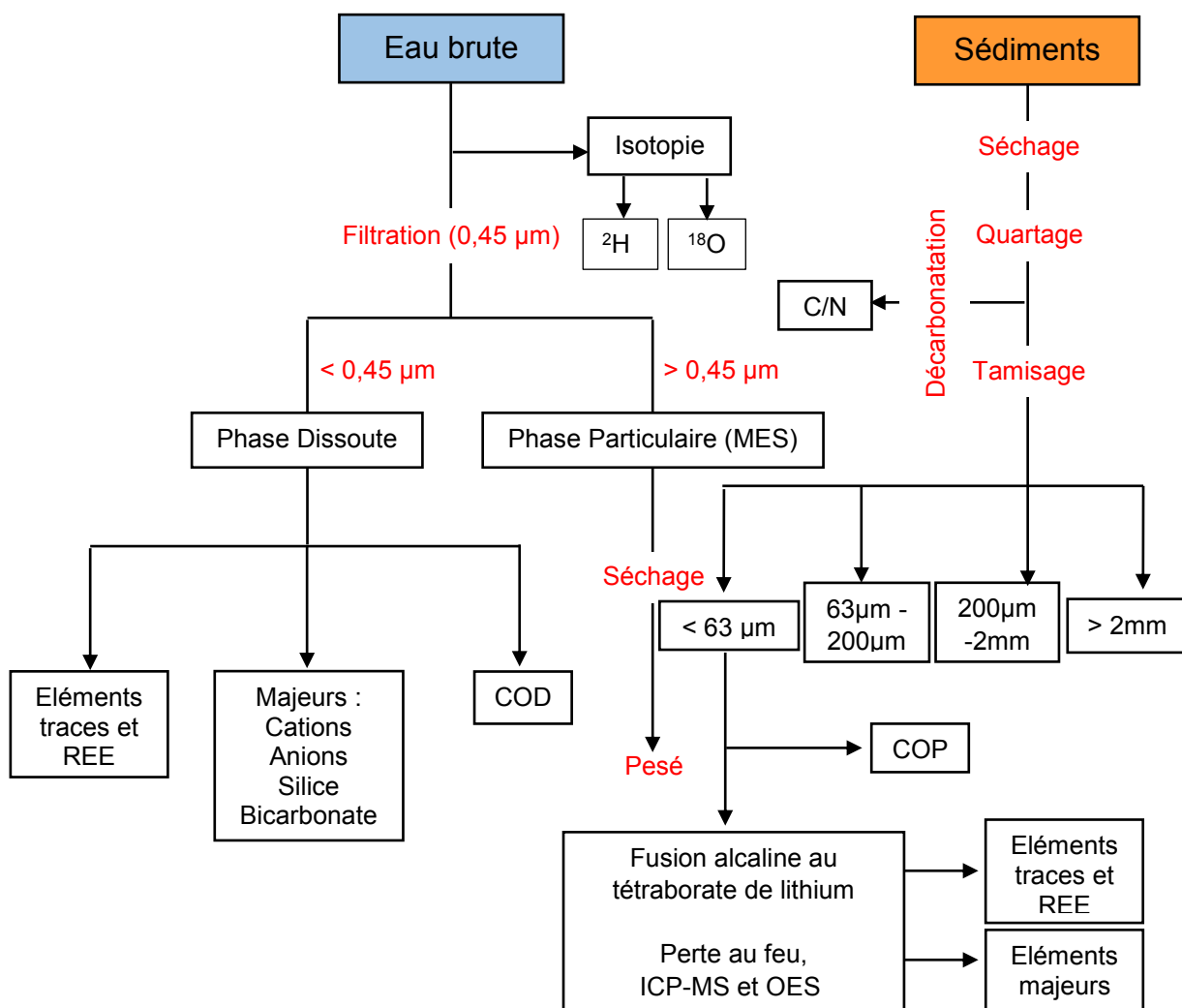


Figure 21 : Différents protocoles de traitement et d'analyse des échantillons prélevés dans le bassin du Milo

IV. METHODE D'ANALYSE AU LABORATOIRE

Les échantillons d'eau ont été prélevés conformément au protocole élaboré par A. Probst au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (compilé dans la thèse de Salvarredy-Aranguren, 2008). Ce protocole décrit non seulement la procédure à suivre au moment du prélèvement, mais aussi les étapes précédentes pour la préparation des matériels utilisés pour l'échantillonnage. Toutes les analyses chimiques ont été réalisées au Laboratoire d'Ecologie Fonctionnelle et Environnement (EcoLab), au GET à Toulouse et au laboratoire du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) de Nancy.

IV.1. Eaux

IV.1.1. Description succincte de la préparation du matériel

Les flacons Nalgène de 2000 ml en PP rincés trois fois avec l'eau de la rivière ont servi de matériel de prélèvement des échantillons d'eau. Des filtres Millipore (mélange d'acétate et nitrocellulose) de porosité 0,45 μm fixés sur une unité de filtration avec pompe à vide (figure 22) ont été utilisés pour la filtration des échantillons d'eau au laboratoire du Master Biodiversité et Ecologie (MBE) de l'université Julius Nyerere de Kankan (UJNK).



Figure 22 : Unité de filtration des eaux, Laboratoire MBE UJN Kankan

Le dosage des éléments (majeurs et traces) dans l'eau nécessitent au préalable, la filtration de l'eau brute pour supprimer toute suspension susceptible de contenir des contaminants organiques hydrophobes et des métaux traces dont les teneurs sont souvent plus de 1000 fois supérieures à la concentration dans la phase dissoute (Quevauviller, 2006). Nos échantillons d'eau ont donc été filtrés sur des filtres millipore de porosité $0,45 \mu\text{m}$ qui est une barrière arbitraire internationale (figure 23) permettant de distinguer la phase dissoute, ($< 0,45 \mu\text{m}$) de la phase particulaire ($> 0,45 \mu\text{m}$). Les filtrats sont récupérés dans différents piluliers, selon le type d'analyse envisagé. Un traitement à l'acide nitrique ultra pur à raison d'une goutte d'acide pour 10 ml d'eau est réalisé sur les filtrats destinés à la mesure des cations (majeurs et des éléments traces). Cette acidification fortement recommandée permet ainsi d'éviter les précipitations, les phénomènes d'adsorption sur les colloïdes, ou d'autres réactions d'ordre biochimique. Le filtrat destiné à la mesure des anions, de l'alcalinité et du COD n'a subi aucun traitement à l'acide. Les échantillons sont conservés au frais ($4^{\circ}\text{-}5^{\circ}\text{C}$), à l'abri de la lumière.

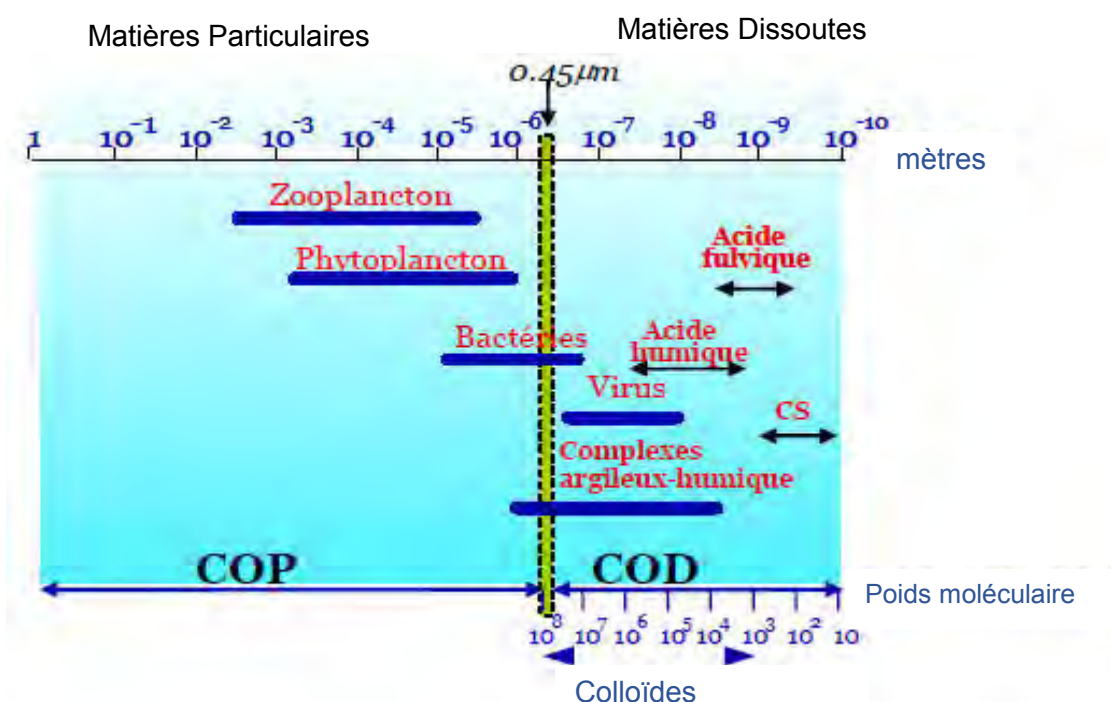


Figure 23 : Diagramme montrant la taille des principaux constituants de la matière organique contenue dans les eaux naturelles (d'après Petit Jean *et al.*, 2004). Le terme CS se rapporte aux composés simples comme les carbohydrates, les glucides et les lipides. Le poids moléculaire est en nanogramme

Le carbone organique trouvé dans les eaux naturelles est composé en majeure partie de substances humiques, de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que des substances organiques provenant de divers effluents. Quant au carbone inorganique dissous (CID), il représente le CO_2 dissous, les carbonates (CO_3^{2-}) et les bicarbonates (HCO_3^-) présents dans l'eau. Le Carbone Total (CT) représente la somme du carbone organique et inorganique présent. Les différentes formes de ce CT sont :

- CIT Carbone Inorganique Total : la somme du carbone présent constitué de carbone élémentaire, CO_2 , CO , HCO_3^- , CO_3^{2-} .
- COT Carbone Organique Total : le carbone de nature organique dans les matières dissoutes et en suspensions dans l'eau.
- COD Carbone Organique Dissous : le carbone organique contenu dans la solution aqueuse après filtration à $0,45 \mu\text{m}$ et ou $0,22 \mu\text{m}$.
- COP Carbone Organique Particulaire : le carbone organique obtenu dans les fractions supérieures à $0,45 \mu\text{m}$

IV.1.2. COD

Avant le dosage du COD, l'échantillon d'eau est d'abord filtré. Le filtrat est acidifié à l'acide chlorhydrique 1 N pour dégazer sous forme de CO_2 le CID. L'analyse est réalisée à l'aide de l'appareil Shimadzu TOC-5000 (photo 26) par oxydation thermique et détection infrarouge.



Photo 4 : Shimadzu TOC-5000 : oxydation thermique et détection infrarouge

Le principe de cet appareil est basé sur une combustion catalytique de l'échantillon, à haute température avec un catalyseur au platine. L'échantillon est prélevé de façon automatique par une seringue en verre. Cette dernière injecte l'échantillon dans le tube à combustion rempli du catalyseur d'oxydation où le COD de l'échantillon est brûlé à 680°C et décomposé en CO₂, mesuré par un détecteur à infrarouge non dispersif générant un pic dont la surface est proportionnelle à la teneur en carbone organique. Chaque valeur retenue est une moyenne de deux mesures consécutives qui permettent d'apprécier l'erreur analytique. Celle-ci est considérée bonne si la différence est inférieure à 10%. La limite de quantification est de 0,4 mg/l.

A titre indicatif, les teneurs en COD dans différents milieux varient beaucoup :

- Eaux de mer : 0,5 mg/l
- Eaux de pluies < 1 mg/l
- Eaux souterraines profondes < 1 mg/l
- Rivières 1 – 30 mg/l
- Tourbières > 100 mg/l

IV.1.3. Les cations et anions majeurs

Les concentrations en cations sodium (Na⁺), ammonium (NH₄⁺), potassium (K⁺), magnésium (Mg²⁺), calcium (Ca²⁺) et en anions fluorures (F⁻), chlorures (Cl⁻), bromures (Br⁻), nitrates-nitrites (NO₃⁻ - NO₂⁻), phosphates (PO₄⁻), et sulfates (SO₄²⁻) ont été déterminées par chromatographie ionique en phase liquide à haute performance HPIC (High Pressure Ion Chromatography) Dionex (ISC 5000+ pour anions et DX 120 pour cations) munie d'une colonne d'analyse et d'un passeur automatique AS40.

Le principe du dosage de ces éléments avec ces appareils dépend de leur capacité de rétention sur la colonne de résine anionique/cationique :

- les anions retenus sur la colonne AS11-HC sont ensuite élués avec KOH. Les temps de rétention de ces éléments sont caractéristiques pour chaque anion et la surface des pics est proportionnelle à la concentration ;

- les cations retenus sur la colonne CS16 sont ensuite élués par MSA (Acide Méthane Sulfonique). Les temps de rétention de ces éléments sont caractéristiques pour chaque cation et la surface des pics est proportionnelle à la concentration.

Le passage d'un étalon tous les 10 échantillons permet de corriger la dérive de la sensibilité de la mesure. Les limites de détection (LOD, défini comme égal à 3 fois le bruit de fond) et de quantification (LOQ, défini comme égal à 10 fois le bruit de fond) varient selon l'espèce chimique considérée et dépendent beaucoup de la matrice analysée et de son traitement depuis le prélèvement jusqu'au laboratoire. Le tableau 8 ci-dessous, récapitule les valeurs de LOD et LOQ pour tous les ions analysés. Pour plus de sécurité, nous avons choisi une limite de quantification qui correspond au seuil de la mesure du plus petit étalon de la gamme suivant la méthode de référence :

- NF EN ISO 10304-1 (juillet 1995), pour les anions ;
- AFNOR NF EN ISO 14911 (octobre 1999), pour les cations.

Tableau 8 : Limites de détection et de quantification des anions et cations en Chromatographie Ionique Haute Performance

Ions dosés		LOD	LOQ	Références
Anions en mg.L ⁻¹	F ⁻	0,005	0,01	NF EN ISO 10304-1 (juillet 1995)
	Cl ⁻	0,1	0,2	
	NO ₂ ⁻	0,001	0,001	
	Br ⁻	0,1	0,25	
	NO ₃ ⁻	0,1	0,7	
	SO ₄ ²⁻	0,01	0,03	
	PO ₄ ²⁻	0,01	0,025	
Cations en mg.L ⁻¹	Na ⁺	0,1	0,2	AFNOR NF EN ISO 14911 (octobre 1999)
	NH ₄ ⁺	0,001	0,007	
	K ⁺	0,1	0,23	
	Mg ²⁺	0,1	0,2	
	Ca ²⁺	0,8	1,3	

IV.1.4. Isotopie de l'eau : ²H et ¹⁸O

Le mot isotope, composé du grec isos "égal, le même" et topos "lieu, place", proprement "qui occupe la même place", fait référence à la classification de Mendeleïev car pour un même élément chimique, il peut exister différents noyaux. Les isotopes d'un élément chimique sont mesurés par un spectromètre de masse qui produit des ions dans une source sous vide à partir d'un échantillon. Ces ions sont séparés selon leur rapport masse/charge par une combinaison de champs électromagnétiques incluant une accélération par un champ électrique et une séparation en masse par un champ magnétique. Ils sont enfin détectés et exprimés en fonction de leur abondance relative.

Généralement, l' ^{18}O et le ^2H donne les mêmes résultats, et par conséquent, la mesure d'un seul de ces isotopes est souvent suffisante. Il est observé que la composition isotopique en oxygène et hydrogène de la plupart des rivières du monde se situe près de la Droite Météorique ce qui montre que dans la plupart des cas l'évaporation n'a pas d'influence significative sur la composition isotopique.

Le spectromètre de masse à source « gazeuse » (classiquement appelés IRMS pour Isotope Ratio Mass Spectrometer), a été utilisé pour l'analyse de nos échantillons d'eau sur la plateforme d'analyses isotopiques d'écoLab. Les IRMS permettent de déterminer des rapports isotopiques en utilisant la technique hors ligne (c'est-à-dire préparation des échantillons sur une ligne séparée afin de les transformer en gaz), à double injection (pour mesurer en alternance l'échantillon inconnu et un échantillon de référence).

Le principe de cette méthode consiste à injecter 200 μl d'eau liquide dans un circuit sous vide dans lequel elle est vaporisée, puis réduite sur des copeaux d'uranium à 60°C . Les molécules H_2 et HD formées sont ionisées, accélérées par une différence de potentiel, puis déviées dans un champ magnétique. Cette déviation dépend de la masse m des ions, ce qui permet de séparer les ions de masse 2 (H_2^+) de ceux de masse 3 (HD^+), et de mesurer le rapport isotopique D/H de l'eau injectée, en proportion (ppm). La précision analytique d'après les spécifications de l'instrument est définie à 2-5‰ (Hilkert *et al.*, 1999 ; Sessions *et al.*, 2001).

IV.2. Sédiments

IV.2.1. Préparation des échantillons

A la différence des échantillons liquides, les échantillons de sédiment de fond exigent une préparation particulière en fonction du type de technique d'analyse que l'on doit réaliser. Tous les échantillons arrivés à Toulouse sont secs et prêts pour le désagrégement, quartage et tamisage pour caractériser la granulométrie et la micro-granulométrie des sédiments et définir les fractions sur lesquelles seront mesurés la composition chimique totale, le rapport carbone sur azote, les éléments traces et les terres rares. Ces procédures sont détaillées dans ce qui suit.

IV.2.2. Tamisage des sédiments et séparation des différentes fractions

Les sédiments secs et bien désagrégés ont été tamisés avec des tamis en PP (maille en nylon), ce qui permet d'éviter la contamination des sédiments. Le tamisage a permis de séparer les sédiments en quatre fractions :

1. 2 mm ;
2. 2 mm < > 200 μm ;
3. 200 μm < > 63 μm ;
4. < 63 μm .

Les tamis ont été lavés avec un pinceau à l'acide nitrique à 2%, rincés à l'eau déminéralisée puis à l'eau Milli-Q et séchés à l'air comprimé avant utilisation et après le tamisage de chaque échantillon ; ceci permet ainsi d'enlever les grains bloqués entre les mailles des tamis et éviter la contamination entre échantillons.

En préalable au tamisage, les sédiments ont été quartés deux fois. Le quartage consiste à diviser l'échantillon en quatre parties égales sur du papier protecteur de surface dont on ne retient que la moitié en réunissant deux quarts opposés. Cette sélection est homogénéisée et un nouveau quartage est effectué, l'opération pouvant se répéter deux, trois ou quatre fois, suivant la quantité nécessaire pour les différentes analyses. Un échantillon représentatif du matériau initial est alors obtenu. Dans notre cas, après le second quartage, les deux extrêmes opposés sont désagrégés avec précaution dans un mortier d'agate en prenant soin de ne pas écraser/broyer les grains, puis le tout est placé dans un pilulier neuf

préalablement pesé sur une balance de précision de 10^{-3} g ; ensuite pesé sur la même balance avant de subir les opérations de tamisage sur les tamis disposés du bas vers le haut comme suit : sur le support de la gamme des tamis est rangé le tamis à 63 μm , au-dessus duquel est placé le tamis à 200 μm sur lequel est posé le tamis de 2 mm. On place une quantité raisonnable de sédiment sur le tamis de 2 mm qui est recouvert d'une plaque de métal enrobé de para-film. L'ensemble est soigneusement fixé à l'agitateur pendant une heure de temps au maximum. L'opération est répétée jusqu'à l'épuisement de l'échantillon. Les quatre fractions ainsi obtenues sont placées chacune dans un pilulier neuf puis pesées avant d'être rangées pour les prochaines analyses.

IV.2.3. Granulométrie laser des sédiments

La granulométrie laser date des années 70, c'est une technique qui permet de mesurer la taille des particules, ou plus exactement leurs rayons, et qui permet également de déterminer la fréquence des particules en fonction de leur taille.

De nos jours, la granulométrie laser HORIBA Partica LA-950V2 couplée aux équipements informatiques permet la mesure de tailles de particules comprises entre 0,01 – 3 000 μm avec les longueurs d'ondes 405 (bleu) et 650 (rouge). Elle convient parfaitement aux analyses de sédiments de rivières.

Le principe est une technique basée sur les propriétés optiques (diffraction, réflexion, diffusion) de la lumière. Elle s'appuie sur les théories de Fraunhofer et de Mie, qui se base pour sa part sur les approximations de Rayleigh.

L'échantillon de sédiment est d'abord dilué avec un adjuvant (l'hexa-méta-phosphate de Na) pour former une pâte. L'appareil réalise ensuite une mesure de bruit de fond afin d'enregistrer les phénomènes de diffraction engendrés par l'eau qui sert en général de diluant.

La pâte de sédiment est ensuite injectée dans la cellule de mesure : chaque particule passant devant le faisceau lumineux dévie la lumière qui est ensuite analysée par des détecteurs, puis les données sont traitées par calcul sur des matrices inverses.

Les mesures sont très rapides, il faut quelques secondes pour lire 2000 à 4000 fois la lumière diffusée par des milliers de particules présentes en même temps dans le faisceau laser.

IV.2.4. Analyses de C et N organiques

Après décarbonatation à l'HCl 2N (mis goutte à goutte sur le sédiment jusqu'à la fin de l'effervescence, soit environ 200 à 500 μl), on place les échantillons sur plaque à 60°C, pendant une nuit. Le matin, on teste s'il y a encore de l'effervescence, si oui, on rajoute de l'acide. Ensuite, on met environ 50 mg d'échantillon dans une nacelle en étain avant le passage à l'analyseur CHN. Après ce conditionnement de l'échantillon, on positionne la nacelle en étain sur le passeur. L'analyseur est un NA 2100 Protein de Thermo Fisher. C'est un analyseur élémentaire de type CPG (Chromatographie en phase gazeuse) avec détecteur TCD (catharomètre). Il permet le dosage simultané des éléments carbone et azote avec séparation chromatographique des éléments dosés.

IV.2.5. Protocoles d'attaque totale des sédiments

En raison de la nature des éléments dont le dosage est souhaité, la technique de fusion alcaline au tétraborate de lithium des sédiments a été utilisée au SARM de Nancy pour la préparation des échantillons avant analyses. Nous avons choisi la fraction de sédiments dont la taille des particules est inférieure à 63 μm (ce que l'on appelle les fractions fines) pour les analyses à l'ICP-OES et l'ICP-MS. Le choix de cette fraction fine pour les analyses se justifie par le fait que ces particules sont des cibles privilégiées pour l'absorption des éléments traces et plus particulièrement pour les métaux en raison de leur grande surface spécifique et de leurs grandes forces d'attraction ionique (Probst *et al.*, 1999). Ce protocole

a été appliqué en parallèle sur 4 échantillons étalons standards internationalement certifiés (LKSD-3, WQB-1, SUD-1 et SRM 1646-2).

IV.2.6. Technique de la fusion alcaline au tétraborate de lithium

Ce protocole a été mis au point par le service d'Analyses des Roches et des Minéraux (SARM-CNRS) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy (Garzanti *et al.*, 2010 ; Carignan *et al.*, 2001 ; Loustau Cazalet, 2012 ; Assaker, 2016).

Le principe de la méthode consiste à faire fondre dans un creuset en platine de rhodium 0,200 g d'échantillon en poudre homogène séché à 45°C en présence de 0,200 g de tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et 0,800 g de métaborate de lithium (LiBO_3) à une température d'environ 1100°C pendant 60 minutes, afin d'obtenir une masse claire et homogène, appelée « perle ». Elle permet l'extraction des différents métaux réfractaires pour les mettre en solution. Cette perle peut être analysée directement par XRF, soit être dissoute dans de l'acide nitrique ou chlorhydrique dilué pour une analyse en solution. Dans ce dernier cas, l'eau distillée et ionisée a été utilisée pour la dilution.

IV.2.7. Extraction et analyses chimiques sur les sédiments

IV.2.7.1. Les méthodes analytiques

Les analyses chimiques et granulométriques ont été effectuées au Laboratoire EcoLab sur les sites de L'ENSAT et du campus Toulouse III, ainsi qu'au SARM de Nancy pour les terres rares et les éléments traces.

Il est pratiquement impossible aujourd'hui d'effectuer une analyse chimique qui soit exempte d'erreurs ou d'incertitude sans aucune estimation de la reproductibilité et de la précision. Pour cela, il faut rappeler que les résultats d'une analyse sont incomplets car il existe trois types d'erreurs couramment rencontrées lors des expériences :

- a) les erreurs instrumentales causées par les imperfections du dispositif de mesure et par l'instabilité de leur alimentation ;
- b) les erreurs dues à la méthode qui résultent du comportement chimique ou physique non idéal des systèmes analytiques ;
- c) les erreurs personnelles dues au manque de soins, à l'inattention ou à l'incompétence de l'expérimentateur.

Pour la détection et la correction de ces erreurs il est souhaitable :

- d) d'étalonner régulièrement l'équipement et de mesurer l'écart type (précision analytique) car la réponse de la plupart des appareils peut changer au cours du temps à cause de l'usure, de la corrosion ou d'un mauvais entretien ;
- e) d'analyser des matériaux de référence certifiés, étalons qui contiennent un ou plusieurs éléments dont on connaît la concentration exacte ;
- f) de doser des blancs (solution contenant le solvant et tous les réactifs utilisés lors d'une analyse, à l'exception de l'échantillon) car les blancs révèlent des erreurs dues à des contaminants interférents provenant des réactifs et des récipients utilisés pour l'analyse ;
- g) de travailler avec soin et rigueur pour minimiser les erreurs dues aux manipulations personnelles.

IV.2.7.2. Analyse des éléments majeurs et traces

a. Dosage des éléments traces

Les solutions obtenues par minéralisation ou par filtration ont été analysées à l'ICP-MS du GET (Géosciences et Environnement Toulouse). Avant tout dosage d'éléments traces à

l'ICP-MS, quelques gouttes de standard interne (Indium/Rhénium) sont ajoutées aux échantillons pour s'affranchir des effets de matrice (baisse de la qualité du signal) et des dérives temporelles liées à la machine.

Le principe de l'ICP-MS est le suivant : les échantillons disposés sur un passeur automatique, sont introduits par un micro nébuliseur sous flux d'Argon dans une chambre de Scott, les microgouttes y sont isolées avant leur injection dans la torche à plasma. La torche provoque l'ionisation des métaux (sous forme d'oxyde MO^+ ou d'ion libre M^{2+}). Le flux d'éléments est ensuite écrêté par son passage dans deux cônes. Le flux traverse ensuite les lentilles ioniques qui dévient les ions et stoppent les photons avant de pénétrer dans un filtre quadripolaire où les éléments sont triés selon leur charge et leur masse atomique grâce à des variations du champ électrique appliqué entre les différents pôles. Le détecteur reçoit, en fonction du nombre de coups détecté, un signal qui est proportionnel à la concentration. L'efficacité du protocole d'attaque et de filtration a été évaluée respectivement à l'aide de matériaux de référence certifiés (LKSD 3, SUD 1, SRM 1646-2 et WQB 1). Tous ces matériaux de référence ont été traités de façon identique et dans les mêmes conditions que nos échantillons. En plus de ces matériaux, des blancs de manipulations ont également été analysés pour vérifier toute contamination due à l'environnement et aux matériels de travail. Enfin pour la précision analytique, un coefficient de variation a été déterminé pour chaque élément ; coefficient qui se définit comme l'écart type rapporté à la moyenne (Relative Standard Deviation : RSD, en %). Les résultats obtenus pour les matériaux de référence LKSD 3 et SRM 1646-2 analysés sont rapportés aux valeurs certifiées (tableau 9) montrant un bon recouvrement compris entre 84% et 110% à l'exception de Sb (115,8%) pour LKSD 3 ; Cd (241,9%), Sn (167,2%) et Ga (122,9%) pour SRM 1646-2. Les limites de détection et de quantification de l'ICP-MS ont été assez faibles au cours de nos analyses, ce qui est un bon signe pour la qualité des valeurs mesurées sur les sédiments.

b. Dosage des éléments majeurs

Moins délicat que l'ICP-MS, l'ICP-OES est parfaitement adaptée pour le dosage d'éléments majeurs dont les concentrations sont généralement supérieures à celles des traces. Ainsi la spectrométrie d'émission optique d'EcoLab à l'ENSAT nous a servi d'instrument pour le dosage des éléments majeurs sur nos échantillons.

Le principe de cet appareil est basé sur la mesure de l'énergie perdue par un atome qui passe d'un état excité à un état d'énergie moindre. Pour être excité, l'échantillon est dissocié en atomes dans un plasma d'argon entretenu au cœur d'une bobine d'induction parcourue par des courants de haute fréquence qui provoquent des températures très élevées. Les échantillons sont injectés sous forme d'aérosol dans le plasma grâce à un nébuliseur, ils sont dissociés et partiellement ionisés sous l'effet des hautes températures. Lors de l'échauffement thermique, les ions d'argon transfèrent de l'énergie aux atomes des solutions à étudier. L'énergie est libérée sous forme de rayonnement de longueur d'onde et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence ν transportant l'énergie $h\nu$. Il s'en suit l'émission d'une onde lumineuse de longueur comprise entre l'ultraviolet lointain et le proche infrarouge, caractéristique de l'atome émetteur, traduisant sa transition d'un état excité vers un niveau d'énergie plus bas. Un système optique dispersif sélectionne les différentes raies émises, et un photomultiplicateur mesure l'intensité lumineuse. L'intensité de la raie est une fonction de la concentration de l'élément qui l'a générée. L'analyse quantitative de l'échantillon est obtenue par comparaison avec des étalons de concentrations connues.

L'analyse en ICP-OES nécessite la réalisation de standards pour l'établissement d'une courbe d'étalonnage. Ces standards sont réalisés à partir d'étalons fournis par le fabricant de l'appareil. Les gammes d'étalonnage ont été réalisées en fonction de la concentration des différents éléments à doser et précèdent chaque série de mesures d'échantillons.

Tableau 9 : Validation du protocole de fusion alcaline par comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées des matériaux de référence LKSD 3 et SRM 1646-2. R = taux de recouvrement (valeur mesurée/valeur certifiée) x 100 et E = erreur de la mesur

Eléments	LKSD 3				SRM 1646-2			
	Valeurs Mesurées	Valeurs Certifiées	% R	E	Valeurs Mesurées	Valeurs Certifiées	% R	E
SiO ₂	59.12	58.50	101.1	-0.01	85.45	85.57	99.9	0.00
Al ₂ O ₃	12.22	12.50	97.8	0.02	4.24	4.34	97.6	0.02
Fe ₂ O ₃	5.99	5.70	105.1	-0.05	3.00	2.87	104.4	-0.04
MnO	0.18	-	-	-	0.03	0.03	98.7	0.01
MgO	2.03	2.00	101.7	-0.02	0.66	0.64	103.4	-0.03
CaO	2.39	2.30	103.7	-0.04	0.75	0.73	102.7	-0.03
Na ₂ O	2.38	2.30	103.6	-0.04	0.98	1.00	97.8	0.02
K ₂ O	2.25	2.20	102.5	-0.02	0.98	1.04	94.4	0.06
TiO ₂	0.51	0.50	101.0	-0.01	0.77	0.76	101.2	-0.01
P ₂ O ₅	0.25	0.20	125.0	-0.25	0.07	0.06	116.7	-0.17
As	29.84	27	110.5	-0.11	6.228	6.23	100.0	0.00
Ba	620	680	91.2	0.09	191.5	210	91.2	0.09
Be	1.628	1.9	85.7	0.14	0.786	-	-	-
Bi	3.121	-	-	-	< L.D.	-	-	-
Cd	0.678	-	-	-	0.358	0.148	241.9	-1.42
Ce	90.66	90	100.7	-0.01	36.61	34	107.7	-0.08
Co	30.48	30	101.6	-0.02	4.366	5	87.3	0.13
Cr	83.66	87	96.2	0.04	37.59	40.9	91.9	0.08
Cs	2.111	2.3	91.8	0.08	1.163	-	-	-
Cu	36.15	35	103.3	-0.03	12.18	10.01	121.7	-0.22
Dy	5.03	4.9	102.7	-0.03	2.266	-	-	-
Er	2.763	-	-	-	1.283	-	-	-
Eu	1.457	1.5	97.1	0.03	0.564	-	-	-
Ga	16.43	-	-	-	6.146	5	122.9	-0.23
Gd	6.038	-	-	-	2.542	-	-	-
Ge	1.375	-	-	-	1.25	-	-	-
Hf	4.819	4.8	100.4	0.00	11.3	-	-	-
Ho	1.027	-	-	-	0.467	-	-	-
In	0.07	-	-	-	< L.D.	-	-	-
La	45.04	52	86.6	0.13	16.68	17	98.1	0.02
Lu	0.425	0.4	106.3	-0.06	0.219	-	-	-
Mo	1.22	-	-	-	1.769	1.8	98.3	0.02
Nb	7.889	8	98.6	0.01	10.92	-	-	-
Nd	44.39	44	100.9	-0.01	16.38	15	109.2	-0.09
Ni	52.91	47	112.6	-0.13	19.56	23	85.0	0.15
Pb	32.4378	29	111.9	-0.12	11.182	11.7	95.6	0.04
Pr	11.79	-	-	-	4.332	-	-	-
Rb	78.66	78	100.8	-0.01	34.42	38	90.6	0.09
Sc	12.96	13	99.7	0.00	4.76	5	95.2	0.05
Sb	1.505	1.3	115.8	-0.16	0.287	0.3	95.7	0.04
Sm	8.101	8	101.3	-0.01	3.137	-	-	-
Sn	2.674	3	89.1	0.11	1.672	1	167.2	-0.67
Sr	261.3	240	108.9	-0.09	71.43	68	105.0	-0.05
Ta	0.683	0.7	97.6	0.02	0.831	-	-	-

Tb	0.848	1	84.8	0.15	0.373	-	-	-
Th	11.02	11.4	96.7	0.03	5.585	5.8	96.3	0.04
Tm	0.4	-	-	-	0.194	-	-	-
U	4.13	4.6	89.8	0.10	1.722	2	86.1	0.14
V	77.52	82	94.5	0.05	41.42	44.84	92.4	0.08
W	0.958	-	-	-	0.589	-	-	-
Y	28.88	30	96.3	0.04	12.67	-	-	-
Yb	2.709	2.7	100.3	0.00	1.401	-	-	-
Zn	159.4	152	104.9	-0.05	52.44	48.9	107.2	-0.07
Zr	171.1	178	96.1	0.04	493.9	-	-	-

IV.2.7.1. Extraction chimique de la fraction disponible par lessivage à l'EDTA

L'acide Ethylène Diamine Tétra-Acétique (EDTA) fait partie des agents complexant forts. C'est un chélateur permettant de libérer une large proportion des métaux adsorbés sur un substrat. C'est pour cela qu'il est souvent utilisé pour les études sur les processus physico-chimiques dans les sols, notamment concernant la mobilité des éléments traces métalliques (Peijnenburg *et al.*, 2007). La méthode d'extraction par l'EDTA fut énoncée par Wear et Evans (1968) où ils préconisèrent l'utilisation de 2 grammes d'échantillon de sol pour 20 ml (Rapport 1/10) de solution d'EDTA à 0,05 Molaire.

Mais l'EDTA ayant une très faible solubilité dans l'eau (0,5 g.L⁻¹ à 20°C) (Leleyter et Baraud, 2005 ; Bonnard *et al.*, 2009), il est généralement utilisé sous des formes salines où il peut être combiné au sodium (Na-EDTA), au potassium (K-EDTA) et à l'hydrogène (H-EDTA). Cela lui permet d'être plus facilement soluble et donc concrètement utilisable. En effet le sel tétra-sodique d'EDTA (Na-EDTA) a une solubilité dans l'eau de 500 g.L⁻¹ à 20°C (Bonnard *et al.*, 2009) et c'est pour cette raison que nous l'avons choisi pour faire nos extractions car dans la plupart des publications scientifiques utilisant l'EDTA comme extractant, il est rarement précisé sous quelle forme il est utilisé. Si seul de l'EDTA est à disposition, de l'acétate d'ammonium peut alors être utilisé afin d'augmenter sa solubilité.

L'extraction à l'EDTA fut l'une des premières méthodes énoncées. Elle est également l'une des plus utilisées, encore aujourd'hui. En effet jusqu'à récemment, les techniques d'analyse n'étaient pas suffisamment précises et sensibles pour pouvoir utiliser, détecter et quantifier correctement des éléments présents sous formes de traces dans un échantillon. Il était donc nécessaire d'utiliser des extractants puissants, capables d'extraire la plus grande fraction possible des éléments recherchés dans un échantillon.

IV.2.7.2. Préparation des solutions d'extraction EDTA / disodium salt di-hydrate C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂.2H₂O

La solution d'extraction EDTA disodium salt di-hydrate doit avoir une concentration en EDTA de 0,05 mol dans un litre. Le produit initialement étant en poudre pure, possède un poids moléculaire de 372,24 g/mol. Il faut donc dissoudre 18.61 g de la poudre dans un litre d'eau Mili-Q pour obtenir la solution d'extraction désirée. Avec 30 échantillons de sédiments, nous avons donc préparé 500 ml soit 9.31 g EDTA disodium.

IV.2.7.3. Protocole d'extraction à l'EDTA/disodium salt di-hydrate C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂.2H₂O

L'extraction est réalisée sur un prélèvement d'un gramme de sédiment < 63 µm préalablement séchés dans un four à 45° Celsius pendant une heure (Leleyter et Baraud, 2005). Les rapports de dilution étant de 1/10, un échantillon d'un gramme de sédiment est lessivé avec 10 ml d'une solution EDTA 0.05 mol/l à température ambiante avec agitation pendant une heure. Le mélange ainsi obtenu est filtré en utilisant des filtres de 0,22µm de porosité à l'aide de seringues. Le filtrat est ensuite stocké à 4° C et à l'obscurité, jusqu'à leur préparation pour leur passage à l'ICP-MS.

V. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons jugé nécessaire de rappeler d'abord le cadre juridique de l'eau en Guinée et mis en relief son caractère complexe lié à des contradictions entre différents Ministère de l'état guinéen. Ensuite, l'accent a été porté d'une part, sur la caractérisation de la zone d'étude en utilisant les données disponibles qui ont permis de décrire et de caractériser les variables d'états (lithologie, relief, sols et leurs occupations) et les paramètres hydro-climatiques (pluie, température, débit, ETP, ETR, bilan hydrologique) mais aussi les diverses activités anthropiques afin de pouvoir mieux comprendre le fonctionnement biogéochimique de la zone critique du bassin versant du Milo. Nous avons défini, d'autre part, la stratégie d'échantillonnage, le prélèvement et le conditionnement des échantillons suivis de la description détaillée des différents protocoles et méthodes d'analyses utilisées pour l'eau et les sédiments de fonds. Ces analyses ont été réalisées dans différents laboratoires (EcoLab, OMP-GET et SARM de Nancy).

CHAPITRE III

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET DYNAMIQUE DES SEDIMENTS FLUVIAUX

Ce chapitre, est présenté sous la forme d'un article scientifique soumis au Journal of African Earth Sciences (cf. annexe III). Ce type de rédaction occasionne des répétitions mais essentiel dans la description et la compréhension du fonctionnement géochimique, puisque les chapitres ont été rédigés pour être compréhensibles indépendamment de l'ensemble.

Dans les cours d'eau, le compartiment sédiment joue un rôle de réservoir de dépôt des matières en suspension (MES) venant de la colonne d'eau et principalement issus de l'érosion mécanique des sols, de l'érosion des berges du cours d'eau, des poussières atmosphériques et des rejets anthropiques. Cette matière particulaire, d'origine naturelle et/ou anthropique, peut être minérale ou organique. Les MES se déposent dans les zones de sédimentation des cours d'eau lorsque la compétence du courant diminue. Elles peuvent alors d'une part se transformer grâce à des processus physico- chimiques et biologiques, et d'autre part, être stockées dans le fond du cours d'eau ou remobilisées vers la colonne d'eau lors des périodes de crue. Ainsi, selon Abril (1999) et Delmotte (2007), la composante organique de ces particules, issues de la production primaire pélagique ou des rejets des activités humaines, est minéralisée par les bactéries chémoautotrophes dans les sédiments. De même, des contaminants d'origine anthropique, comme les métaux traces, sont piégés dans les sédiments, pour y être stockés ou remobilisés à la faveur de changement des conditions physico-chimiques et hydrologiques.

Un sédiment se caractérise essentiellement par sa composition chimique et minéralogique et par sa granulométrie. Les sédiments qui font l'objet de ce travail proviennent de la région du bassin versant du Milo (centre Est de la république de Guinée, cf. figure 18). Une attention particulière a été accordée aux stations amont-aval de la ville de Kankan qui ont fait l'objet d'un suivi régulier durant 12 mois pour mettre en évidence un impact éventuel de cette ville sur la composition chimique des sédiments de fond du Milo. Il s'agit de la partie supérieure de ces sédiments de fond, prélevés à l'interface eau – sédiments. L'ensemble des analyses ont été effectuées sur la fraction inférieure à 63 μ m (cf. Chapitre II) qui est représentative des MES (Gaiero *et al.*, 2003) et qui permet de normaliser les différents échantillons prélevés par rapport à d'éventuelles variations de granulométrie.

I. DEFINITION, ORIGINE ET CARACTERISTIQUES GENERALES DES SEDIMENTS DE FOND

Dans la littérature, il existe plusieurs définitions des sédiments. En géologie, selon Foucault et Raoult (1980), les sédiments communément appelés vases, sont « un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport ».

Pour Ramade (2002), les sédiments constituent un dépôt de matériel meuble de nature varié d'origine minéralogique ou biogénique.

D'après Bertreau *et al.*, (1993) ; Schneider (2001) ; Campy et Macaire (2003), les sédiments fluviaux sont des dépôts de matériaux meubles, constitués essentiellement de particules, de taille extrêmement variable, d'origine endogène et exogène au milieu aquatique. Les sédiments présents d'origine exogène proviennent de particules minérales et organiques (Ramade, 1998) issues de l'érosion hydrique et éolienne des sols, de micropolluants en raison des rejets agricoles, industriels et domestiques. Les sédiments endogènes proviennent des débris végétaux et animaux aquatiques (algues, phytoplancton, macrophytes et animaux) produits dans le cours d'eau.

La classification des sédiments est assurée par diverses échelles granulométriques comme l'US Standard et la norme AFNOR qui a été utilisée dans cette thèse.

La sédimentation désigne l'ensemble des phénomènes qui déterminent l'arrêt du transport et le dépôt des particules organiques ou minérales en suspension.

Le Milo se trouve dans ce cadre classique car, ses sédiments sont non seulement influencés par ses matériaux minéraux et/ou débris allochtones (provenant des sols et des roches de son bassin-versant), mais aussi par de particules organiques (ex. biofilms, planctons, ...) ou inorganiques (ex. précipitation d'oxydes) autochtones qu'il produit. La coloration noirâtre, gris et rougeâtre des sédiments du Milo est effectivement liée à ce mélange. Les débris organiques (ou biogéniques) constituent un composant ubiquiste des sédiments qui peut conduire à une coloration noire ou gris foncée des dépôts (Chamley, 2000).

Le transport et le dépôt des sédiments dans les cours d'eau dépendent de la vitesse du courant et de la taille des particules (figure 24) : celles-ci sont elles-mêmes fonction du climat, de l'hydrologie, de la géomorphologie de la région et accessoirement des activités anthropiques. Un ensemble de facteurs contrôlent ces processus :

- les précipitations liées au climat, interviennent majoritairement dans l'érosion des sols et des roches, mais l'hydrologie conditionne ensuite le transfert par ruissellement des particules érodées vers le cours d'eau, puis leur transport fluvial dans la rivière ;
- les fortes pentes favorisent le ruissellement au détriment de l'infiltration ;
- l'altitude agit, par le couvert végétal qu'elle induit, sur la pluviométrie et l'érosion mécanique ; la tectonique entretient les fortes pentes, mais favorise aussi la fragmentation des roches ;
- la taille du bassin versant influence également la production de matières (Tardy, 1986) et le transport à l'exutoire du bassin versant (Milliman et Meade, 1983) ;
- enfin, les activités anthropiques influencent fortement les flux solides dans les cours d'eau depuis quelques décennies (Walling et Probst, 1997).

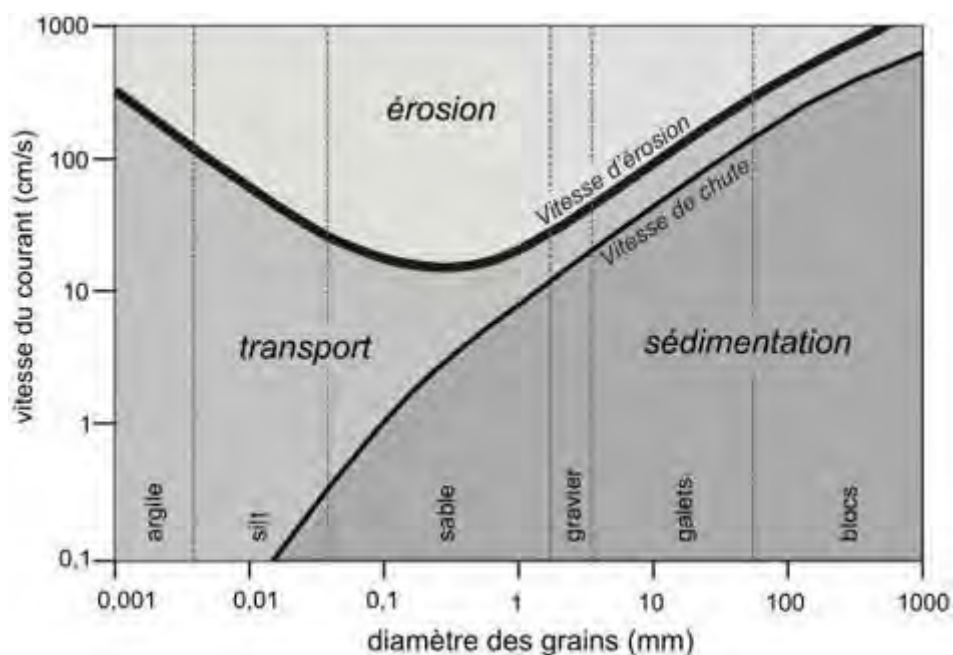


Figure 24 : Diagramme de Hjulström (1935) montrant le comportement des particules (érosion, transport, sédimentation) en fonction de leur taille et de la vitesse du courant

II. GRANULOMETRIE ET MICRO GRANULOMETRIE DES SEDIMENTS

Bien qu'il n'existe aucune classification universelle des matériaux géologiques, les particules minérales constitutives d'un sol peuvent être isolées, triées et classées suivant leur taille. C'est le principe de l'analyse granulométrique. Les limites de différentes classes de taille sont conventionnelles et sont choisies en fonction de l'objectif de connaissance. Les agronomes par exemple ont défini des limites de classes granulométriques correspondant à des comportements physiques différents pour chaque classe (exemple rôle « actif » des argiles, instabilité des limons, ...).

L'analyse granulométrique a pour but de donner la constitution élémentaire d'un sédiment ou d'un sol en classant les particules minérales formant les agrégats dans un certain nombre de fraction, et en mesurant la quantité de particules appartenant à chacune d'elles. De très nombreuses classifications granulométriques ont été proposées, notamment par Bourcart (1941). Les limites entre les catégories distinguées correspondent en général à des changements des propriétés mécaniques et physiques des grains. La plupart des auteurs admettent la limite de 2 mm pour séparer les graviers et les cailloux d'une part, des sables, limons et argiles d'autre part. On retrouve ensuite classiquement et suivant la problématique les limites de taille suivantes : 1 μm , 2 μm , 20 μm , 40 μm , 50 μm , 200 μm apparaissent comme les plus courantes.

Les noms donnés aux différentes fractions sont aussi variés, en particulier pour les fractions fines. Bourcart (1941) distinguait les colloïdes (inférieurs à 0,1 μm), les précolloïdes (de 0,1 à 1 μm), les poudres (de 1 μm à 20 μm), les sables (de 20 μm à 2 mm). D'autres expressions sont employées : fines, lutites, pélites pour les fractions inférieures à 50 μm ou 40 μm ; silt, poussières, limons, farines etc. (aux environs de 2 μm à 50 μm).

En agronomie/pédologie, les limites de classes et leurs dénominations ne portent que sur la seule fraction de terre fine du sol ; soit les éléments de taille inférieure à 2mm. Les éléments grossiers n'entrent pas dans la composition granulométrique d'un sol cultivé. A ce niveau, il est à signaler qu'il y a une légère différence entre les agronomes/pédologues et les sédimentologues qui fixent la limite des particules fines à 63 μm contrairement aux agronomes/pédologues qui s'arrêtent à 50 μm . Quoiqu'il en soit, cette différence de 13 μm ne soulève pas de polémique, ni de différences significatives dans le pourcentage de fractions fines entre le tamisage à 50 μm et celui à 63 μm .

La distribution granulométrique d'un sédiment et plus globalement, de n'importe quel matériau, constitue son empreinte physique. Elle caractérise en effet la taille des particules constituant la phase solide du matériau. D'autre part, les fréquences de distribution de la taille des grains expliquent la répartition des sédiments dans un milieu aquatique. En effet, les grosses particules restent en amont tandis que les plus fines se retrouvent en aval. Les différentes classes granulométriques couramment utilisées sont présentées dans le tableau ci-dessous pour les pédologues (sols) et les sédimentologues (sédiments).

Tableau 10 : Les différentes classes granulométriques couramment utilisées par les pédologues et les sédimentologues

Dénomination et limites des classes granulométriques en agronomie et en sédimentologie					
Dénomination en 5 classes	Argiles	Limons-fins	Limons-grossiers	Sables-fins	Sables-grossiers
Limites de taille en μm	< 2	2 à 20	20 à 50 20 à 63	50 à 200 63 à 200	200 à 2000
Dénomination en 3 classes ou 2 classes	Argiles	Limons totaux		Sables totaux	
		Fractions fines		Fractions grossières	
Limites de taille en μm	< 2	2 à 50 2 à 63		50 à 2000 63 à 2000	

Une vase est généralement constituée de sables, limons et argiles. Précisons que le terme d'argile utilisé en minéralogie n'a pas le même sens que celui utilisé en granulométrie. Ici, c'est un critère uniquement basé sur la taille des particules et non sur leur composition chimique et minéralogique.

Pour la classification granulométrique de nos sédiments, nous nous sommes inspirés des travaux de Wentworth (1922) qui subdivisent les sédiments détritiques en 3 grandes catégories : les rudites (gravel) regroupent les particules de taille > 2mm ; les sables (sand) correspondent aux particules de taille comprise entre 2mm et 63 μm ; et les pélites (mud) forment l'ensemble des particules de taille < 63 μm . Les pélites sont généralement subdivisées en silts (silt) ou limons, de taille comprise entre 63 μm et 2 μm , et les argiles (clay), de taille < 2 μm . Pour des soucis de calculs et d'harmonisation avec les résultats de la granulométrie laser, nous avons décalé la limite entre pélites et sables de 63 à 67 μm , mais cela ne change rien aux résultats obtenus.

La granulométrie laser HORIBA Partica LA-950V2 qui permet la mesure de tailles de particules comprises entre 0,01 – 3 000 μm avec les longueurs d'ondes 405 (bleu) et 650 (rouge) a été utilisée pour les sédiments de fond du bassin du Milo. Elle convient parfaitement aux analyses de sédiments de rivières. Tous les échantillons de sédiments prélevés sur le bassin et aux stations amont et aval de la ville de Kankan ont été désagrégés avant d'être analysés, en prenant bien soin de ne pas broyer les grains. La fraction inférieure à 63 μm a donc été séparée par tamisage puis mélangée avec un adjuvant (hexa-méta-phosphate de sodium) pour former une pâte qui est ensuite diluée dans de l'eau contenu dans le bocal d'analyse de la machine. Les mesures sont très rapides, il ne faut que quelques secondes pour lire 2000 à 4000 fois la lumière diffusée par des milliers de particules présentes en même temps dans le faisceau laser.

II.1. Les sédiments de fond du bassin versant du Milo

La figure 25 montre que les sédiments de fond du bassin versant du Milo sont majoritairement de texture sableuse (46 à 71% de sables), à l'exception de la confluence avec le Niger où la granulométrie est plus limoneuse (58% de limons). Cela s'explique par la nature de la lithologie du bassin versant constituée de 64% du complexe Granito-gneiss et de 31% de Shistes-Quartzites (cf. figures 5 & 26). A l'exception de la station de

Debekoron (34% d'argiles), les sédiments sont plus riches en argiles en aval (20 à 34 %) qu'en amont (11 à 20%) de Kankan.

Selon la position géographique au sein du bassin versant et le lieu de prélèvement au sein du cours d'eau, les sédiments peuvent avoir des granulométries et des textures très différentes. Pour classer les matériaux fins dont la taille des particules est inférieure à 2 mm, les géotechniciens utilisent un système de coordonnées triangulaires appelé le diagramme triangulaire des sols fins proposé par Shepard (1954). Ce type de diagramme (figure 26) est particulièrement adapté aux sédiments (Bonnet, 2000) car, les sédiments peuvent alors être caractérisés selon la teneur respective de ces trois fractions granulométriques (argiles, limons et sables).

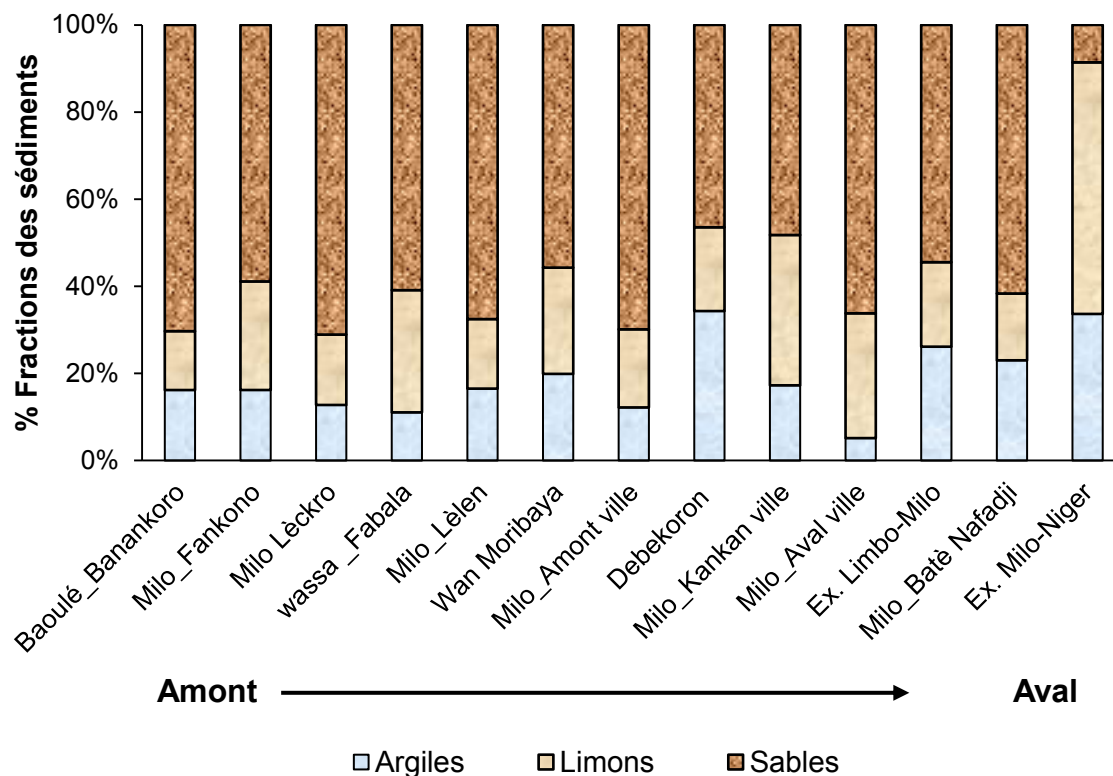


Figure 25 : Granulométrie des sédiments du bassin versant du Milo : argiles < 2 μ m, 2 < limons < 63 μ m, 63 < sables < 2000 μ m

Cette figure (25) et le diagramme suivant (figure 27) montre que les sédiments du bassin du Milo sont essentiellement de texture sableuse légèrement argilo-limoneuse. La proportion des sables est généralement supérieure 45 % à l'exception de l'exutoire et il atteint seulement 9% par endroit. Les limons (14 à 35%) et les argiles (5 à 34%) varient dans les mêmes proportions et oscillent autour de 20%.

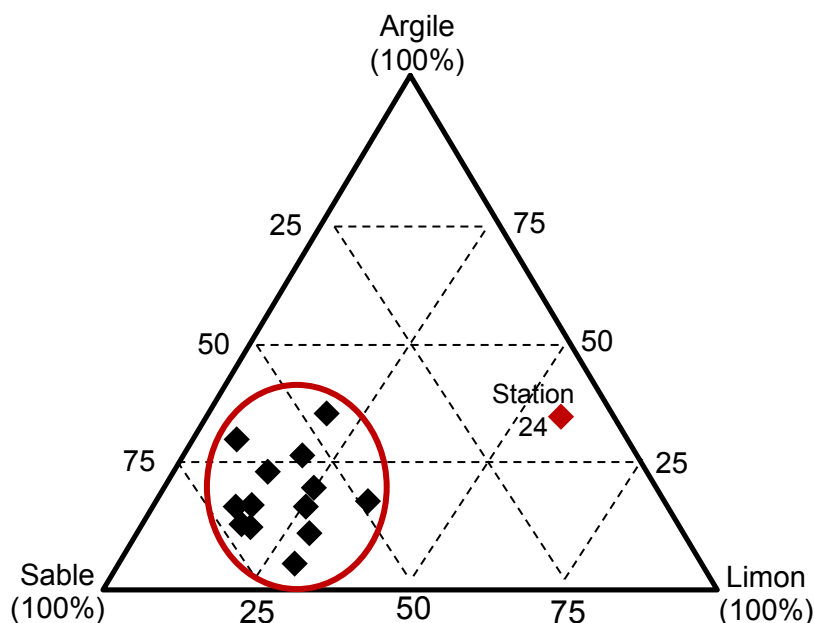


Figure 26 : Diagramme ternaire de la distribution spatiale des fractions granulométriques (<2mm) des sédiments du bassin versant du Milo

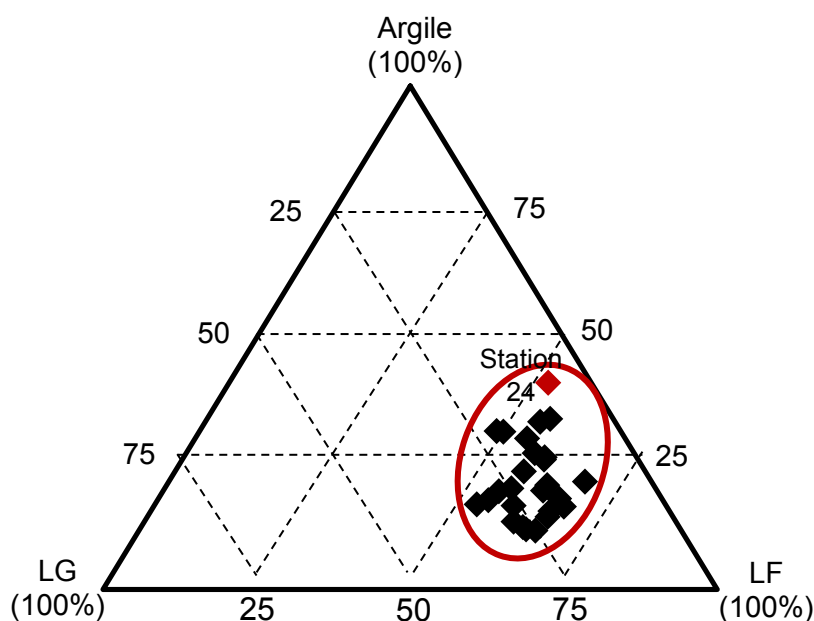


Figure 27 : Diagramme ternaire de la distribution spatiale des fractions fines (<63µm) des sédiments du bassin versant du Milo : argile <2 µm, limons fin (LF) de 2 à 20 µm, limons grossiers (LG) de 20 à 63 µm

La figure 27 montre que les sédiments fins du bassin versant du Milo sont essentiellement des limons fins (50 – 70%) avec une tendance argileuse. La proportion des limons grossiers ne dépasse guère les 30%, les argiles varient de 30 – 50%.

II.2. Les sédiments de fond des stations amont – aval de la ville de Kankan

II.2.1. Granulométrie laser

La figure 28 a et b, présentent la distribution des tailles des particules (2 minutes Ultras Sons) d'un sédiment prélevé en septembre 2014 à la station amont de la ville de Kankan.

A travers cet exemple, il apparait de façon claire que les limons (fins et grossiers) représentent la fraction granulométrique la plus importante dans ce bassin.

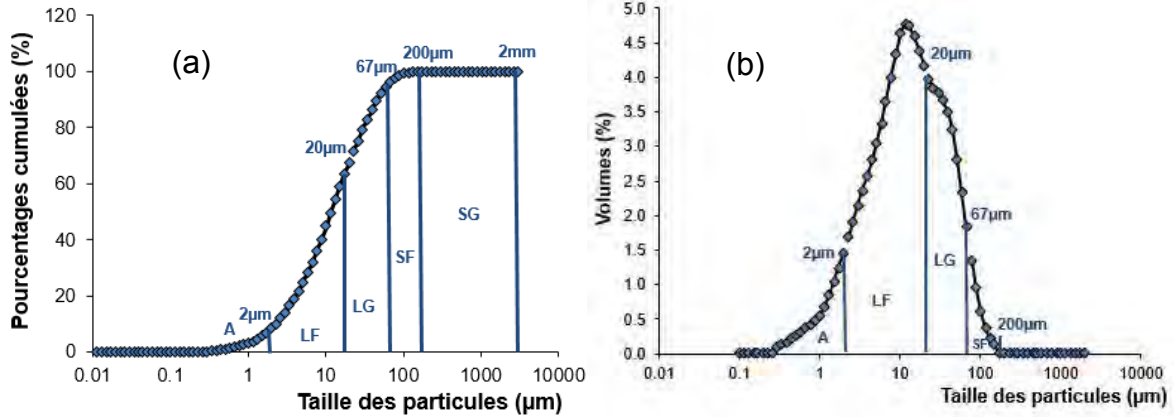


Figure 28 : Distribution granulométrique (en % cumulés : a) et des tailles de particules (en % du total : b) d'un sédiment (fraction < 2 mm) prélevé en septembre 2014 à la station amont ville de Kankan. A = Argiles, LF = Limons-fins, LG = Limons-grossiers, SF = Sables-fins, SG = Sables-grossiers

II.2.2. Distribution temporelle des sédiments amont-aval de Kankan

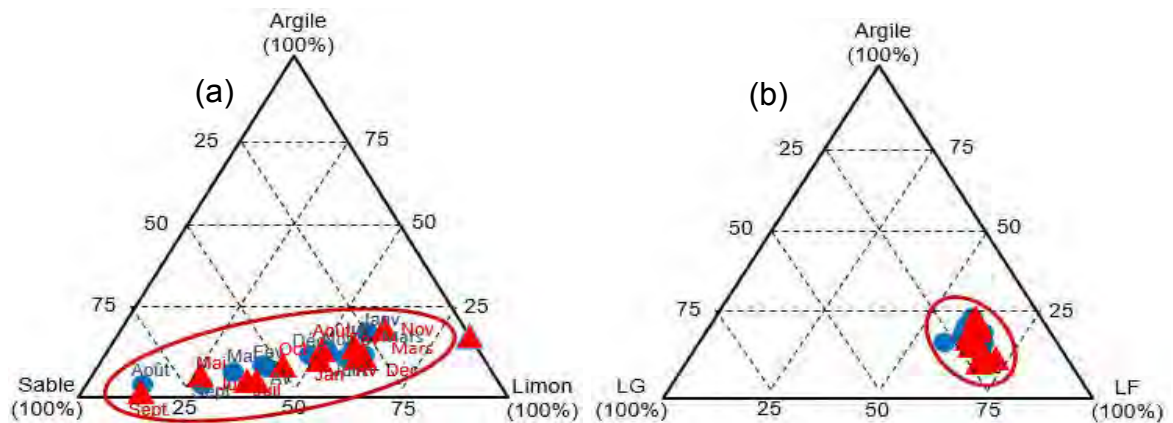


Figure 29 : Variations mensuelles de la distribution des sédiments (fractions < 2 mm : a ; fractions < 63µm : b) du Milo à Kankan dans un diagramme ternaire. Stations amont (ronds bleus) et aval (triangles rouges) de la ville de Kankan. LF = limons fins, LG = limons grossiers

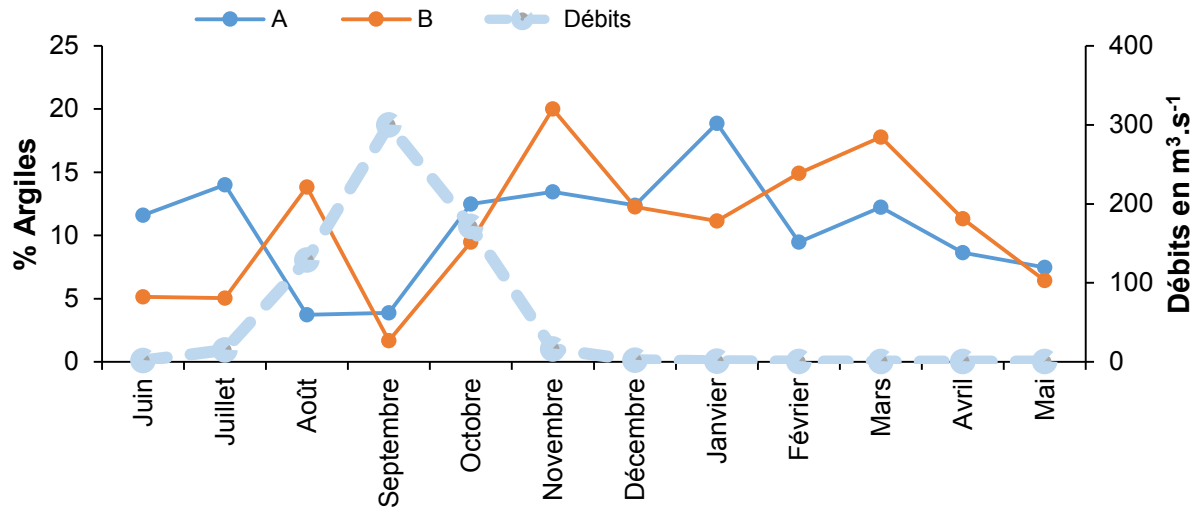


Figure 30 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages d'argiles (<2µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan

Les figures 29 a et b, 30, 31 et 32 démontrent bien que la variation saisonnière des différentes fractions granulométriques des sédiments est fonction du débit mesuré à Kankan. En effet, l'augmentation du débit en période de montée des eaux (août et septembre) correspond à une chute du pourcentage des particules fines (argile et limons) tandis que le pourcentage des sables augmente considérablement. En descente de crue annuelle, on assiste inversement en octobre à une baisse du % des sables et à une augmentation du % des limons et des argiles. En règle générale, cela semble être une constante dans notre bassin.

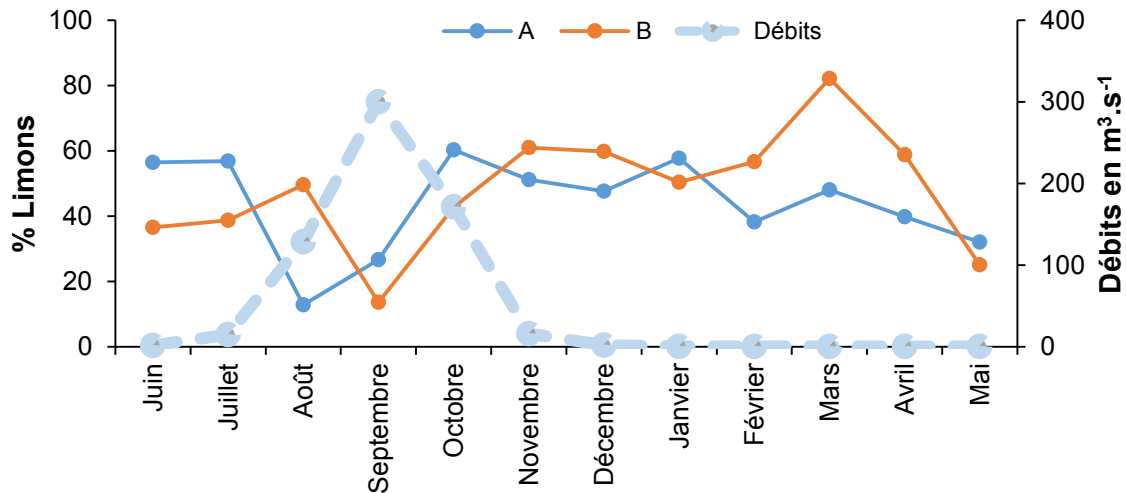


Figure 31 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages de limons (2 à 63µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan

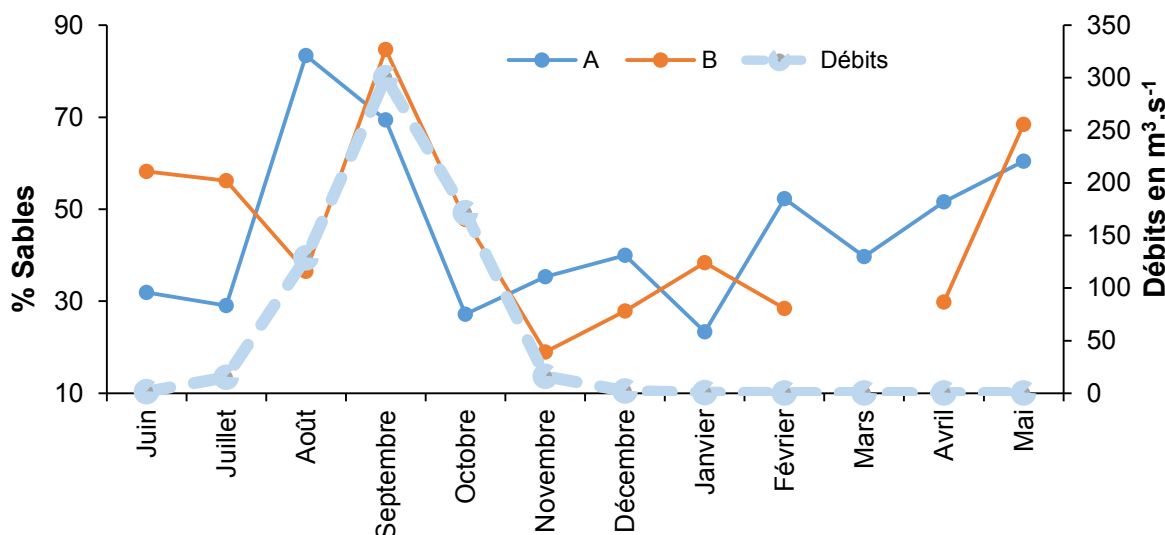


Figure 32 : Variations mensuelles des débits et des pourcentages de sables (63 à 200 µm) dans les sédiments du Milo à Kankan. Stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds jaunes) de la ville de Kankan

III. COMPOSITION CHIMIQUE DES SEDIMENTS DE FOND

La composition chimique d'un sédiment dépend à la fois de son environnement mais aussi des sources émettrices à proximité de la zone de dépôt. Toutefois, les particules qui composent les sédiments vont subir et/ ou induire des transformations biogéochimiques qui vont conduire dans un premier temps à des modifications de composition physicochimique et dans un second temps (échelle des temps géologiques) à la formation de roches sédimentaires (Zhou, 2009).

L'ensemble des analyses ont été effectuées sur la fraction fine, inférieure à 63µm (cf. Chapitre II)

III.1. Eléments majeurs

Pour faire une typologie de la composition chimique des sédiments de fond du bassin versant du Milo, la distribution des teneurs en éléments majeurs des échantillons analysés a été représentée selon un diagramme ternaire (Figure 33), composé des pôles Si, Fe et Al. Le choix de ces éléments et de ces pôles est légitimé d'une part par le fait que ces éléments constituent plus de 90% des éléments majeurs analysés dans les échantillons, et d'autre part, par le fait que ces éléments rentrent dans la composition des silicates et des oxydes de fer et d'aluminium caractéristiques des minéraux constitutifs des sols latéritiques de la zone d'étude. De plus, les oxydes jouent un rôle fondamental dans le contrôle des métaux et des terres rares dans les sédiments. La distribution des échantillons dans ce diagramme met en évidence une variation très significative allant d'un pôle Si (>75%) vers un pôle Al (<20%), avec des teneurs en Fe (<10%) qui varient moins.

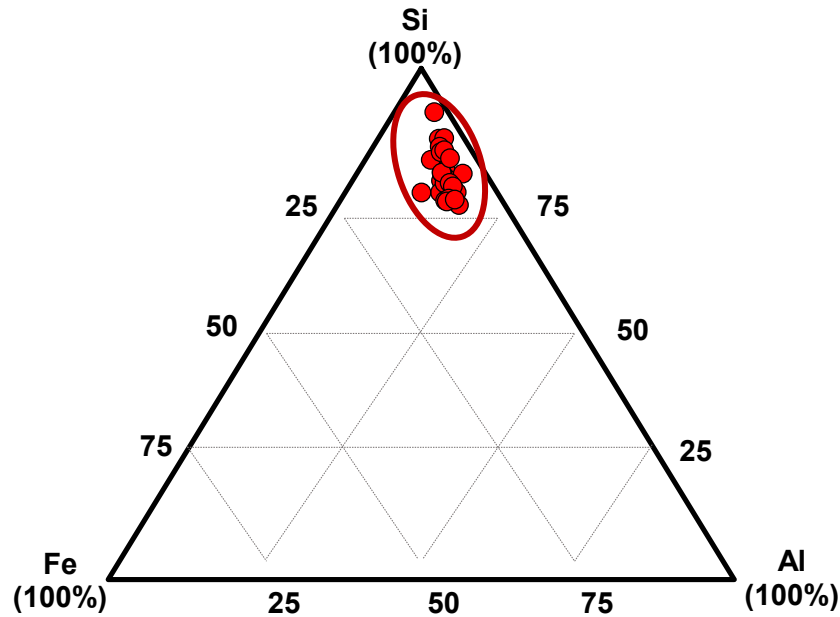


Figure 33 : Diagramme ternaire de la composition en éléments majeurs des sédiments du Bassin Versant du Milo prélevés au cours de la campagne de Juin-Juillet 2013. Chaque point représente une des 24 stations de prélèvement sur le Milo de l'amont vers l'aval et sur ses différents affluents (cf. figure 18)

Si on prend en compte l'ensemble des éléments, notamment les cations Ca, Mg, Na et K, on peut voir sur la figure 34 que ce sont la silice et les oxydes de fer et d'aluminium qui dominent, confirmant ainsi l'absence de carbonates dans ce bassin. Les sédiments prélevés en amont et aval de la ville de Kankan suivent la même distribution (figure 35).

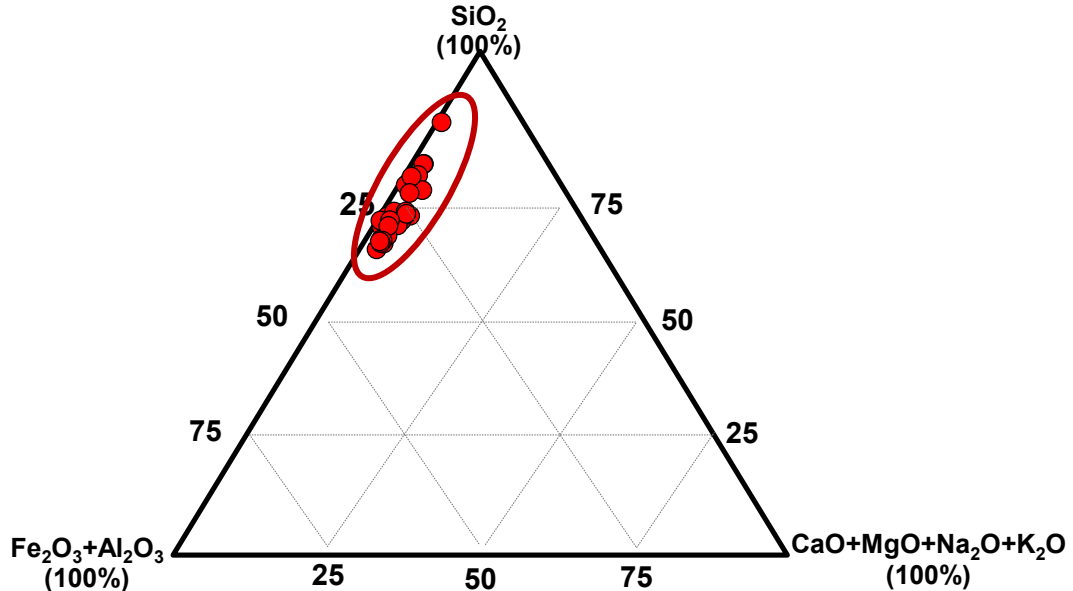


Figure 34 : Diagramme ternaire de la composition des principaux oxydes dans les sédiments du Bassin Versant du Milo

Ces distributions confirment que les sédiments constituent un compartiment intégrateur de la lithologie ainsi que des différents processus d'altération et de pédogenèse à l'échelle du bassin versant (Salomons et Förstner, 1980 ; Probst *et al.*, 1999 ; N'Guessan, 2008).

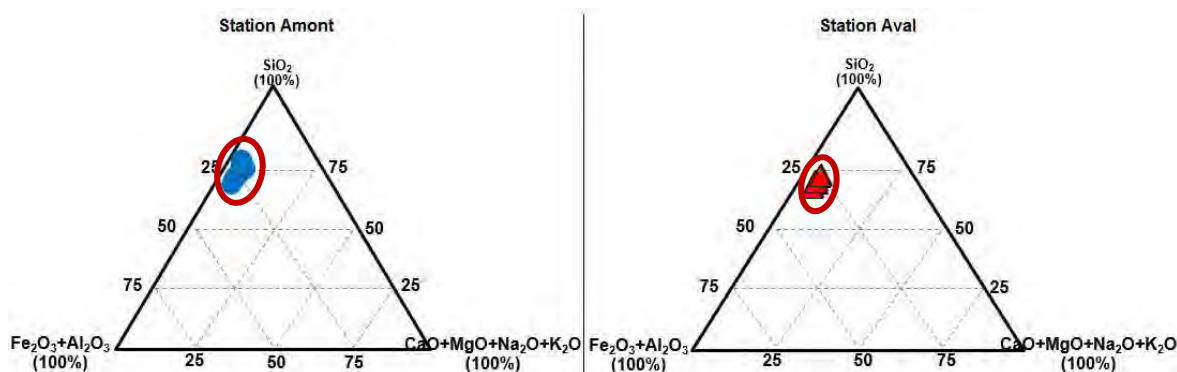


Figure 35 : Diagramme ternaire de la composition des principaux oxydes dans les sédiments des stations amont et aval de la ville de Kankan

Nous pouvons donc supposer que les métaux mesurés dans les sédiments du bassin versant du Milo reflètent en partie l'état des sols de la région. Pour consolider cette hypothèse, un des meilleurs traceurs des processus pédogénétiques est la distribution des terres rares (REE) (Laveuf *et al.*, 2008).

III.2. Les terres rares

Les "terres rares" (REE pour Rare Earth Element) sont des éléments appartenant à la famille des Lanthanides : métaux du groupe du Lanthane, au nombre de 15, allant du Lanthane au Lutécium, avec des numéros atomiques compris entre 57 et 71. On les appelle terres rares pour leur faible abondance dans l'environnement. Bénéficiant de propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies, ces éléments font aujourd'hui partie des métaux dits stratégiques (Arthur, 2017). Avec des quantités disponibles considérées comme faibles au vu de leur poids économique, la demande ne cesse pourtant de croître, notamment en France, dans l'aéronautique, l'industrie automobile, ou les technologies de l'information

La dénomination des terres rares est mal adaptée car d'une part le mot "terres" est un ancien terme signifiant minerais, et d'autre part, bien que peu abondants, ces minerais ne sont pas aussi "rares" que leur nom ne laisse penser, beaucoup moins que les métaux précieux (or, platine, iridium). Ces éléments sont assez répandus dans l'environnement et la croûte terrestre en contient globalement 0,016%, soit autant que le zinc. Leur caractère incompatible (affinité avec les liquides résiduels donc incompatible avec les solides formés) a largement été exploité pour tracer le processus de cristallisation fractionnée aboutissant à la différenciation magmatique au sein du manteau terrestre (Banks *et al.*, 1994 ; Preston *et al.*, 2000).

Les REE ont acquis une importance industrielle considérable. La presse leur accorde de nombreux articles depuis 2009, date à laquelle la Chine, premier producteur mondial (97%), pratique de plus en plus des restrictions à l'exportation. Elles sont présentes dans l'ensemble de nos appareils électroniques et utilisés dans divers procédés industriels (Arndt et Ganino, 2010) : Gd dans l'imagerie médicale (Kümmerer et Helmers, 2000), La et Ce pour l'industrie du verre, la métallurgie et la catalyse ou Nd et Pr dans les aimants (Hirano et Suzuki, 1996 ; Goonan, 2011). L'impact environnemental se rencontre durant toutes les étapes industrielles, depuis l'extraction de ces éléments jusqu'à leur utilisation en passant par les procédés d'enrichissement (EPA, 2012a).

Même si les REE ont longtemps été reconnues pour leur faible toxicité (Bowen, 1979), comme nous venons de la voir plus haut, ces diverses utilisations dans différentes activités anthropiques, ont conduit la communauté scientifique à s'intéresser davantage à ces éléments. En effet, ils peuvent affecter la santé humaine, via leur accumulation dans le corps humain grâce à la chaîne alimentaire ou directement à travers l'eau (N'Guessan, 2008). Des études toxicologiques de Haley (1991), puis de Hirano et Suzuki (1996), ont révélé le potentiel pathogène significatif des REE.

III.2.1. Caractéristiques des terres rares

En dehors du prométhium (Pm) qui n'existe pas sous une forme stable, les terres rares présentent des caractéristiques chimiques et physiques semblables. Ceux-ci leur confèrent un comportement environnemental similaire : six couches électroniques, rayon ionique important, état d'oxydation généralement trivalent (McLennan, 1989 ; Dupré *et al.*, 1994) dans la majorité des cas et électronégativité proche de celle de Ca, Na ou Sr (Henderson, 1984). Leur proximité physico-chimique réside dans leur structure électronique : les deux couches les plus externes sont identiques, seule la couche ($n - 2$) diffère en nombre d'électrons.

L'abondance des lanthanides dans la croûte terrestre évolue inversement à leur poids atomique en passant d'une moyenne de $26 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le lanthane à $0,34 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le lutétium (Kabata-Pendias et Pendias, 1991). Parmi ces terres rares, deux éléments présentent cependant deux états d'oxydation (McLennan, 1989 ; Kabata-Pendias et Pendias, 1991) : c'est le cas du cérium (+3 et +4) et de l'europium (+2 et +3). Ces particularités permettent de caractériser les conditions d'oxydoréduction du milieu. Du lanthane au lutécium, les rayons ioniques tendent à décroître avec l'augmentation du nombre d'électron sur la couche superficielle, pendant que l'électronégativité croît légèrement (de 1,10 à 1,27).

Les REE sont usuellement subdivisés en trois groupes (Sholkovitz, 1995 ; Zhang *et al.*, 1998 ; Protano et Riccobono, 2002 ; Yang *et al.*, 2002 ; Borrego *et al.*, 2004) dont les limites varient selon les auteurs : terres rares légères (LREE pour *Light Rare Earth Elements*), moyennes (MREE pour *Medium Rare Earth Elements*) et lourdes (HREE pour *Heavy Rare Earth Elements*). Le tableau 11 donne les limites choisies dans cette étude.

Tableau 11 : Symboles et numéros atomiques des 14 terres rares analysés

	Elément	Symbole	Numéro atomique	
LREE	Lanthane	La	57	} Terres Cériques
	Cérium	Ce	58	
	Paraséodyme	Pr	59	
	Néodyme	Nd	60	
MREE	Samarium	Sm	61	
	Europium	Eu	62	
	Gadolinium	Gd	63	
	Terbium	Tb	64	
	Dysprosium	Dy	65	
HREE	Holmium	Ho	66	
	Erbium	Er	67	
	Thulium	Tm	68	
	Ytterium	Yb	69	
	Lutécium	Lu	70	

III.2.2. Traçage par les terres rares

Les REE sont couramment utilisées comme marqueurs biogéochimiques des milieux aquatiques à cause de leur grande sensibilité au changement de pH, aux conditions redox et aux processus d'adsorption et de désorption. Aussi, elles traduisent souvent les associations entre les métaux et les oxydes de Fe ou de Mn et sont, par conséquent, de bons indicateurs de la séquestration de ces métaux dans les sédiments (Compton *et al.*, 2003). En géochimie de l'environnement, les REE constituent un outil tout particulier et puissant dans le traçage des sources et des processus environnementaux dans les systèmes géologiques (Laveuf et Cornu, 2009 ; Preston *et al.*, 2000 ; Aubert *et al.*, 2001) ou biologiques (Ichihashi *et al.*, 1992 ; Pang *et al.*, 2002). En outre, elles sont également utilisées comme indicateurs de l'évolution chimique de la croûte continentale (Taylor et McLennan, 1985 ; Condie, 1991) et, comme traceurs des processus d'altération dans les

bassins versants (Nesbitt *et al.*, 1990, Aubert *et al.*, 2001 ; Laveuf *et al.*, 2008), ou de l'origine des sédiments (Cullers *et al.*, 1987), et des conditions redox (Liu *et al.*, 1988).

Par ailleurs, il est bien connu que la végétation et la litière jouent un rôle important dans le fractionnement et le recyclage de ces éléments dans le continuum atmosphère – végétation – sol – rivière (Stille *et al.*, 2006, 2009). Au niveau atmosphérique, l'étude des dépôts permet de retracer l'origine des éléments transportés. Aussi, les sources anthropiques urbains peuvent être enregistrés dans ces retombées (Zhang et Liu, 2004 ; Hissler *et al.*, 2008 ; Suzuki *et al.*, 2011 ; Agnan, 2013), de même que les particules issues de l'altération des matériaux géologiques (Ferrat *et al.*, 2011).

Pour faciliter l'exploitation des résultats, les REE sont étudiées sous forme de profils normalisés afin de pouvoir lisser les abondances naturelles afin de « gommer l'effet d'Oddo-Harkins » (Agnan, 2013). Par convention, le PAAS (Post-Archean Australian Shale) et l'UCC (Upper Continental Crust), sont les deux matériaux de référence les plus couramment employés pour la normalisation (McLennan, 1994 ; Alibo et Nozaki, 1999 ; Leleyter *et al.*, 1999 ; Aubert *et al.*, 2001 ; N'Guessan, 2008 ; Tessier, 2012 ; Assaker, 2016). L'utilisation de l'un de ces deux matériaux ne modifie cependant que très peu le profil. Ainsi, une valeur inférieure à 1 montre un appauvrissement par rapport au matériel de référence. À l'inverse, une valeur supérieure à 1 donne un enrichissement relatif. Il devient alors possible de déterminer les anomalies (naturelles ou anthropiques) permettant de caractériser des processus biogéochimiques ou des sources. C'est le cas notamment avec les éléments aux valences multiples : Eu et Ce. Dans le cas de Eu, il est incompatible sous forme trivalente. C'est sous sa forme divalente qu'il s'incorpore dans les minéraux carbonatés – calco-sodiques – les plagioclases – par substitution de Ca^{2+} par Eu^{2+} (Weill et Drake, 1973 ; Vernières *et al.*, 1977). Les basaltes riches en anorthite (plagioclases calciques) sont donc affectés par une anomalie positive en Eu, alors qu'une roche granitique sera appauvrie en Eu à l'image de ses constituants minéraux (Aubert *et al.*, 2001), créant ainsi une anomalie négative en Eu (Gromet et Silver, 1983). De la même façon, Ce peut également présenter des anomalies en lien avec les conditions d'oxydoréduction du milieu. Les travaux de de Martin et McCulloch (1999) sur les engrais phosphatés ont montré que d'autres anomalies peuvent être uniquement dues à un apport anthropique.

III.2.3. Normalisation des terres rares

Pour analyser les profils des terres rares et faciliter leur comparaison avec ceux décrits dans la littérature, on effectue traditionnellement une normalisation des teneurs en REE par rapport à celles du PAAS et/ou de l'UCC (Taylor et McLennan, 1985) pour gommer l'effet d'Oddo-Harkins. Pour Leleyter et Probst, (1998), le PAAS semble être le mieux adapté pour l'étude des Terres Rares dans les sédiments des rivières. Les profils laissent transparaître des anomalies quantifiables en comparant, sur le profil de REE, la valeur normalisée d'un élément (e. g. Eu_N) par rapport à ses voisins de droite et de gauche. La détermination de cette anomalie (notée X^* pour l'élément X) peut être réalisée par diverses formules (Lawrence *et al.*, 2006). Nous avons choisi les formules proposées par McLennan (1989) et Leleyter *et al.*, (1999), qui tiennent compte des teneurs des éléments précédant et suivant cet élément dans l'ordre atomique :

$$\text{Ce}^* = \text{Ce}_N / (2\text{La}_N + \text{Nd}_N) + 2/3 \dots\dots\dots \text{Equation 10}$$

$$\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2} \dots\dots\dots \text{Equation 11}$$

avec X_N = valeur normalisée de l'élément X.

La normalisation par rapport à différents matériaux de référence (CI chondrite Orgueil (Nakamura, 1974), chondritic meteorite Leedy (Masuda *et al.*, 1973), PAAS de Taylor et McLennan (1985), présente deux avantages selon Protano et Riccobono (2002) :

- (i) elle permet de s'affranchir de l'effet d'abondance des REE, relative à leur nombre atomique ;
- (ii) elle offre la possibilité de percevoir tout fractionnement qui pourrait apparaître dans les REE des échantillons. Ceci parce qu'il est admis qu'il n'y a pas de fractionnement entre les REE des chondrites et du PAAS. Ainsi l'ampleur de l'anomalie apparue dans les profils des REE normalisés, reflète l'histoire géochimique de l'échantillon comparé (N'Guessan 2008).

Le fractionnement entre les terres rares peut être évalué à partir du ratio $(La/Yb)_{normalisé}$ qui, s'il est supérieur à 1, indique un enrichissement des LREE par rapport au HREE et inversement s'il est inférieur à 1.

III.2.4. Concentration et variabilité spatiale des terres rares

Les teneurs moyennes des 14 terres rares étudiées dans les sédiments du bassin du Milo varient de $0,71 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Lutécium à $135,09 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Cérium (Tableau 12). Ces valeurs sont plus ou moins différentes par rapport aux teneurs de l'UCC, du PAAS et de la moyenne des sédiments à l'échelle mondiale. Cette différence toujours positive avec ces données de la littérature est à mettre en relation avec la lithologie et les sols du bassin versant drainés. En effet, notre bassin versant est plus homogène par rapport à différents bassins versants du monde, généralement plus vastes et, dont les lithologies sont plus hétérogènes. Cette homogénéité dans notre bassin se traduit par des valeurs de la médiane et de la moyenne très proches l'une de l'autre.

L'ordre d'abondance des REE des sédiments du bassin du Milo est le suivant : $Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu$ et Tm. A l'exception de quelques éléments, cet ordre similaire à celui du PAAS, de l'UCC et de la moyenne mondiale, est celui fréquemment rencontré dans de nombreux compartiments naturels de la terre (Taylor et McLennan, 1985). Les profils de distribution des REE sur les différentes stations du bassin du Milo sont comparables à la distribution naturelle des terres rares (figure 36).

A l'échelle du bassin versant du Milo, les teneurs en REE présentent une variabilité spatiale faible, avec un rapport Max/Min pouvant atteindre 4 (Figure 37). Cette variabilité spatiale s'accompagne également, comme pour les métaux, d'une faible évolution saisonnière des concentrations en REE de la région (Figure 38).

Tableau 12 : Teneurs ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des REE dans les sédiments du bassin versant du Milo comparées aux valeurs de la littérature : a Bowen (1979) ; b PAAS : Post Archean Australian Shale ; b UCC : Upper Continental Crust (Taylor and McLennan 1985)

REE ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Sédiments du BV Milo (n = 30)				Sédiments Mondiaux ^a	PAAS ^b	UCC ^b
	Minimum	Maximum	Médiane	Moyenne			
La	24,90	86,22	60,70	57,37	41,00	38,20	30,00
Ce	69,16	302,30	135,05	135,09	83,00	79,60	64,00
Pr	6,18	16,23	12,72	12,22	-	8,83	7,10
Nd	22,82	56,30	44,63	42,96	32,00	33,90	26,00
Sm	4,91	10,48	7,95	7,83	6,40	5,55	4,50
Eu	1,03	2,11	1,73	1,69	1,20	1,08	0,88
Gd	4,66	8,82	6,37	6,45	-	4,66	3,80
Tb	0,60	1,46	0,95	0,99	1,00	0,77	0,64
Dy	3,59	9,49	5,65	6,07	-	4,68	3,50
Ho	0,79	2,17	1,20	1,31	-	0,99	0,80
Er	2,34	6,36	3,43	3,70	-	2,85	2,30
Tm	0,40	1,05	0,53	0,58	-	0,40	0,33
Yb	3,04	8,11	4,02	4,27	3,60	2,82	2,20
Lu	0,47	1,40	0,64	0,71	0,70	0,43	0,32

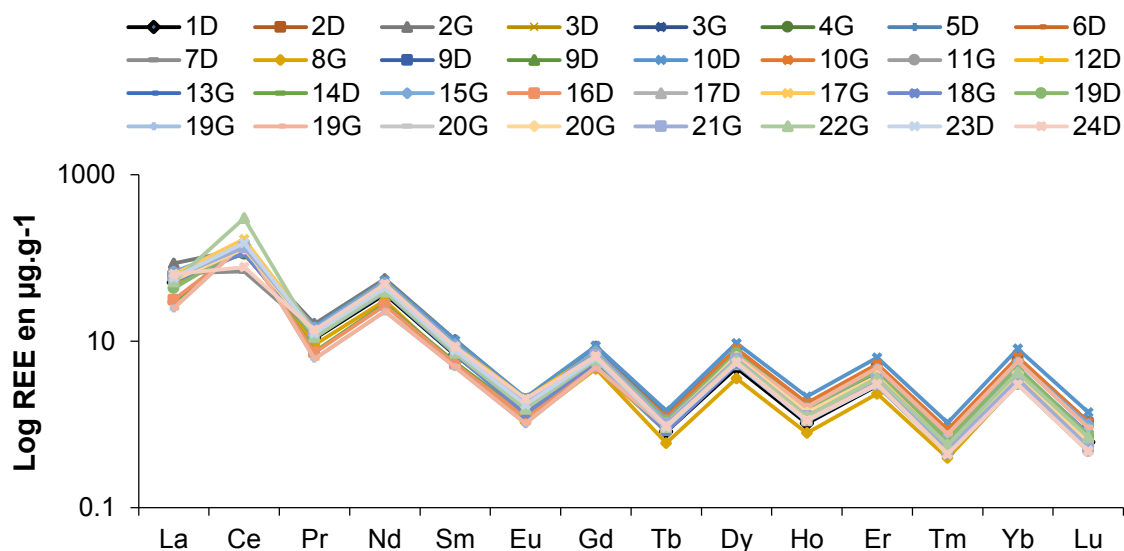


Figure 36 : Variation spatiale des teneurs en terres rares dans les sédiments du bassin versant du Milo

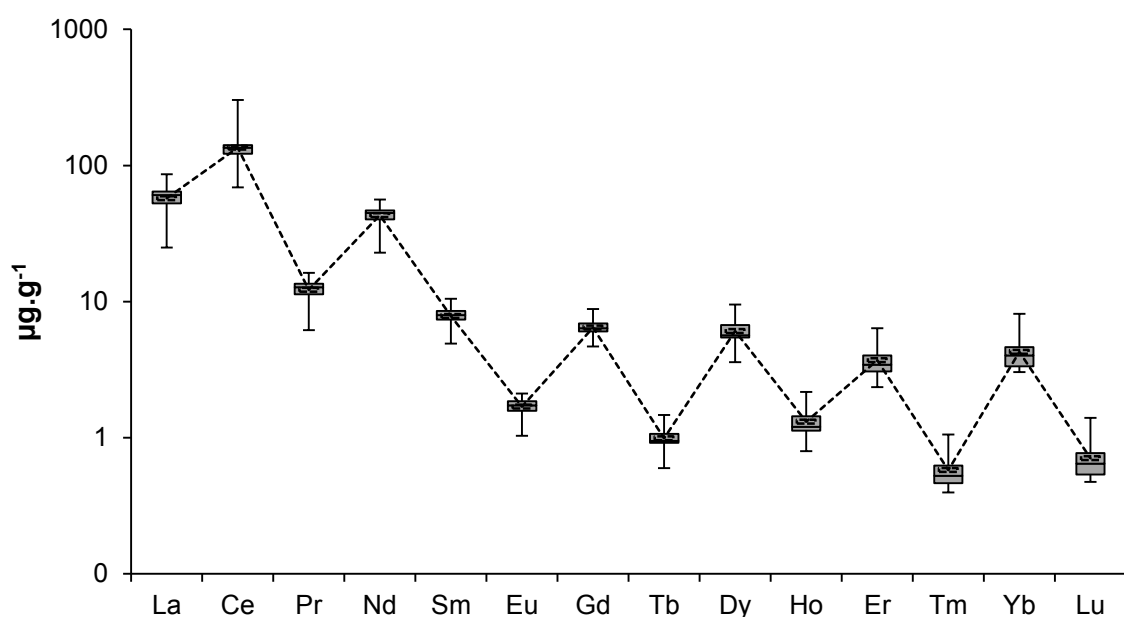


Figure 37 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments du bassin versant du Milo. Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvrent les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations

L'analyse de la matrice de corrélation (r^2 de Pearson) réalisée pour les REE du bassin du Milo (Tableau 13) met en évidence des coefficients r^2 plus ou moins significatifs. Suivant le groupe des terres rares, on note que la plupart des terres rares légères (La, Pr, Nd, Sm et Eu) à l'exception du Cérium, présentent de bonnes corrélations entre elles, avec des r^2 compris entre 0,87 et 0,99. Des relations très significatives s'observent également au niveau des terres rares les plus lourdes (Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu), avec des $r^2 > 0,88$. Ces résultats rejoignent ceux de Tessier (2012) et N'Guessan (2008) qui ont observés des relations similaires entre les REE des matières en suspensions (MES) du Bassin de la Seine pour le premier et des REE dans les sédiments des rivières de la région de Gascogne pour le second.

Tableau 13 : Matrice de corrélation (r^2 ; $n = 30$) des terres rares des sédiments du bassin versant du Milo

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0,38	0,96	0,93	0,87	0,77	0,76	0,52	0,29	0,16	0,13	0,11	0,11	0,15
Ce		0,31	0,27	0,15	0,08	0,14	-0,07	-0,18	-0,20	-0,17	-0,12	-0,08	-0,03
Pr			0,99	0,95	0,89	0,86	0,65	0,42	0,28	0,23	0,20	0,18	0,20
Nd				0,97	0,92	0,89	0,70	0,47	0,33	0,28	0,24	0,21	0,22
Sm					0,92	0,96	0,83	0,64	0,51	0,46	0,41	0,38	0,38
Eu						0,85	0,71	0,50	0,35	0,27	0,21	0,14	0,13
Gd							0,93	0,80	0,70	0,66	0,62	0,58	0,57
Tb								0,96	0,90	0,86	0,82	0,77	0,74
Dy									0,98	0,96	0,93	0,88	0,84
Ho										0,99	0,97	0,94	0,90
Er											0,99	0,97	0,94
Tm												0,99	0,97
Yb													0,99

Ces corrélations peuvent traduire comme l'ont observé N'Guessan (2008), Tessier (2012) et Assaker (2016) un fractionnement entre les Terres Rares légères et les Terres Rares lourdes. Ce fractionnement ne pourrait être vérifié que par le profil des concentrations normalisées par rapport à un matériau de référence (Masuda, 1962 ; Coryell *et al.*, 1963).

Ces résultats (tableau 13) sont similaires à ceux de la station aval de la ville de Kankan, tableau 14. Par contre au niveau de la station amont, toutes les REE sont fortement corrélées $r^2 > 0,91$ à l'exception de Eu par rapport à Yb et Lu (tableau 15).

Tableau 14 : Matrice de corrélation (r^2 ; $n = 12$) des terres rares des sédiments de la station à l'aval de la ville de Kankan

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0,90	0,89	0,89	0,87	0,80	0,84	0,85	0,76	0,64	0,55	0,49	0,46	0,45
Ce		0,99	0,98	0,98	0,92	0,94	0,91	0,83	0,71	0,63	0,56	0,53	0,53
Pr			0,99	0,96	0,87	0,93	0,90	0,81	0,72	0,65	0,58	0,55	0,55
Nd				0,97	0,87	0,96	0,93	0,88	0,79	0,72	0,66	0,63	0,63
Sm					0,90	0,99	0,96	0,90	0,80	0,72	0,64	0,63	0,63
Eu						0,84	0,81	0,73	0,56	0,46	0,34	0,32	0,32
Gd							0,98	0,94	0,87	0,80	0,73	0,72	0,73
Tb								0,97	0,91	0,85	0,79	0,78	0,78
Dy									0,96	0,92	0,87	0,86	0,86
Ho										0,99	0,96	0,96	0,95
Er											0,99	0,98	0,98
Tm												0,99	0,99
Yb													1,00

Tableau 15 : Matrice de corrélation (r^2 ; $n = 12$) des terres rares des sédiments de la station amont de la ville de Kankan

	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	0,99	1,00	0,99	0,99	0,96	0,98	0,96	0,95	0,93	0,92	0,91	0,91	0,91
Ce		1,00	1,00	0,99	0,97	0,99	0,97	0,96	0,94	0,93	0,92	0,91	0,92
Pr			1,00	1,00	0,97	0,99	0,97	0,96	0,94	0,92	0,91	0,91	0,91
Nd				1,00	0,97	0,99	0,97	0,96	0,95	0,93	0,92	0,92	0,92

Sm					0,98	1,00	0,98	0,98	0,96	0,95	0,94	0,93	0,93
Eu						0,98	0,96	0,95	0,93	0,91	0,89	0,89	0,89
Gd							0,99	0,99	0,97	0,96	0,95	0,95	0,95
Tb								1,00	0,99	0,98	0,98	0,97	0,97
Dy									1,00	0,99	0,98	0,98	0,98
Ho										1,00	0,99	0,99	0,99
Er											1,00	1,00	1,00
Tm												1,00	1,00
Yb													1,00

III.2.5. Concentration et variabilité saisonnière des terres rares

Les teneurs moyennes des 14 terres rares étudiés dans les sédiments des stations amont et aval de la ville de Kankan de la rivière Milo varient d'une station à l'autre. La station amont présente des valeurs élevées (0,96 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Thulium à 195,70 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Cérium), supérieures à celles observées en aval (0,59 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Thulium à 137,60 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le Cérium) ; ces valeurs sont-elles mêmes légèrement plus élevées que celles des sédiments des autres stations du bassin (Tableau 16).

Tableau 16 : Teneurs ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) des REE dans les sédiments du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan, comparées aux teneurs de la littérature : ^a Moyennes des sédiments fluviaux à l'échelle globale (Bowen, 1979) ; ^bPAAS et ^bUCC (Taylor and McLennan 1985)

REE ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Station amont (n=12)		Sédiments Mondiaux ^a	Station aval (n=12)		PAAS ^b	UCC ^b
	Médiane	Moyenne		Médiane	Moyenne		
La	61,91	94,64	41	58,73	65,28	38,2	30
Ce	128,55	195,70	83	127,00	137,60	79,6	64
Pr	12,38	18,45	-	12,02	13,16	8,83	7,1
Nd	43,10	64,31	32	41,92	45,70	33,9	26
Sm	7,62	11,51	6,4	7,49	8,23	5,55	4,5
Eu	1,54	2,15	1,2	1,54	1,68	1,08	0,88
Gd	6,03	9,34	-	5,93	6,64	4,66	3,8
Tb	0,87	1,37	1	0,87	0,98	0,77	0,64
Dy	5,26	8,46	-	5,21	5,98	4,68	3,5
Ho	1,12	1,86	-	1,11	1,30	0,99	0,8
Er	3,23	5,67	-	3,16	3,80	2,85	2,3
Tm	0,52	0,96	-	0,49	0,59	0,4	0,33
Yb	3,95	7,65	3,6	3,66	4,60	2,82	2,2
Lu	0,70	1,42	0,7	0,63	0,80	0,43	0,32

En dehors de l'intervertissement entre le Thérium et le Lutécium, les teneurs en REE, présentent le même ordre d'abondance en amont et en aval de la ville de Kankan : Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Lu > Tb > Tm en amont. La distribution de ces profils est comparable à la distribution naturelle des terres rares (figures 38, 39). Ces teneurs en REE présentent une variabilité spatiale très faible, avec un rapport Max/Min pouvant atteindre 2,7 en amont et ne dépassant guère 1,7 en aval (figures 40, 41). Cette variabilité spatiale s'accompagne également, comme pour les métaux, d'une faible évolution saisonnière des concentrations en REE à ces deux stations (figure 42).

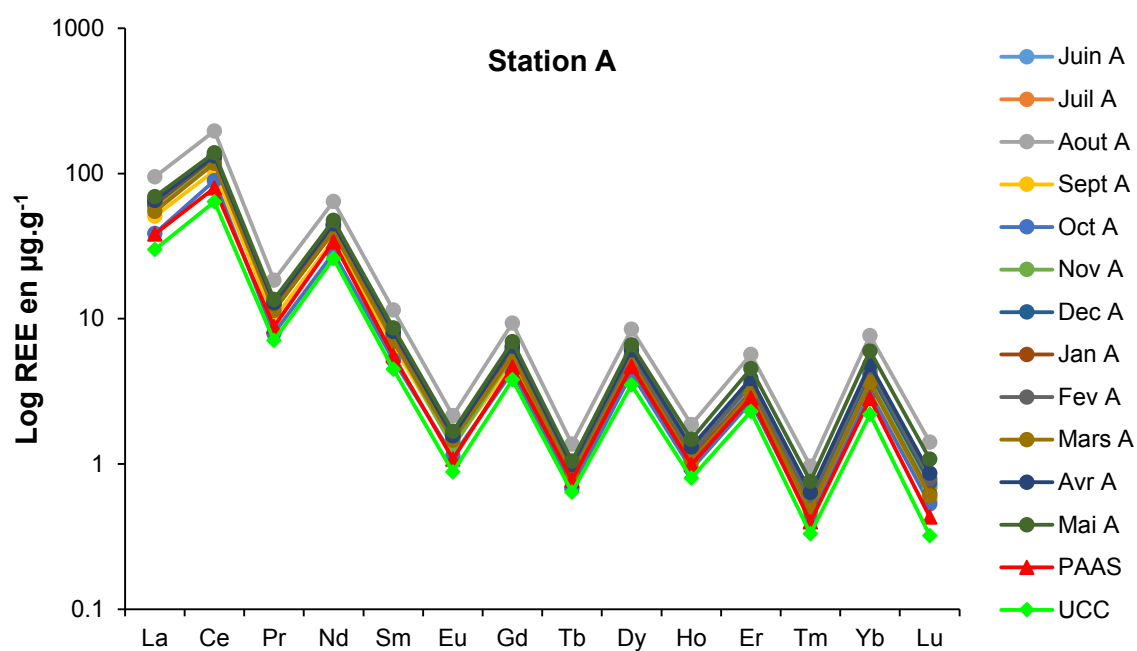


Figure 38 : Variation temporelle des teneurs en terres rares dans les sédiments de la station Bordo (Station A), en amont de la ville de Kankan

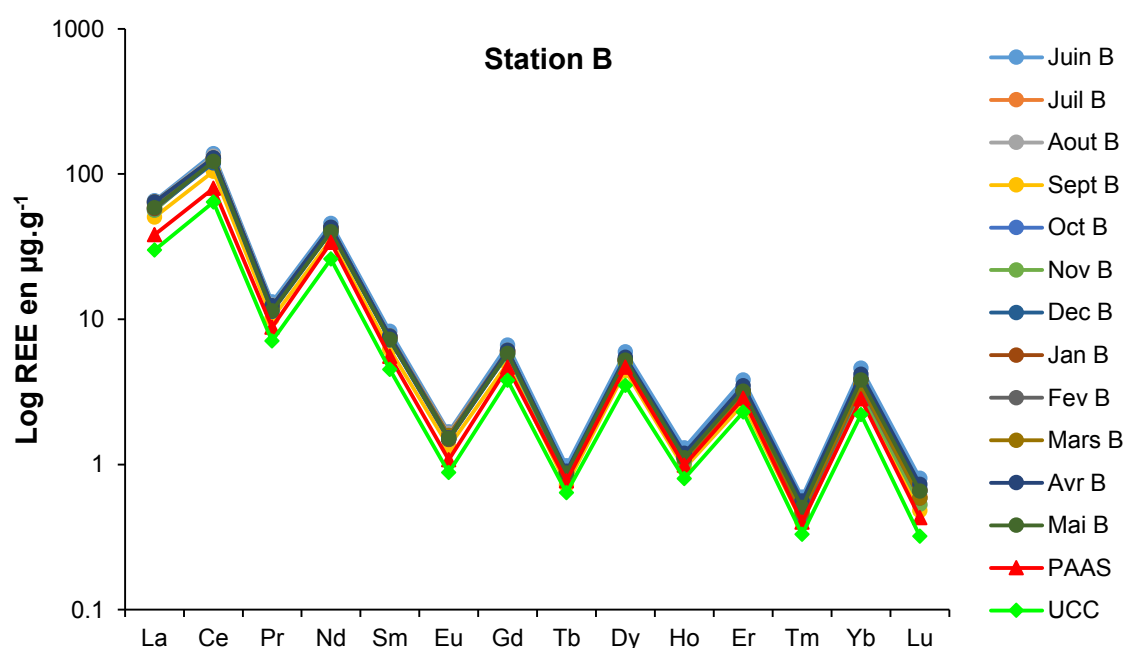


Figure 39 : Variation temporelle des teneurs en terres rares dans les sédiments de la station Karifamoriah (Station B), en aval de la ville de Kankan

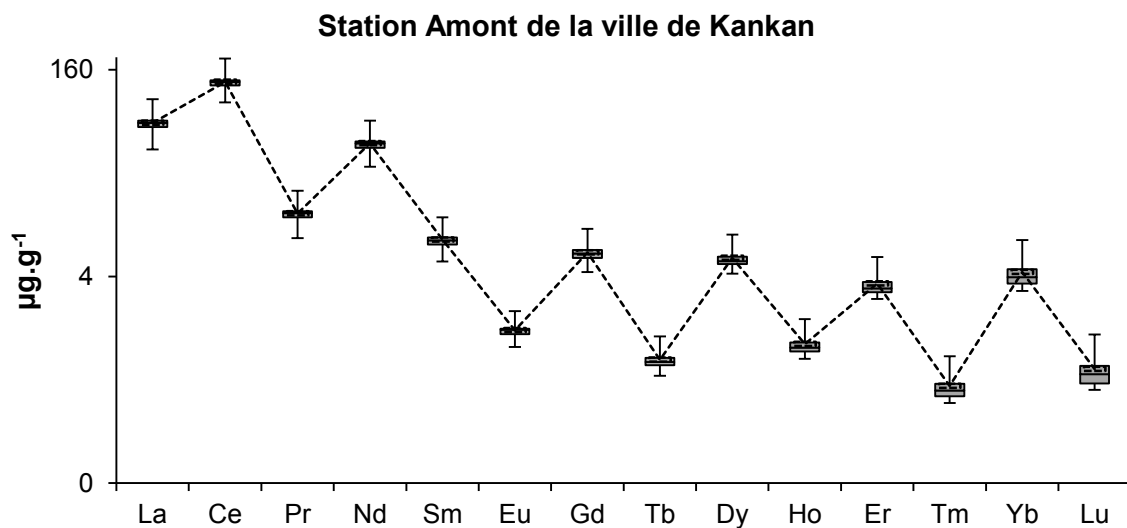


Figure 40 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments de la station Bordo (amont). Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations

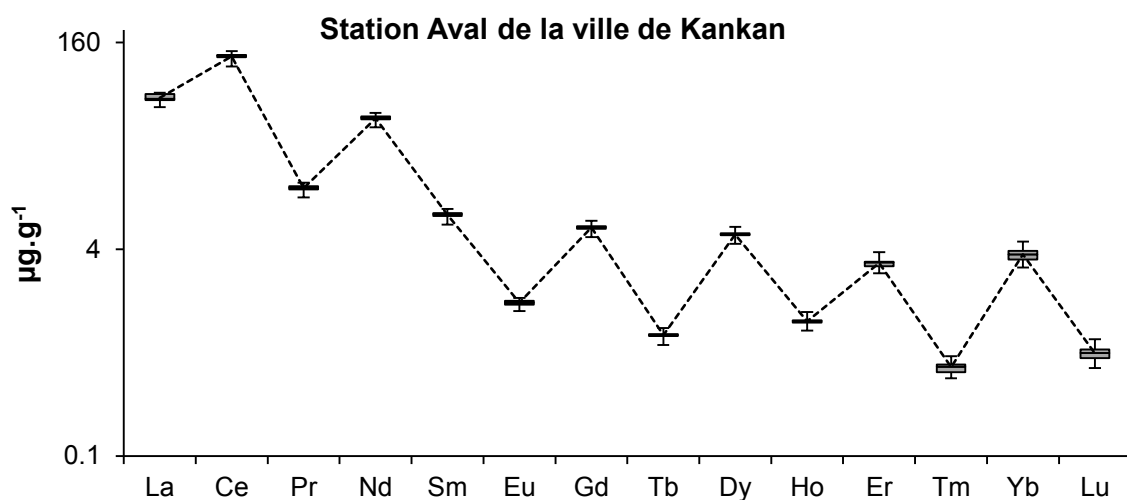


Figure 41 : Valeurs minimales et maximales des concentrations en REE des sédiments de la station Karifamoriah (aval). Les rectangles gris s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein) et de la moyenne (trait en pointillé) ; les barres verticales représentent les intervalles de variations

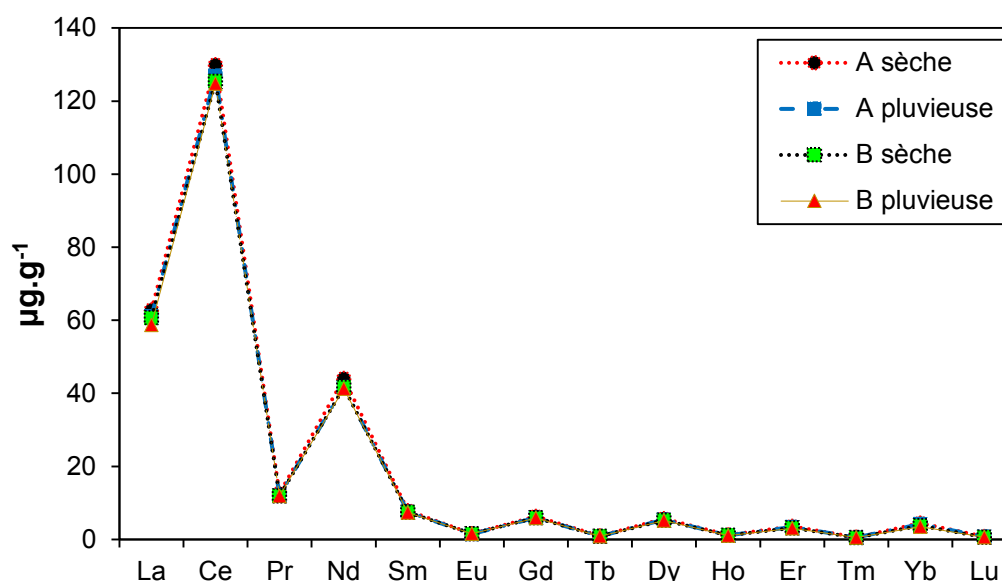


Figure 42 : Variabilité saisonnière des teneurs moyennes en terres rares des sédiments des stations amont et aval de Kankan

III.2.6. Distribution dans les sédiments des profils des REE normalisés par rapport au PAAS et à l'UCC

Les résultats de la normalisation par le PAAS et l'UCC sont similaires et montrent également que les REE des sédiments du bassin du Milo sont légèrement enrichies dans l'ensemble. Les profils de distributions sont presque identiques pour toutes les stations. Les profils presque linéaires pourraient supposer que les REE des sédiments du bassin du Milo se retrouvent dans les mêmes proportions que dans les matériaux de référence. La tendance légère à l'accroissement des profils en allant du La au Lu indique un fractionnement entre LREE et HREE, montrant un enrichissement des HREE par rapport aux matériaux pris comme référence (Riou, 1999). Cet enrichissement semble mieux s'exprimer pour Ce et Eu (figures 43 et 44) qui montrent une anomalie positive pour les sédiments du bassin versant du Milo. Les figures 45 et 46 représentent les distributions des profils des REE des stations amont et aval de la ville de Kankan.

Ces résultats sur les profils des REE dans les sédiments du Milo, rejoignent ceux de Goldstein et Jacobsen (1988) ; de Sholkovitz (1992) et de N'Guessan (2008) qui indiquent que généralement les sédiments de rivières ont des profils de distribution de REE similaires et uniformes avec un enrichissement des LREE. Par contre ils en diffèrent un peu en ce qui concerne d'une part, l'enrichissement des HREE, et d'autre part les faibles anomalies en Ce et Eu que l'on peut observer dans les sédiments du Milo.

Les valeurs du fractionnement pour l'ensemble du bassin, exprimées par le rapport La/Yb normalisé sont quasiment identiques que l'on normalise les concentrations avec le PASS ou avec l'UCC. Ces rapports, légèrement supérieurs à 1, montrent un enrichissement des LREE par rapport aux HREE dans les REE du bassin versant du Milo et aux stations amont et aval de la ville de Kankan. Ces chiffres sont compris entre 0,32 et 1,62 avec une moyenne de 1,1 (tableau 17). Dans ces profils, l'anomalie en Europium (Eu*) est toujours plus forte par rapport à celle du Cérium (Ce*) que ça soit pour le PAAS ou pour l'UCC.

L'origine du fractionnement dans les systèmes aquatiques est beaucoup discutée au sein des géochimistes. D'une part, il y a ceux qui soutiennent que le fractionnement dans les sédiments est le produit de la signature observée dans la roche mère (Keasler et Loveland, 1982 ; Hall *et al.*, 1995). Et d'autre part, ceux qui pensent que le fractionnement est lié aux effets des processus physico-chimiques régnant dans les cours d'eau (Goldstein et Jacobsen, 1988 ; Koeppenkastrop *et al.*, 1991 ; Sholkovitz *et al.*, 1994) et notamment les phénomènes d'adsorption des REE sur les particules (Leleyter *et al.*, 1999). En effet,

Leybourne *et al.* (2000) ont estimé que cette apparente contradiction provient de l'échelle employée par ces différents auteurs dans l'approche des processus pouvant causer ces anomalies. Pour ceux qui ont collecté leurs échantillons sur de grandes rivières, il est raisonnable de penser que de très grands bassins versants aient tendance à collecter des produits de différentes roches mères.

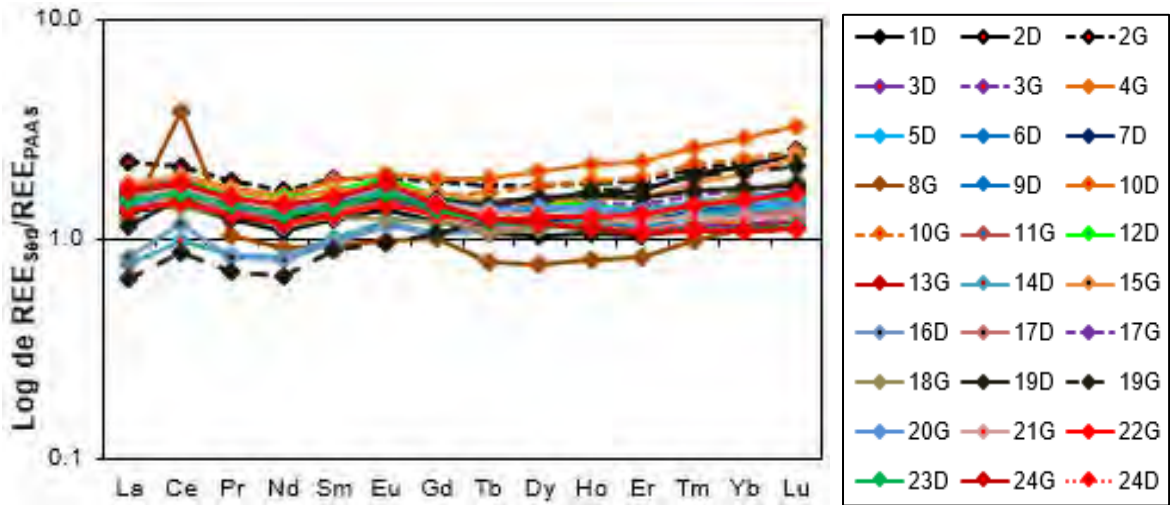


Figure 43 : Profils de distribution des REE des sédiments du bassin du Milo normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985

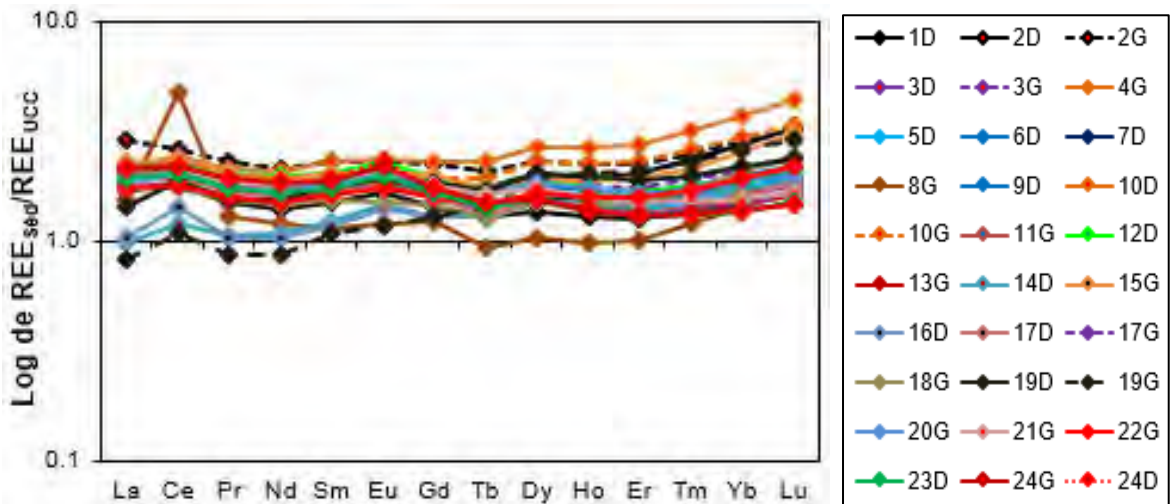


Figure 44 : Profils de distribution des REE des sédiments du bassin du Milo normalisés par rapport à l'UCC de Taylor & McLennan 1985

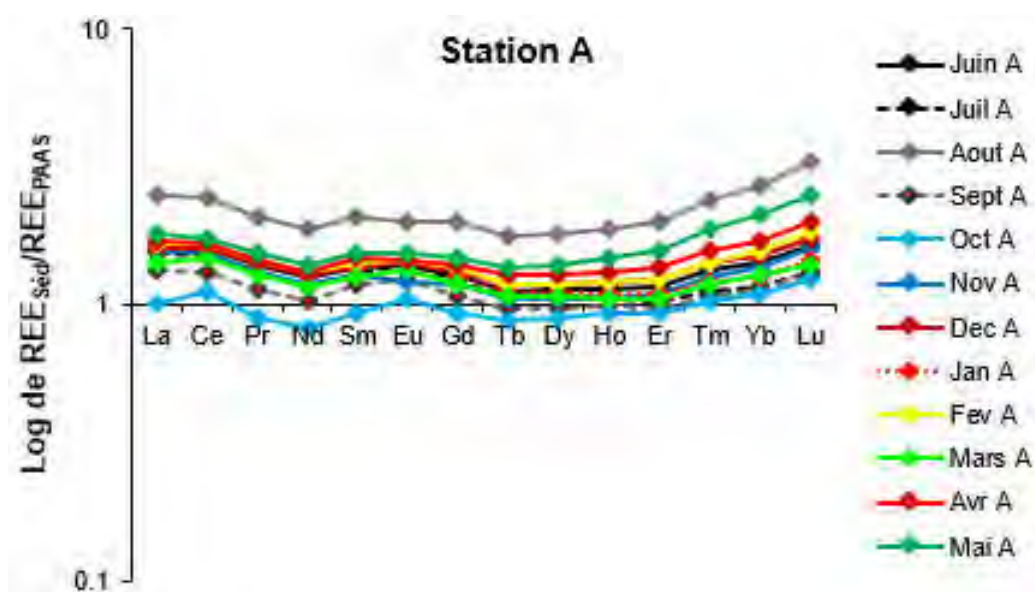


Figure 45 : Profils de distribution des REE des sédiments de la station Bordo (amont), normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985

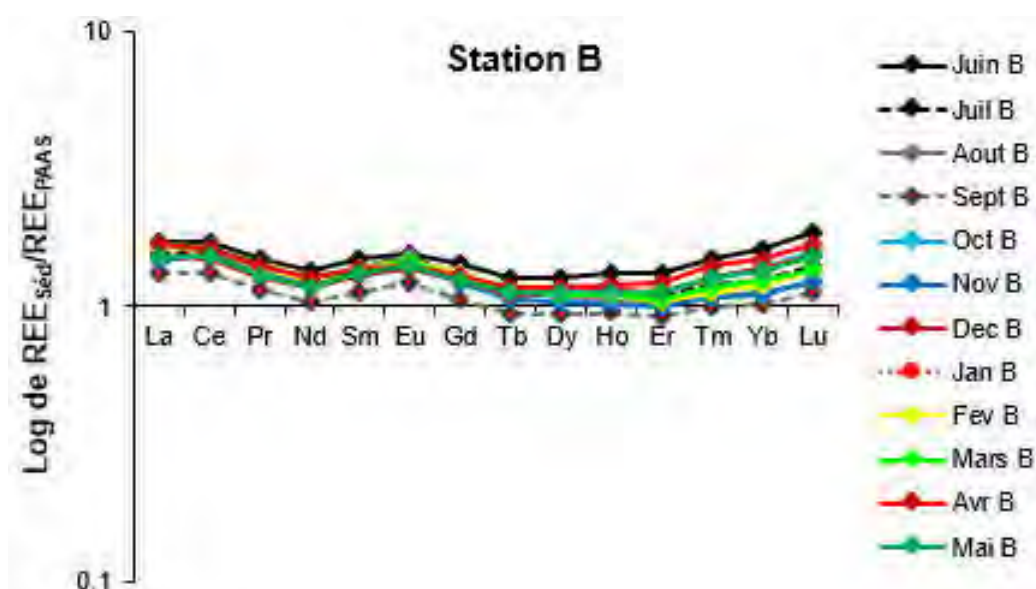


Figure 46 : Profils de distribution des REE des sédiments de la station Karifamoriah (aval), normalisés par rapport au PAAS de Taylor et McLennan 1985

Tableau 17 : Valeurs des anomalies et du fractionnement des REE dans le bassin du Milo et aux stations amont et aval de la ville de Kankan, normalisées par rapport au PAAS et à l'UCC.

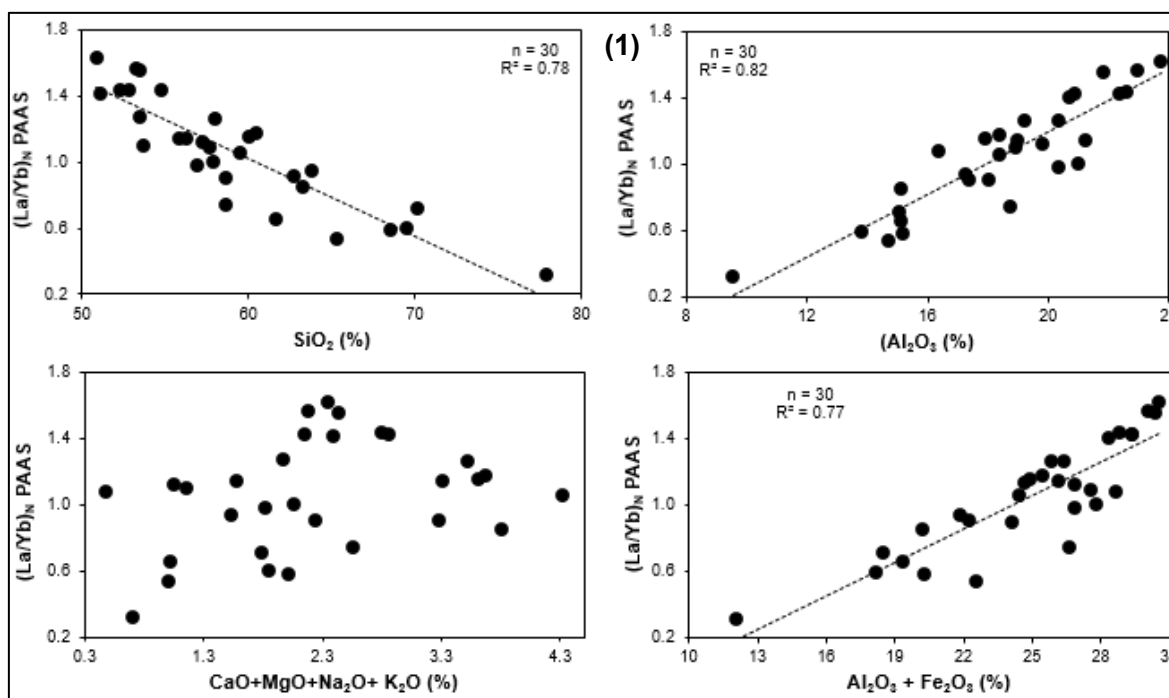
Stations du BV	PAAS			UCC		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
Ce*	0.99	1.80	1.07	0.98	1.77	1.06
Eu*	0.99	1.27	1.12	0.99	1.27	1.12
(La/Yb) _N	0.32	1.62	1.06	0.32	1.61	1.05

Kankan Station A	PAAS			UCC		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
Ce*	1.01	1.06	1.03	1.00	1.05	1.02
Eu*	0.98	1.13	1.06	0.98	1.13	1.05
(La/Yb) _N	0.85	1.32	1.08	0.85	1.31	1.08

Kankan Station B	PAAS			UCC		
	Min	Max	Moy	Min	Max	Moy
Ce*	1.02	1.04	1.03	1.01	1.03	1.02
Eu*	1.04	1.15	1.10	1.04	1.14	1.10
(La/Yb) _N	1.05	1.51	1.22	1.04	1.50	1.22

III.2.7. Origine du fractionnement entre LREE et HREE

Pour identifier l'origine du fractionnement observé entre les LREE et HREE des sédiments du Milo, nous allons comparer l'évolution du rapport $(La/Yb)_N$ à l'évolution de certains paramètres physicochimiques du cours d'eau susceptibles de contrôler ce fractionnement (teneurs en éléments majeurs des sédiments, en matière organique (COP), et oxydes de fer, d'aluminium et de silice). Etant donné que généralement la distribution des REE des sédiments reflète celle des sols de la région, nous pouvons lier le fractionnement, observé dans les sédiments, aux processus pédogénétiques. Lorsqu'on étudie l'évolution de ce fractionnement par rapport aux constituants majeurs des sédiments, on s'aperçoit que plus la teneur en SiO_2 augmente, plus $(La/Yb)_N$ diminue (Figure 47). A l'inverse plus le taux de Al_2O_3 et $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ augmente dans les sédiments, plus $(La/Yb)_N$ augmente.



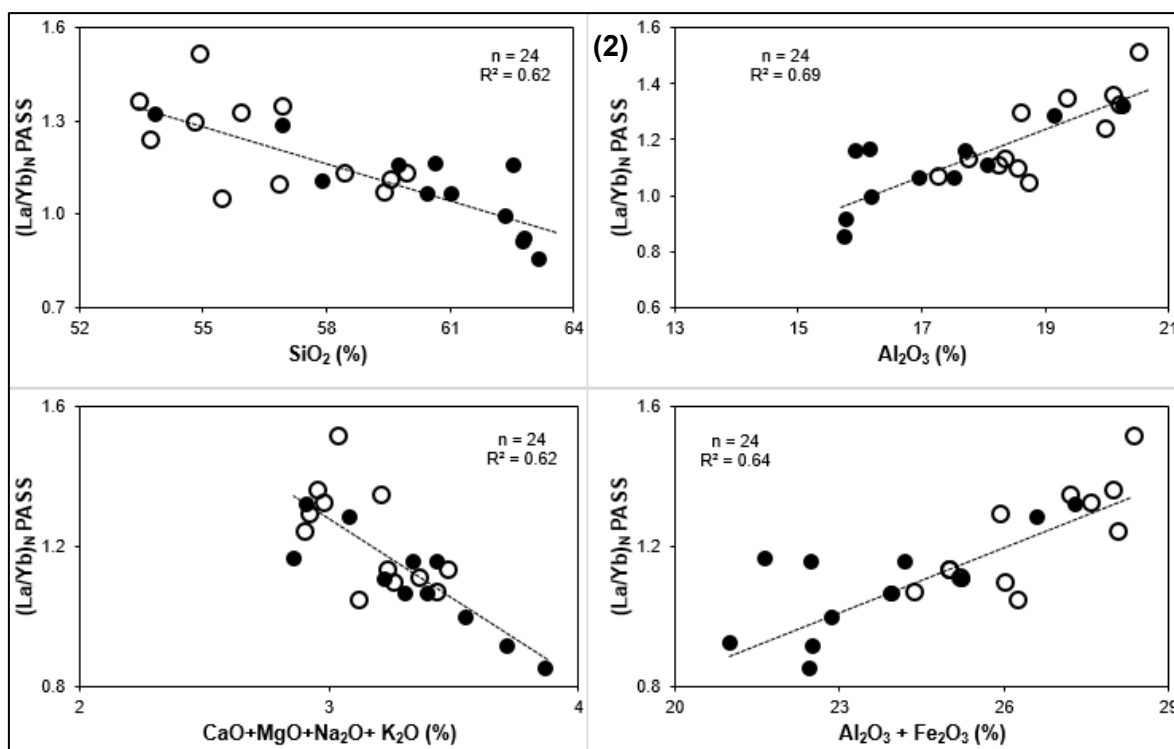


Figure 47 : Relations entre le rapport $(La/Yb)_N$ et la proportion des éléments majeurs (en %) dans les sédiments du Milo (1) et ceux des stations amont (ronds noirs) et aval (ronds blancs) de la ville de Kankan (2)

Ces résultats rejoignent ceux de Li *et al.*, 2013 sur les fleuves et rivières de Taiwan et ceux de Leleyter et Probst (1998) sur la Piracicaba (Brésil) drainant comme pour le Milo, un substratum silicaté avec des sols rouges latéritiques. Il est bien connu que dans les environnements non carbonatés les terres rares moyennes à lourdes sont préférentiellement complexées par les minéraux résiduels (Cao *et al.*, 2001 ; Compton *et al.*, 2003), tout processus de lessivage aura tendance à plus les affecter que les LREE. Parmi ces dernières, le cérium est le moins mobile à cause de sa forte liaison avec les oxydes de Fe et de Mn (Laveuf *et al.*, 2008). En effet lors de la pédogénèse, l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} , confère à Ce une relative stabilité par rapport aux autres REE, pouvant conduire à l'apparition d'une anomalie positive dans les profils des REE.

L'absence de corrélation entre les REE et les paramètres physico-chimiques de la phase dissoute nous permet de supposer que les processus post-formation des sédiments n'affecte pas de façon significative le fractionnement des REE des sédiments de fond du Milo. En effet, les Ce^* et Eu^* observées proviendraient du potentiel redox, de l'abondance des oxydes de fer et d'aluminium. On peut ainsi supposer que la qualité des sédiments de fond des cours d'eau du Milo, reflète en partie, le caractère intégrateur de la lithologie et des processus d'altération et de formation des sols du bassin versant du Milo.

III.3. Eléments traces (ET) dans les sédiments

III.3.1. Teneurs en ET dans les fractions fines (<63 μm)

Dans les sédiments de fond du bassin du Milo, en moyenne l'élément trace le moins abondant est l'In ($0,07 \mu g.g^{-1}$), alors que Ba et Zr présentent de loin les concentrations les plus élevées 1049 et $3526 \mu g.g^{-1}$, respectivement. Dans l'ensemble, les valeurs moyennes sont proches des médianes. Cela signifie qu'à l'échelle de la région du bassin, il y a peu de dispersion dans les concentrations des ET mesurés (tableau 18). L'ordre d'abondance des ET dans les sédiments du bassin du Milo est le suivant : $Zr > Ba > Cr > V > Sr > Hf > Zn > Ni > Rb > Y > Cu > Th > Nb > Ga > Co > Pb > Sc > As > U > Ta > Sn > W > Cs > Mo > Be > Cd > Ge > Sb > Bi > In$ (figure 48). Comme on peut le voir sur la figure 48, cet ordre diffère

de celui du PAAS (Ba > Zr > Sr > Rb > V > Cr > Zn > Ni > Cu > Y > Co > Pb > > Nb > Ga > Sc > Cs > Th > Mo > U > Cd) et celui de l'UCC (Mo > Cd > Ba > Sr > Zr > Rb > V > Zn > Cr > Nb > Y > Ni > Pb > Ga > Cu > Co > Th > Sc > Cs > U). Toutefois, au niveau de la représentation graphique (figure 49), nous remarquons que les teneurs des ET dans les sédiments présentent globalement la même distribution sur l'ensemble des stations du bassin versant. Cette distribution suit aussi la même allure que celui du PAAS et de l'UCC à l'exception des éléments comme Rb, Sr, Zr, Cs et Hf qui s'écartent légèrement.

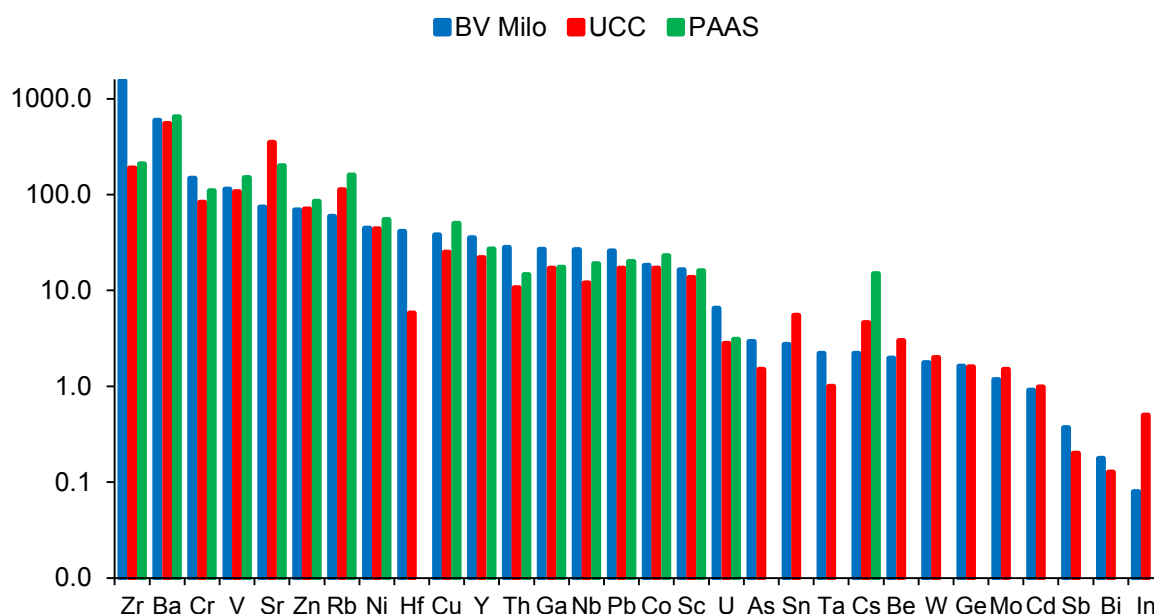


Figure 48 : Ordre d'abondance des éléments traces dans les sédiments du Milo (par ordre décroissant en bleu) comparé avec les teneurs correspondantes dans le PASS (vert) et dans l'UCC (rouge)

Que ce soit pour l'ensemble du bassin ou pour les stations amont et aval de la ville de Kankan, nous observons dans les concentrations mesurées, des anomalies positives pour V, Cr, Ni, Zn, Rb, Sr, Zr, Ba, Pb et Th. En revanche pour Co, Ge, Mo, In, Sb, Ta, W et Bi les anomalies sont négatives (figures 49 et 50).

Tableau 18 : Teneurs en ET dans les sédiments du bassin versant du Milo comparées aux valeurs du PAAS et de l'UCC

Métaux ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Sédiments de rivières du BV Milo (<63 μm) ; n=30				PAAS	UCC
	Min	Moy	Med	Max		
Be	1,09	1,97	1,92	2,87	-	3,00
Sc	12,57	16,42	16,83	19,76	16,00	13,60
V	78,47	114,38	110,45	194,80	150,00	107,00
Cr	80,50	148,41	145,80	244,00	110,00	83,00
Co	7,07	18,24	17,82	33,44	23,00	17,00
Ni	20,23	44,46	44,06	83,65	55,00	44,00
Cu	22,06	37,81	38,45	50,96	50,00	25,00
Zn	35,11	69,12	72,00	93,00	85,00	71,00
Ga	14,63	26,80	27,07	34,31	17,50	17,00
Ge	1,32	1,63	1,63	1,84	-	1,60
As	1,51	2,92	2,34	14,46	-	1,50
Rb	27,30	59,32	64,25	76,18	160,00	112,00
Sr	24,10	74,01	70,05	139,90	200,00	350,00

Y	20,95	35,31	32,26	58,09	27,00	22,00
Zr	551,30	1540,75	1307,00	3526,00	210,00	190,00
Nb	18,97	26,61	24,17	43,47	19,00	12,00
Mo	0,63	1,17	0,97	3,18	-	1,50
Cd	0,31	0,91	0,75	2,10	-	0,98
In	0,07	0,08	0,08	0,09	-	0,50
Sn	2,03	2,73	2,62	4,00	-	5,50
Sb	0,21	0,37	0,30	1,03	-	0,20
Cs	1,08	2,20	2,13	3,49	15,00	4,60
Ba	126,20	597,54	597,80	1049,00	650,00	550,00
Hf	13,69	41,22	33,08	94,94	-	5,80
Ta	1,37	2,21	1,95	4,07	-	1,00
W	0,70	1,76	1,50	3,87	-	2,00
Pb	12,83	25,83	26,96	33,19	20,00	17,00
Bi	0,12	0,18	0,16	0,35	-	0,13
Th	13,05	28,05	27,46	48,43	14,60	10,70
U	3,48	6,50	5,60	13,33	3,10	2,80

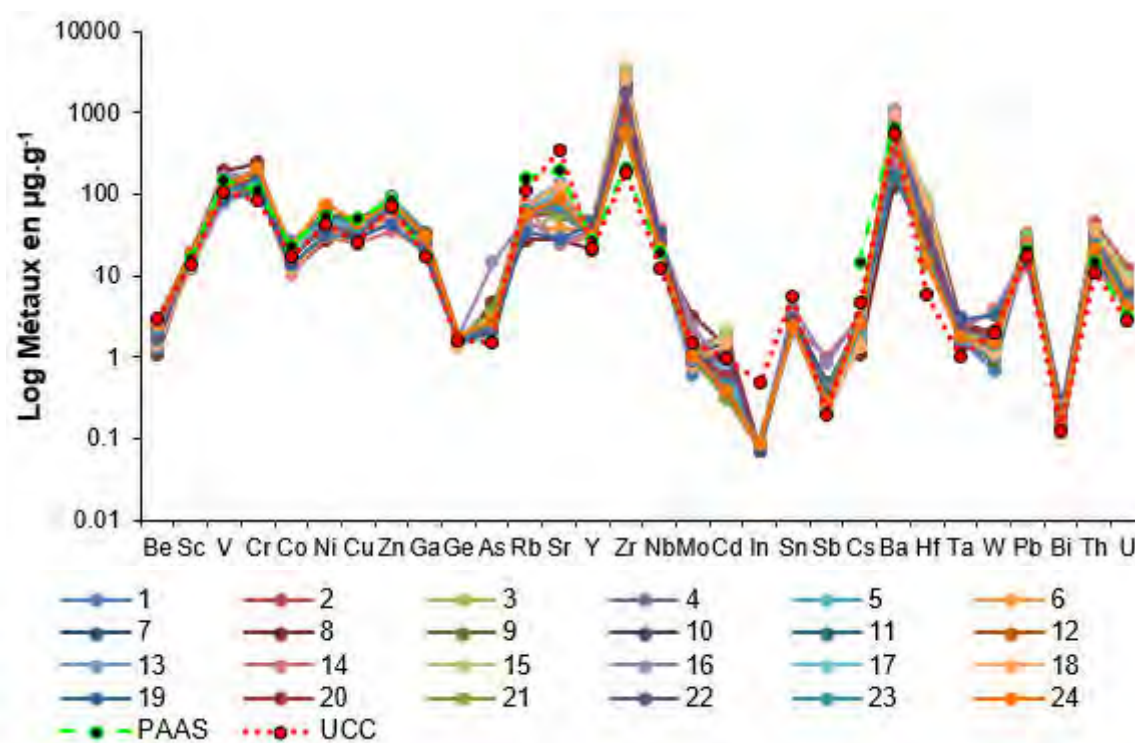


Figure 49 : Distribution des concentrations des éléments traces (ET) dans les sédiments du bassin versant du Milo (stations 1 à 24. Comparaison avec les teneurs dans le PAAS et l'UCC

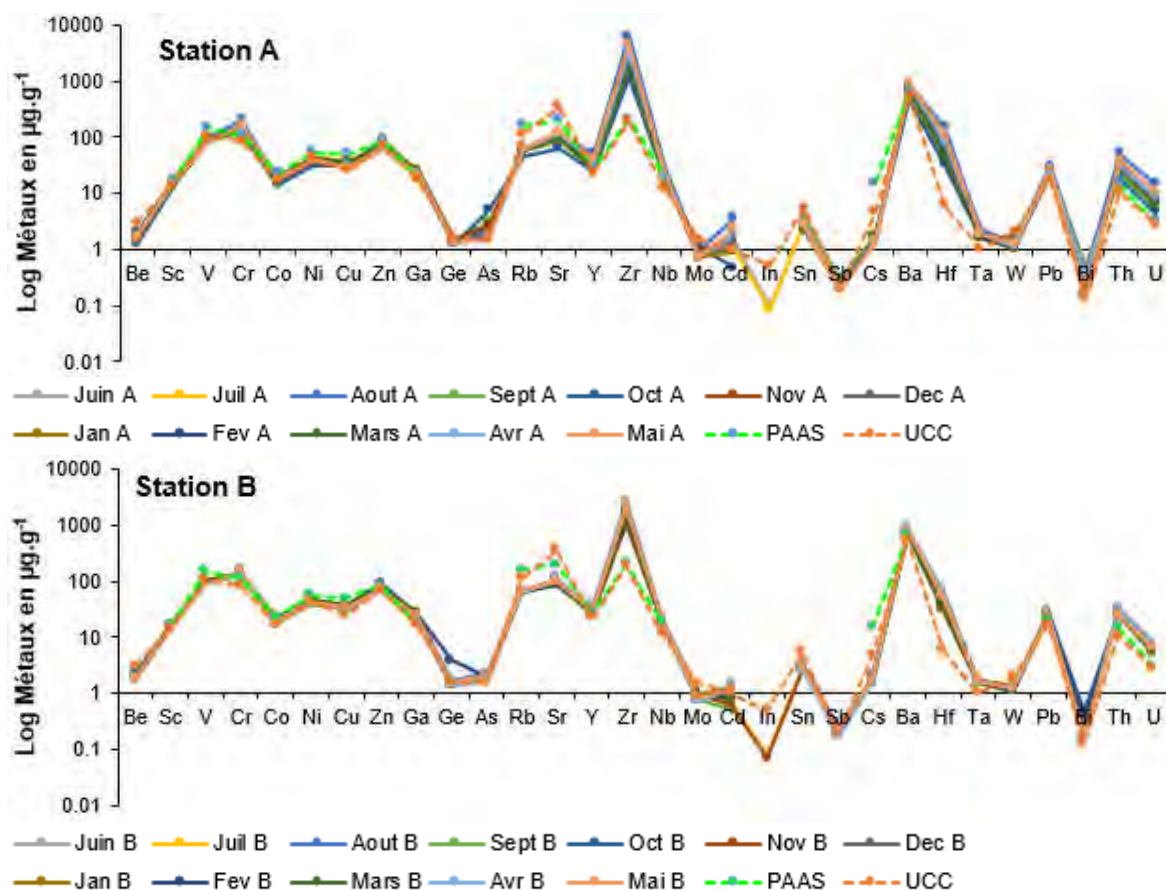


Figure 50 : Variations mensuelles des concentrations des ET dans les sédiments du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan. Comparaison avec les teneurs dans le PAAS et l'UCC

III.3.2. Variabilité spatio-temporelle des ET

Tenant compte des conditions hydrologiques qui peuvent varier selon la saison et influencer la concentration des éléments chimiques dans les systèmes aquatiques, on a comparé les teneurs en ET dans les sédiments prélevés au cours des différentes campagnes (saison sèche et saison pluvieuse). Dans l'ensemble, la variation moyenne des concentrations d'une saison à une autre, n'est pas significative. Toutefois, nous observons que les concentrations des sédiments prélevés en saison sèche sont légèrement plus élevées que celles observées pendant la saison pluvieuse (figure 51). Ceci pourrait s'expliquer par l'absence de la pluie durant la saison sèche, le débit en étiage étant très faible, cela favorise d'une part le dépôt de particules fines dans les fonds des cours d'eau, et d'autre part, les phénomènes d'adsorption des ET en solution sur les particules, entraînant ainsi des concentrations plus élevées en ET dans les sédiments de fond. Ainsi en période sèche, comme on peut le voir sur la figure 52, les fractions les plus fines (argiles et limons fins) sont les plus abondantes, conférant aux sédiments des surfaces spécifiques plus importantes et donc une capacité plus importante d'adsorption des ET. En période des pluies, l'augmentation du débit favorise la mobilisation et le transfert de l'amont vers l'aval de ces éléments associés aux particules les plus fines.

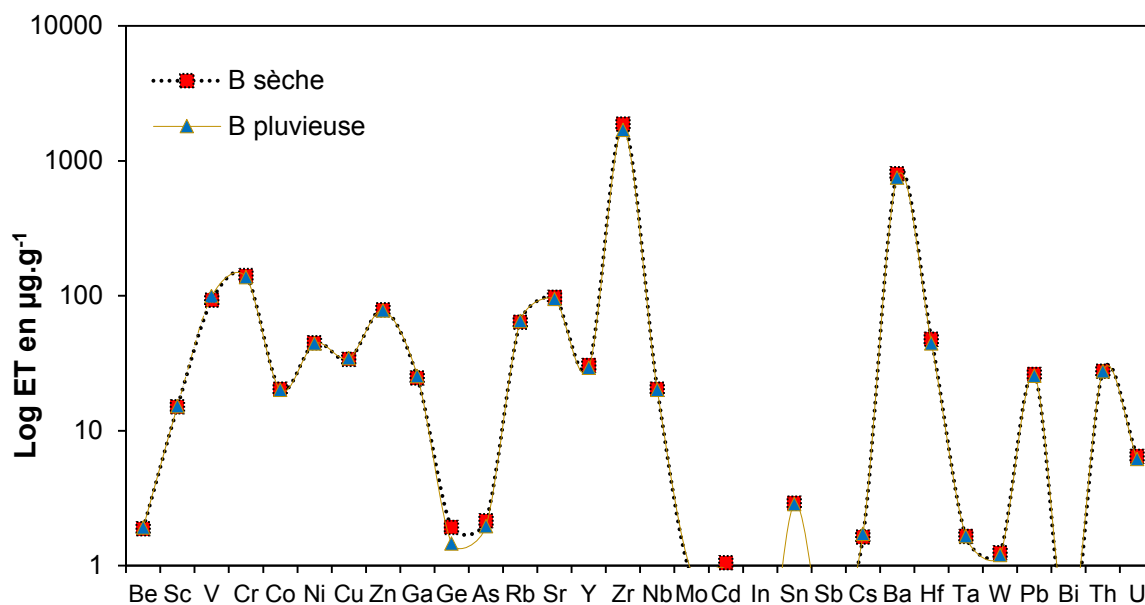


Figure 51 : Variation saisonnière (saison sèche, saison humide) des teneurs en éléments traces des sédiments (< 63µm) en aval de la ville de ville de Kankan (station B)

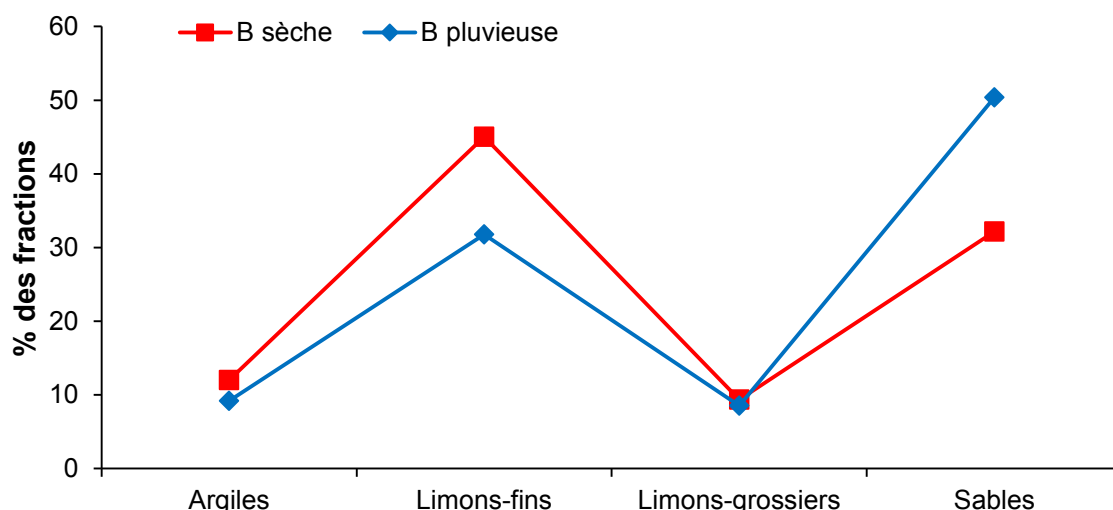


Figure 52 : Variation saisonnière (saison sèche, saison humide) des % des différentes fractions granulométriques des sédiments de la station B (en aval de la ville de Kankan)

IV. FACTEUR D'ENRICHISSEMENT (FE) ET ORIGINE DES ELEMENTS TRACES

Les concentrations totales des ET dans les sédiments peuvent nous indiquer des anomalies positives ou négatives. Par contre ces anomalies ne renseignent pas sur l'origine naturelle ou anthropique car une augmentation de la concentration totale, ne signifie pas toujours un enrichissement d'origine anthropique ; dans certains cas cela peut être lié au fond géochimique naturel élevé (Abi Ghanem, 2008). Se limiter uniquement aux teneurs totales, mesurées dans un environnement, peut conduire à une surestimation ou une sous-estimation des risques écotoxicologiques, car la toxicité des ET n'est pas liée uniquement à leur concentration totale, mais également et surtout à leur disponibilité pour les organismes vivants. C'est pourquoi nous avons utilisé le concept de facteur d'enrichissement (FE) déjà utilisé par de nombreux auteurs (Chester et Stoner, 1973 ; Zoller *et al.*, 1974 ; Tam et Yao, 1998 ; Sutherland, 2000 ; Chen *et al.*, 2007 ; N'Guessan, 2008 ; Agnan, 2013 ; Assaker, 2016) pour distinguer la part naturelle de la part anthropique dans

les sédiments du Milo. Le calcul du FE consiste à faire le rapport entre l'élément étudié (X) et l'élément normalisant (R) dans l'échantillon, divisé par le même rapport dans un matériau de référence selon la formule suivante (Chester et Stoner, 1973 ; Salomons et Förstner, 1984) :

$$FE = \frac{([X]/[R])_{\text{échantillon}}}{([X]/[R])_{\text{référence}}} \dots\dots\dots \text{Equation 12}$$

où X = élément étudié ; R = élément normalisant

Tableau 19 : Degré d'enrichissement en fonction de la valeur du FE, d'après Sutherland (2000)

FE < 2	pas d'enrichissement
2 < FE < 5	enrichissement modéré
5 < FE < 20	enrichissement significatif
20 < FE < 40	enrichissement très élevé
FE > 40	enrichissement extrême

Dans cette étude, en raison de la faible variabilité naturelle des concentrations dans les sédiments, que ce soit dans l'espace et dans le temps, nous avons choisi de fixer le seuil d'enrichissement à 2. Dans le calcul du facteur d'enrichissement, deux étapes sont incontournables : le choix du matériau de référence et le choix de l'élément normalisant

IV.1. Les étapes de calcul du Facteur d'Enrichissement

IV.1.1. Choix du matériau de référence

L'absence de données sur la roche mère locale, la taille de notre bassin et la prise en compte des travaux de certains auteurs (Taylor et McLennan, 1985 ; Soto-Jiménez and Paez-Osuna, 2001 ; Baqué, 2006 ; Pekey, 2006 ; Moore *et al.*, 2009 ; Assaker, 2016) nous ont conduit à choisir les valeurs classiques de référence de l'UCC pour le calcul du FE, même si ce choix est critiqué par certains (Duce *et al.*, 1975 ; Reimann et De Caritat, 2005) à cause des différences possibles avec la composition chimique de la roche mère locale entraînant des interprétations pouvant être erronées, en particulier pour les petits bassins versants. Par contre, le choix de la moyenne de la croûte terrestre est certainement approprié pour de grands bassins fluviaux comme celui de l'Amazone ou du Congo (Gaillardet *et al.*, 1995), où coexiste une grande variété d'affleurement de roches mères.

IV.1.2. Choix de l'élément normalisant

Le choix de l'élément normalisant est contraint par certaines exigences : (i) l'apparition d'une relation linéaire entre cet élément de référence et les ET; (ii) cet élément doit être stable et non soumis à des processus biogéochimiques tels que réduction/oxydation, adsorption/désorption et processus diagénétiques susceptibles de modifier sa concentration (c'est-à-dire qu'il doit être principalement situé dans la fraction résiduelle) ; et enfin, (iii) il doit être d'origine naturelle et son rapport de concentration avec les ET doit être prudent pendant les processus d'altération chimique.

Les éléments potentiellement utilisés dans la littérature comme normalisant sont ceux qui sont peu ou pas impactés par les activités anthropiques : l'Aluminium (Windom *et al.*, 1989 ; Tessier, 2012 ; Vrel, 2012 ; Assaker, 2016 ; Benabdelkader *et al.*, 2018), le Césium (Ackermann, 1980 ; Förstner, 2004 ; Roussiez *et al.*, 2005 ; N'Guessan, 2008 ; N'Guessan *et al.*, 2009 ; Gandois, 2009), le Scandium (Grousset *et al.*, 1995 ; Hernandez *et al.*, 2003 ; Hissler et Probst, 2006 ; Salvarredy-Arranguren *et al.*, 2008) et le Titane (Reimann et De Caritat, 2005 ; Galuszka et Migazewsk, 2011), le fer (Chester and Stoner, 1973 ; Schiff and

Weisberg, 1999), le manganèse (Zoller et al., 1974) et même la teneur en matière organique (Hissler et Probst, 2005), ont été utilisés comme éléments de référence, conduisant à divers résultats d'un élément à l'autre. Le choix d'un élément de référence n'est donc pas universel et dépend des caractéristiques géologiques et physicochimiques de la zone d'étude (Reimann et De Caritat, 2005).

En fixant le seuil d'enrichissement à 2 et tenant compte des résultats obtenus (Sow *et al.*, 2018), nous avons décidé d'utiliser Al, Sc et Ti et d'éliminer le Césium comme élément normalisant car plus de 80% des éléments étudiés se sont révélés enrichis avec ce dernier élément. Par ailleurs, il a été bien démontré que cet élément est idéal dans le cas des sédiments marins comme ceux étudiés par Roussiez *et al.*, (2005) dans le Golfe du lion en Méditerranée.

Dans l'ensemble du bassin, les FE observés diffèrent selon le normalisant utilisé. Les valeurs obtenues avec l'aluminium sont plus élevées que celles obtenues à partir du Scandium et du Titane (figures 53, 54, 55, 56 et tableau 20).

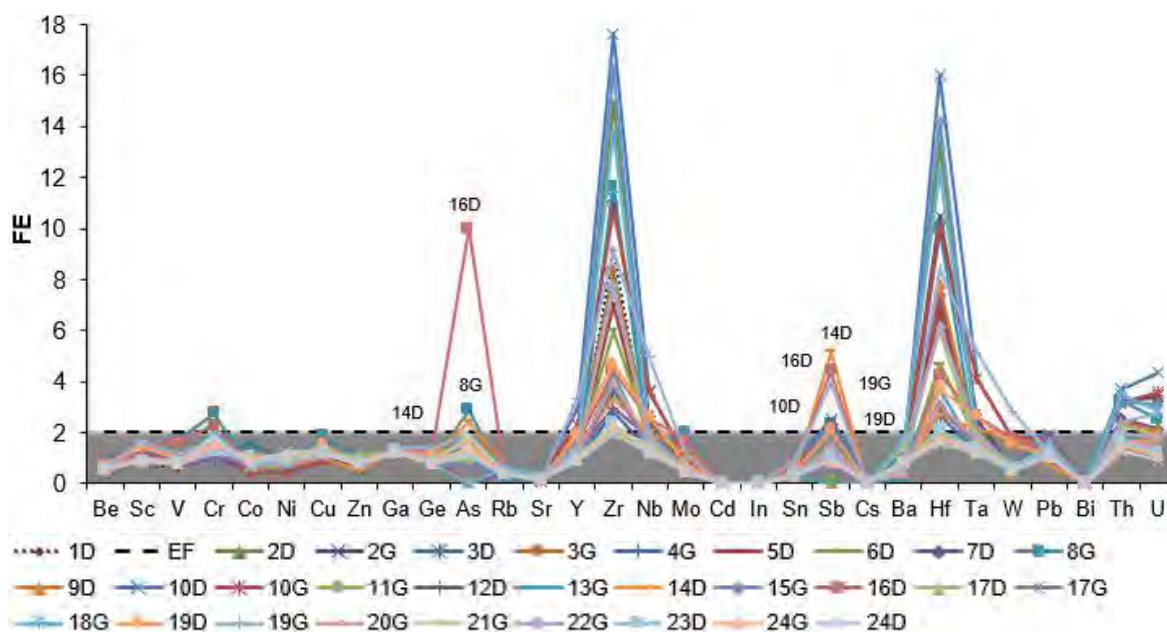


Figure 53 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant l'Al comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs)

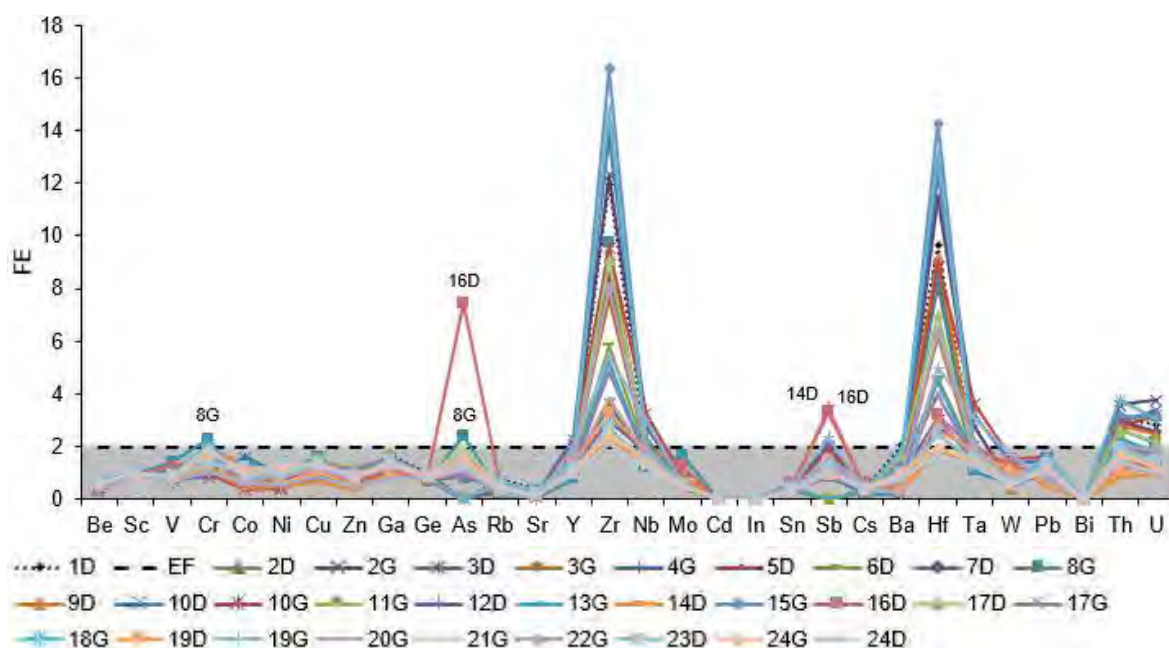


Figure 54 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant Sc comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs)

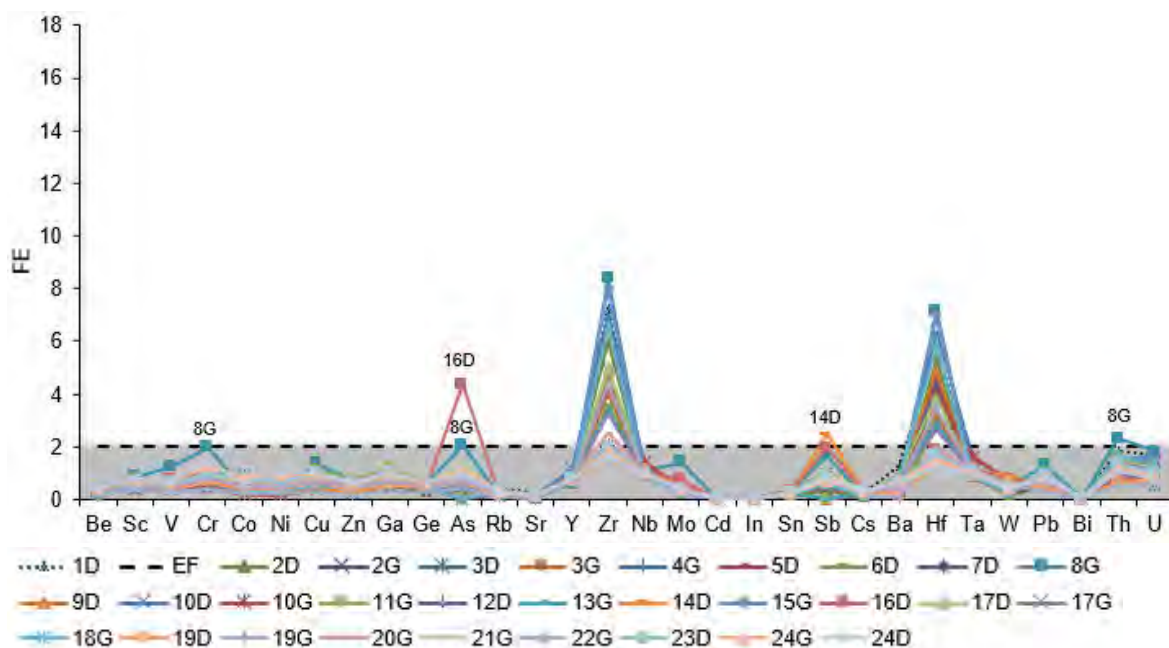


Figure 55 : FE calculés pour les ET des sédiments du BV du Milo en prenant Ti comme normalisant et les teneurs dans l'UCC (Taylor & McLennan 1985) comme matériau de référence. Le seuil des valeurs considérées comme « naturelles » (bruit de fond géochimique naturel) est fixé à 2 (en pointillés noirs)

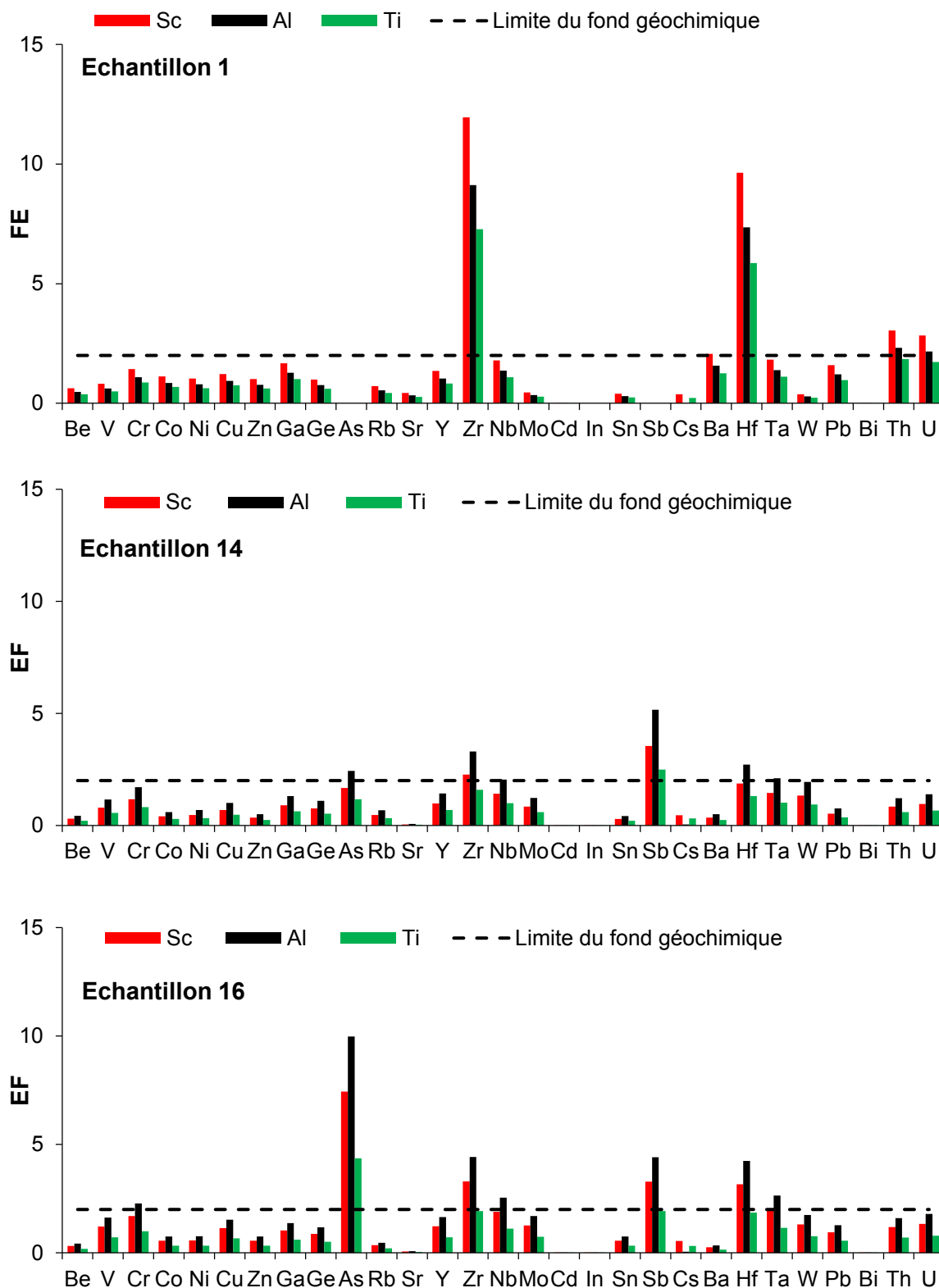


Figure 56 : Comparaison des FE calculés pour les éléments traces avec Sc, AL et Ti comme éléments normalisant. Cas des sédiments des stations (1) de Mamadidou sur le Milo, (14) de Kounankoro et (16) de Débékoro. Les stations 1, 14 et 16 sont respectivement l'amont du Milo, l'amont de Kankan et Kankan ville. Le trait en pointillé, représente la limite du fond géochimique fixée à 2.

IV.2. Enrichissement des ET dans les sédiments du bassin versant du Milo

Tableau 20 : Synthèse des FE calculés pour les métaux des sédiments du BV du Milo en fonction des 3 trois normalisant utilisés (Al, Sc et Ti)

FE BV Milo	Al		Sc		Ti	
	2 < FE < 5	5 < FE < 20	2 < FE < 5	5 < FE < 20	2 < FE < 5	5 < FE < 20
Eléments Traces	V, Co, Cu, Y, Nb, Mo, Ba, Ta, W, Pb, Th et U	As, Zr, Sb et Hf	Cr, Y, Nb, Sb, Th et U	As, Zr et Hf	Cr, As, Sb, Th, et U	Zr et Hf
Stations	3D, 8G, 10D, 10G, 14D, 16D, 17D, 18G, 19D, 19G, 22G, 24D	14D, 16D	8G, 9D, 10D, 14D, 16D, 17D, 18G, 19G, 22G, 23D 24D, 24G	16D	8G, 14D, 15G, 16D, 18G, 24D	-

Les FE calculés pour le bassin versant du Milo montrent des valeurs inférieures à la limite du seuil du fond géochimique pour de nombreux éléments non enrichis (figures 53 à 56). Les résultats des FE des éléments traces avec un enrichissement modéré ($2 < FE < 5$) et plus, sont synthétisés dans le tableau 20 selon le type de normalisant et les stations concernées. Les plus faibles valeurs des FE sont observées pour Be, Sr, Cd, In, Cs et Bi. Par contre, les fortes valeurs de Zr et Hf dans les sédiments de fond de la rivière Milo sont d'origine naturelle. Ces deux éléments sont principalement issus du substrat géologique et des sols latéritiques formés par des processus d'altération chimique d'une part, et d'autre part, par le fait que ces ET sont des minéraux lourds dérivés du zircon. Ce sont les principaux minéraux résistants aux intempéries qui s'accumulent dans les sols latéritiques (Horbe et Da Costa, 1999 ; Vital et Stattegger, 2000 ; Silva *et al.*, 2016). Les concentrations de Zr et Hf sont naturellement élevées dans tous les types de profils d'altération des sols latéritiques (Horbe et Da Costa, 1999), les bauxites rouges (Esmaily *et al.*, 2009) ou encore les kaolins (Baïoumy et Gilg, 2011) qui sont progressivement enrichis en éléments moins mobiles (Nb, Th, Zr, Mo, Ga et Cr). Seules les stations 14D et 16D présentent des enrichissements significatifs à modérés en As et Sb selon le normalisant Al, Sc ou Ti respectivement (tableau 20).

V. LABILITE DES ELEMENTS TRACES

Dans la partie précédente nous nous sommes attaché à mesurer la teneur totale en éléments traces dans les sédiments de fond du bassin versant du Milo et aux stations amont et aval de la ville de Kankan. Ces informations nous ont permis de comprendre que le degré de contamination est très faible ou presque nul. Ceci dit, elles ne nous permettent pas d'avoir une idée sur la disponibilité ou la labilité de ces éléments dans les sédiments. En effet ces phases labiles, appelées aussi phases non résiduelles sont susceptibles de passer et de s'accumuler dans les organismes aquatiques, pouvant ainsi devenir toxiques pour ces organismes. Pour extraire ces phases labiles dans les sédiments de fond, une extraction simple à l'EDTA a été utilisée à cause de son rôle chélatant et surtout à sa capacité d'extraire la plus grande fraction possible des éléments présents dans les phases non associées aux fractions résiduelles comme les minéraux silicatés et les métaux complexés à des ligands organiques dans un échantillon. Cette méthode s'est révélée robuste dans l'estimation des ET dans les sédiments marins et fluviaux (Abi Ghanem, 2008 ; Nazih *et al.*, 2009 ; Leleyter *et al.*, 2012 ; Assaker, 2016). La différence entre la concentration totale en éléments traces et la part extractible dans les sédiments de fond nous permet d'estimer la part résiduelle ou non-labile. La figure 57 montre la distribution des métaux entre la phase extractible et la phase résiduelle (non extractible) des métaux dans les sédiments de fond du bassin du Milo. Les différents ET mesurés présentent une extractibilité faible (< 20%).

Sur l'ensemble du bassin du Milo, 90% des éléments traces mesurés ne présentent pas de contamination et seulement 10%, une contamination modérée. Ces fractions extractibles sont plus importantes pendant la saison des pluies (érosion mécanique) entre juillet et octobre par rapport au reste de l'année. Cette part labile généralement faible pour Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb témoigne de la très faible contamination anthropique des sédiments du Milo pour ces ET. Par contre, l'enrichissement significatif observé pour Zr et de Hf est plutôt d'origine lithique car comme on peut le voir sur la figure 58 la part non résiduelle est très faible. Ces éléments sont donc associés essentiellement aux fractions résiduelles et ils sont donc bien d'origine lithogénique naturelle.

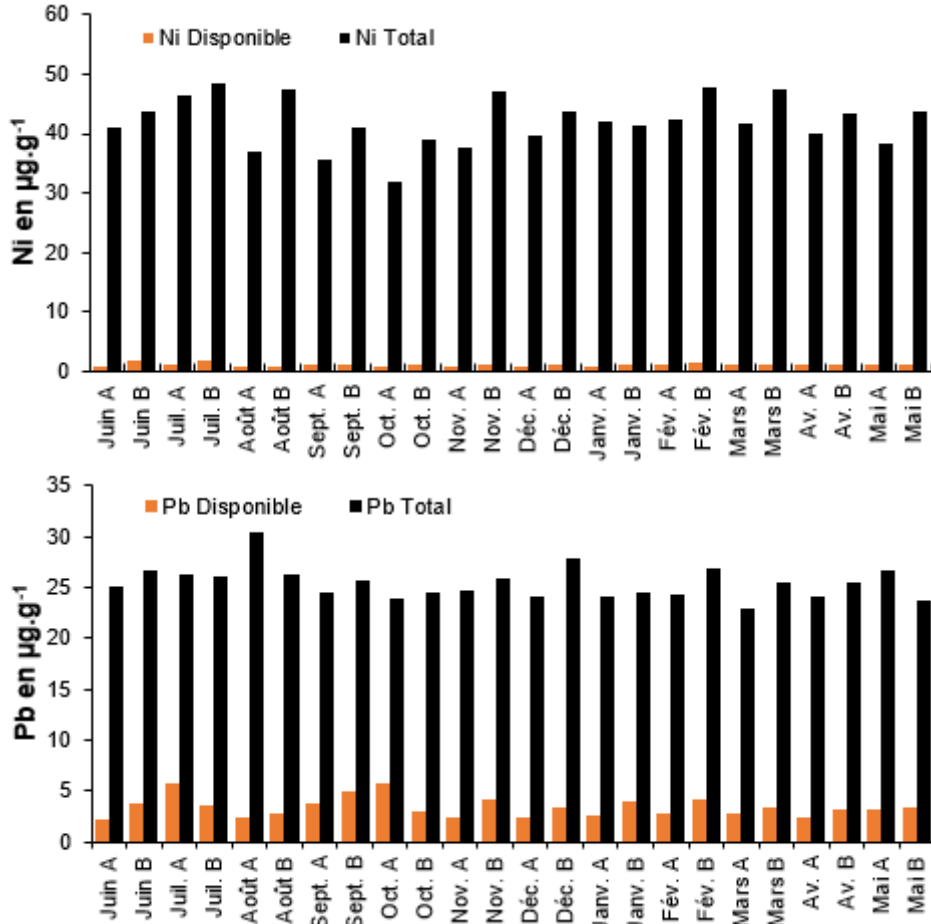
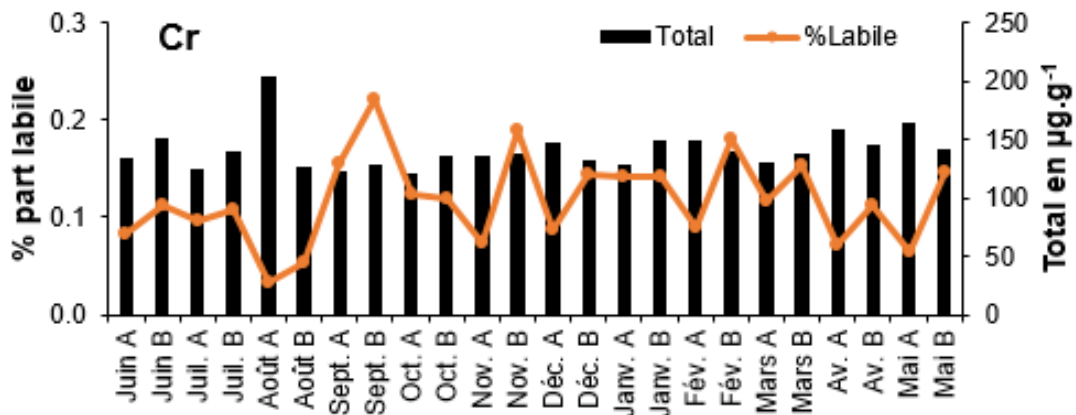
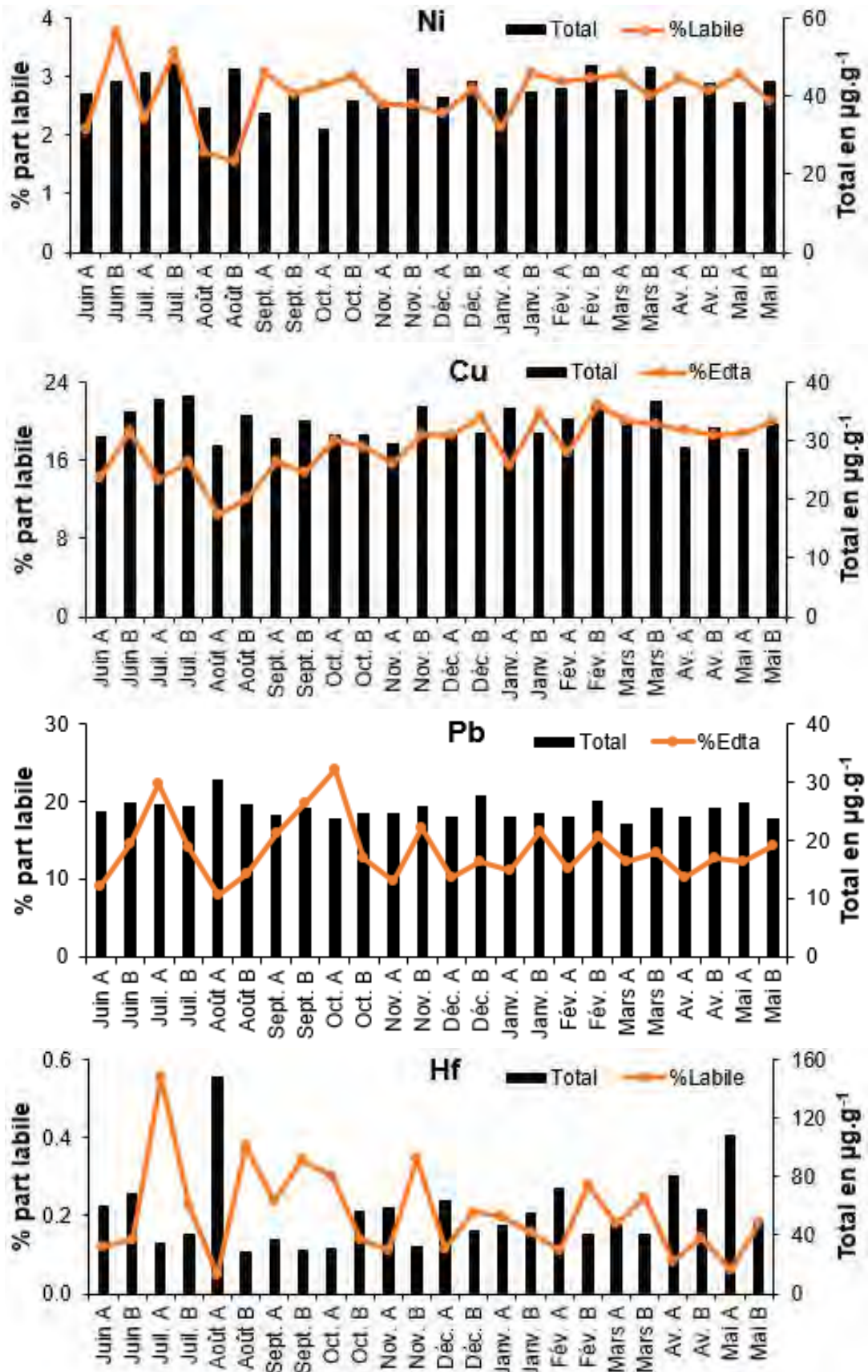


Figure 57 : Distribution des phases extractible et résiduelle des ET dans les sédiments de fond du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de Kankan





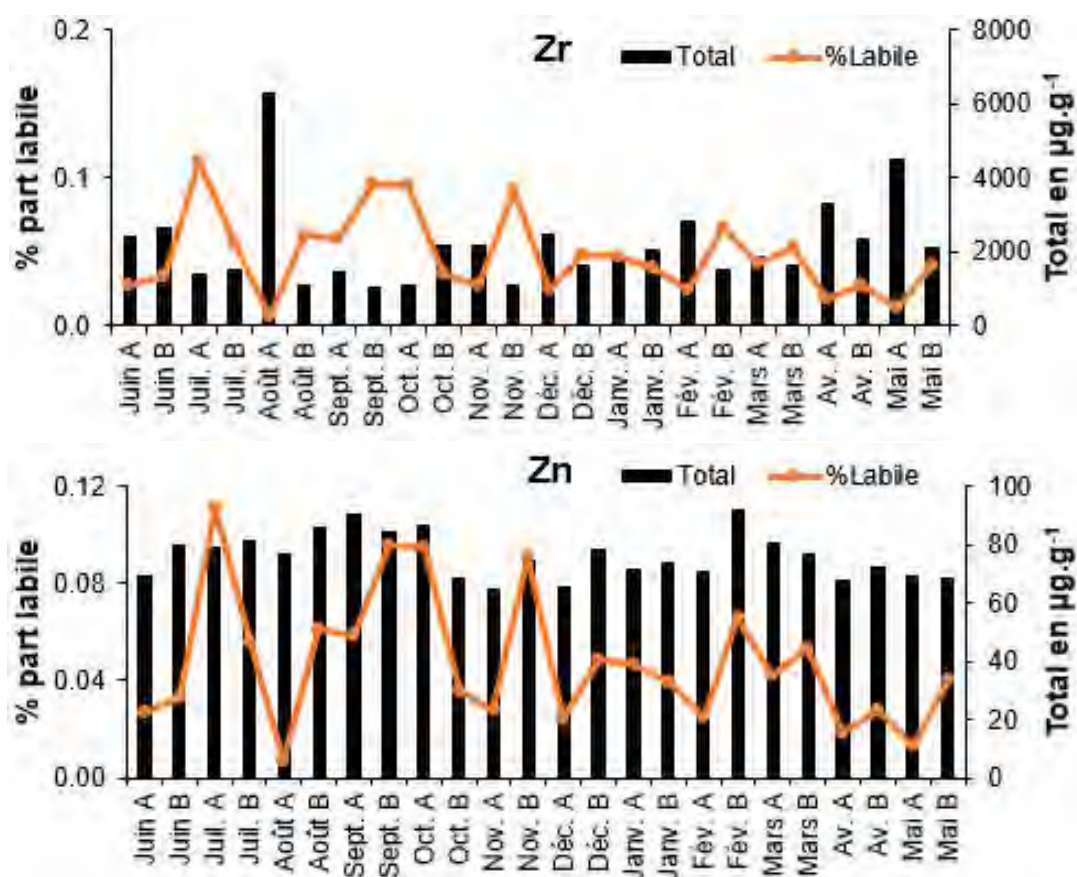


Figure 58 : Distribution des phases résiduelle et du % extractible des ET dans les sédiments de fond du Milo aux stations amont (A) et aval (B) de Kankan

Dans le Milo, les faibles apports de certains ET comme Cu, Zn, Pb et As d'origine anthropique viennent se fixer sur les sédiments dans les fractions non-résiduelles (lessivable à l'eau, échangeables sur les argiles et limons fins, fractions réductibles comme les oxydes de Fe et d'Al ; des fractions oxydables comme les matières organiques). Une partie de ces différentes fractions est extractible à l'EDTA (Leleyter *et al.*, 1999 ; Gaiero *et al.*, 2003 ; Assaker, 2016) et donne une bonne idée globale de l'importance des phases non-résiduelles dans les sédiments comme l'ont montré Gaiero *et al.*, (2003) sur les sédiments des fleuves de Patagonie en Argentine et Assaker (2016) dans les sédiments de fond du fleuve Ibrahim au Liban. Cependant pour connaître le degré d'extractibilité de ces ET, nous suggérons dans les prochaines études de prévoir une extraction chimique séquentielle comme celle développée par Leleyter *et al.*, (1999) afin de pouvoir connaître la distribution des ET non-résiduels au sein de ces différentes fractions chimiques et minéralogiques.

Les pourcentages de la part extractible montrent une corrélation positive avec les facteurs d'enrichissements pour Be, Co, Ni, Zn, Sb, et Mn dont l'origine anthropique est relativement faible et une corrélation avec une pente négative pour le Zr et Hf plutôt d'origine naturelle (figure 59). Plus le pourcentage de fractions labiles des éléments traces augmente, plus le facteur d'enrichissement est important.

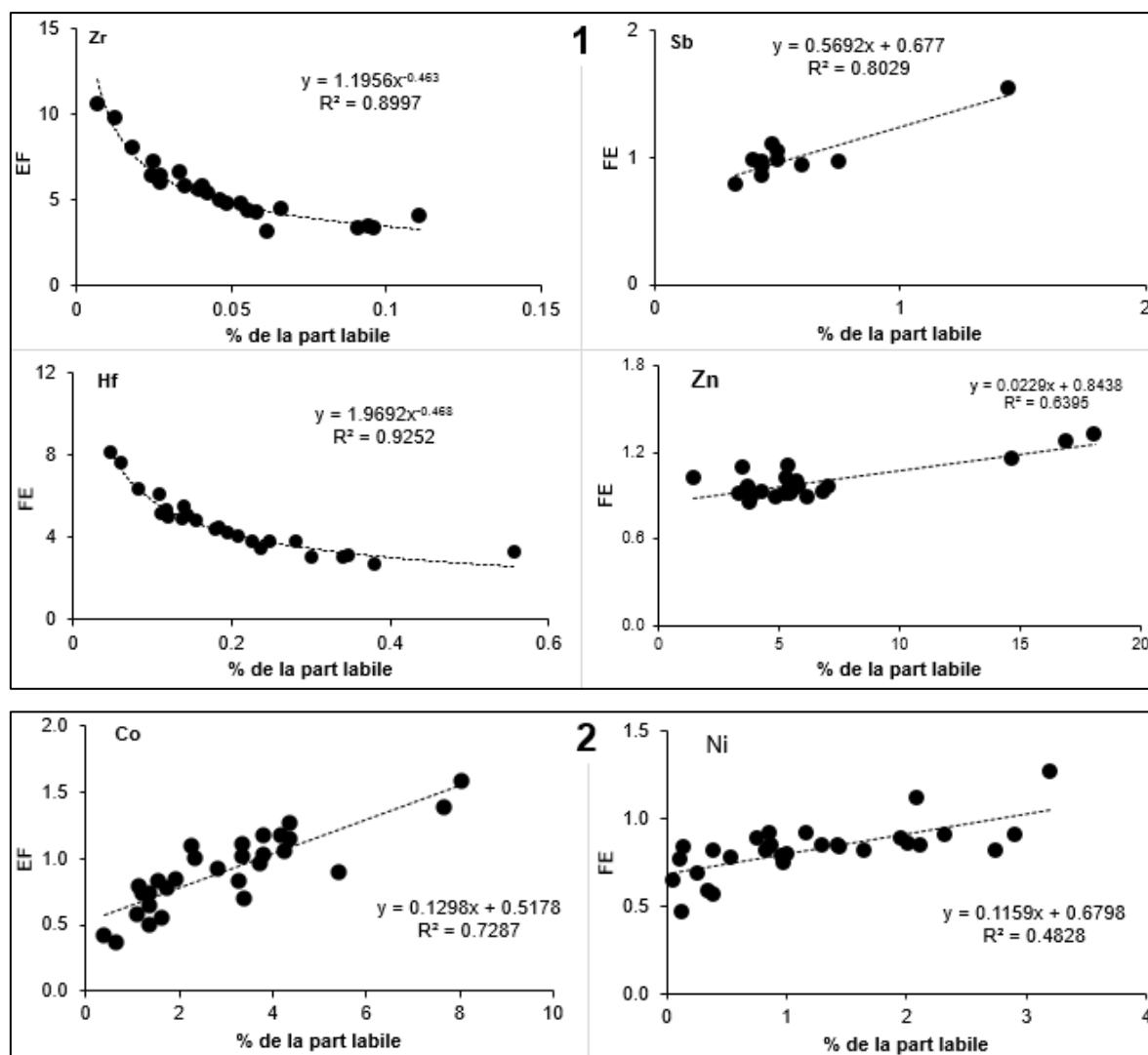


Figure 59 : Relation entre le pourcentage de la part extractible et le facteur d'enrichissement (FE) calculés dans les sédiments des stations amont et aval (1) de Kankan et dans celles du bassin du Milo (2) ; exemples de Zr et Hf (à gauche) d'origine naturelle et Sb et Zn (à droite) d'origine anthropique

VI. CONCLUSION

La texture des sédiments de fond du bassin du Milo est essentiellement sableuse en août et septembre ; elle évolue vers une texture argilo-limoneuse en saison sèche.

La composition chimique en éléments majeurs a mis en évidence une variation très significative allant d'un pôle Si (>75%) vers un pôle Al (<20%), avec des teneurs en Fe (<10%) qui varient moins ; reflétant parfaitement la lithologie et la couverture pédologique du bassin versant du Milo.

La concentration des REE dans les sédiments de fond varie de la même manière avec un fractionnement entre les terres rares légères et lourdes. A l'échelle du bassin versant, les valeurs maximales des REE ont été observées sur le Wassa à Fabala. Le maximum concerne Ce ($302,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et le minimum Tm ($0,396 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Au niveau des stations amont et aval de la ville de Kankan, la valeur maximale est observée en août au niveau de la station aval (Ce = $195,7 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) et la valeur minimale en septembre à l'aval (Tm = $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

A l'image des REE, les ET présentent des profils de distribution analogues. En moyenne l'élément trace le moins abondant est l'In ($0,07 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), alors que Ba et Zr présentent les

concentrations les plus élevés 1049 et 3526 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement. La concentration des ET varie très peu au cours du cycle hydrologique.

En revanche, cette concentration est légèrement plus élevée en aval par rapport à l'amont pour Co, Ni, Cu, Zn, Pb probablement à cause des rejets directs (ville de Kankan) ou indirects (retombées atmosphériques de ET) et/ou de l'érosion entre l'amont et l'aval de Kankan. Par contre, Cr, Sr, Y, Zr, Ba, Hf et Th varient en sens inverse : c'est la sédimentation entre l'amont et l'aval de la ville de Kankan.

Al, Sc et Ti se sont révélés être les éléments les plus appropriés pour le calcul du facteur d'enrichissement car ils sont peu ou pas impactés par les activités anthropiques. En fixant le seuil d'enrichissement à 2, les FE observés diffèrent selon le normalisant utilisé. Les valeurs obtenues avec l'aluminium sont plus élevées que celles obtenues à partir du scandium. Le titane est le plus résiduelle de tous.

La normalisation des REE montre des profils de distribution presque identiques pour toutes les stations. La linéarité des profils suppose que les REE des sédiments du Milo se trouvent dans les mêmes proportions les uns par rapport aux autres ainsi que dans les matériaux de référence que sont le PAAS et l'UCC. Une anomalie positive en Ce et Eu a été observée. Le fractionnement est quasiment identique sur l'ensemble du bassin. Le rapport $(\text{La}/\text{Yb})_N$ varie de 0,3 à 1,6 avec une moyenne de 1,1. Ce résultat sur les REE met en évidence la représentativité des sédiments des cours d'eau par rapport à la nature du substratum géologique, à la nature des sols latéritiques et à l'état environnemental des horizons de surface des sols, par qui, transitent ou sont accumulés bon nombre de contaminants. Il donne également du crédit au choix des sédiments de fond pour évaluer l'état environnemental à une échelle régionale car l'action des paramètres physico-chimiques et des activités anthropiques sur ce fractionnement des REE dans les sédiments du Milo n'est pas assez significative pour être perceptible.

La distribution des ET entre la phase extractible et la phase résiduelle (non extractible à l'EDTA) dans les sédiments de fond du bassin du Milo montrent que les ET sont très peu labiles (phases non-résiduelles < 20%). Sur l'ensemble du bassin du Milo, 90% des éléments traces mesurés ne présentent pas de contamination, et seulement pour 10% une contamination modérée. Ces fractions extractibles sont plus importantes pendant la saison des pluies (érosion mécanique) entre juillet et octobre. Cette part labile généralement faible pour les ET les plus toxiques (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb) témoigne de la très faible contamination anthropique du Milo. Par contre, l'enrichissement significatif observé pour Zr et Hf est plutôt d'origine lithique, comme en témoigne la très faible proportion de phases non-résiduelles pour ces éléments.

CHAPITRE IV

PHYSICOCHIMIE DES EAUX DU MILO : EN AMONT ET EN AVAL DE LA VILLE DE KANKAN

Depuis les conférences de Stockholm (1972), de Dublin et le Sommet de la Terre à Rio (1992) et de Johannesburg (2002) sur l'environnement, les recherches sur les variations climatiques et leurs impacts sur les ressources en eaux, la qualité des apports atmosphériques et l'impact des changements globaux sur l'environnement sont actuellement au centre des débats scientifiques (Suchel 1987 ; Lacaux *et al.*, 1992 b ; Freydl *et al.*, 2002 ; Sigha *et al.*, 2003 ; Laouali *et al.*, 2012 ; Agnan 2013).

Dans le domaine savanicole tropical soudanien d'Afrique de l'Ouest, de l'Est et celui du domaine forestier tropical humide d'Afrique centrale, la plupart des études hydro-chimiques se sont surtout intéressées aux processus d'érosion et de sédimentation et aux flux de matières particulaires et dissoutes dans les eaux de drainage des grands bassins fluviaux (Mangin *et al.*, 1966 ; Lenoir, 1972 ; Monnet, 1972 ; Brunet-Moret *et al.*, 1986 ; Nkounkou et Probst, 1987 ; Probst, 1992 ; Orange, 1995 ; Bamba *et al.*, 1996 ; Orange *et al.*, 1996 ; Boeglin *et al.*, 1997 ; 1998 ; Picouet, 1999 ; Mahé *et al.*, 2002 ; Droux *et al.*, 2003 ; Mahé *et al.*, 2003 ; Bamba *et al.*, 2004 ; Tardy *et al.*, 2004 ; Sighomnou, 2004 ; Bustillo, 2005 ; Lienou *et al.*, 2005 ; Mahé *et al.*, 2005 ; Ouafu Mendo, 2006 ; Sigha Nkamdjou *et al.*, 2005 ; Li *et al.*, 2007 ; Nkoue Ndondo, 2008 ; Decroix *et al.*, 2009 ; Agbri *et al.*, 2010 ; Tavares, 2010).

A Kankan, l'eau est une préoccupation associée aux diverses activités quotidiennes de la vie. Elle est utilisée quasiment à chaque instant pour les besoins de boisson, de nourriture, de cuisine, de vaisselle, de nettoyage, de lavage, L'utilisation de l'eau est suivie d'une production d'eaux usées dont le traitement avant rejet dans la nature est préconisé pour éviter la pollution des sols, des eaux de surface et des eaux souterraines. Cependant, cela est loin d'être résolu à Kankan car l'assainissement s'effectue au moyen de latrines ou de fosses septiques reliées à des puits perdus. Bien que la ville dispose d'un réseau d'adduction d'eau potable, un réseau de caniveaux à ciel ouvert uniquement pour le centre-ville permet l'évacuation partielle des eaux usées et pluviales vers la rivière en saison pluvieuse. Dans les quartiers périphériques de la ville sans réseaux, les eaux usées restent stagnantes, s'infiltrent dans le sol, s'évaporent ou rejoignent directement la rivière par ruissellement et lessivage pendant la saison des pluies. Les rejets directs concernent uniquement l'abattoir de la ville, les savons et autres détergents qui sont utilisés directement dans le cours d'eau pour les usages domestiques de la population et dans un futur proche concernera l'usine de jus de fruit en cours de réhabilitation. A ceux-là, s'ajoute un autre phénomène rapporté par Dante (1994) et Fofana (2012) qui rapportent l'utilisation de produits toxiques solubles par certains pêcheurs artisanaux, afin de faciliter la capture des poissons.

La dynamique physico-chimique d'un système dépend à la fois des conditions atmosphériques et de la cinétique de réponse du système considéré. Dans ce chapitre, dans un premier temps la variabilité temporelle de la composition chimique en éléments majeurs et traces des eaux en amont et en aval de la ville de Kankan sera analysée. Les

relations entre les différents éléments seront établies en vue de déduire les exportations des matières en solution qui permettront d'établir les bilans d'érosion. Dans un second temps, les données hydro-chimiques seront utilisées pour procéder à l'étude de la dynamique du fonctionnement hydrologique du bassin versant en quantifiant :

- la contribution des apports atmosphériques à la chimie du cours d'eau ;
- l'origine des différents éléments ou d'éventuelles traces de pollution anthropogénique dans les précipitations ;
- et enfin estimer la part du ruissellement superficiel dans le débit du Milo.

Pour réaliser une telle étude, il était nécessaire d'acquérir la composition chimique des eaux de pluie échantillonnées à Kankan, et celle des eaux du Milo en période de crues et de basses eaux (étiages) au cours de la période (2014 – 2015).

I. COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DU BASSIN

Dans le bassin du Milo, il est important de signaler qu'il n'existe aucune donnée antérieure sur les concentrations en éléments traces qu'il s'agisse des eaux de pluie ou de celles du cours d'eau.

I.1. Contrôle de la validité des analyses chimique des eaux

Il n'existe pas de recette absolue pour la vérification des résultats analytiques. La méthode la plus satisfaisante est celle qui consiste à établir la balance ionique des solutions analysées, à partir des concentrations exprimées en milliéquivalents par litre (meq.L⁻¹). Cette balance doit théoriquement être nulle si la somme des cations est équivalente à la somme des anions présents et analysés dans la solution. Cette démarche de validation est un préalable indispensable à une présentation fiable des résultats d'analyse et à leur interprétation.

La balance ionique est donc l'expression d'une différence entre les charges positives (cations) et les charges négatives (anions) présentes dans l'échantillon d'eau analysé.

Le principe de la méthode est basé sur le contrôle des anions et des cations. En théorie, et pour un pH voisin de 7, la somme des concentrations en anions exprimée en meq.L⁻¹ doit correspondre exactement à la somme des concentrations en cations exprimée de la même manière. En pratique, il existe néanmoins un écart entre ces deux sommes et jusqu'à présent, l'origine de ce déséquilibre reste complexe à déterminer. Différentes causes peuvent être impliquées :

- erreur sur le dosage de l'alcalinité (pour les eaux non ou mal tamponnées) ;
- limite de détection de certains ions (sulfates) ;
- omission d'anions inorganiques dans les eaux diluées (Meybeck, 1984) ;
- présence d'anions organiques non analysés dans les eaux riches en matières organiques dissoutes (Galloway *et al.*, 1982), bien que Freyrier (1997) ait montré que la prise en compte de ces anions ne suffit pas toujours pour obtenir les balances de charges équilibrées.

La précision de la balance ionique (Δ en %) se calcule selon la formule ci-dessous :

$$\Delta(\%) = \frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} \times 200 \dots\dots\dots \text{Equation 13}$$

Avec :

$\Delta(\%)$ = erreur relative sur la balance ionique exprimée en pourcentage ;

$\sum \text{cations}$ = somme des cations en meq.L⁻¹

Σ anions = somme des anions en meq.L⁻¹

L'erreur admise pour des eaux de faibles concentrations comme celle du Niger doit être inférieure à 10% (Orange, 1992 ; Gourcy, 1994 ; Picouet, 1999).

La charge en solution des eaux fluviales produite à l'exutoire d'un bassin versant ne correspond qu'en partie à l'altération chimique des roches du bassin versant (Picouet 1999). De plus, d'autres sources de matériaux peuvent contribuer à une part non négligeable des éléments en solution. C'est le cas des apports atmosphériques, surtout dans le cas des rivières faiblement minéralisées à substratum silicaté (Meybeck, 1984). La contribution des apports atmosphériques sur la composition des eaux de surface est bien connue (Douglas, 1968 ; Mathieu, 1976 ; Meybeck, 1983 ; Orange 1990 ; Picouet 1999 ; Probst *et al.*, 1990, 1992 et 1995) et se présente sous deux formes. D'une part, ils peuvent être dissous dans les eaux de pluies et on parlera alors de dépôts humides. D'autre part, ils peuvent être sous forme particulaire dans l'atmosphère, on parlera alors de dépôts secs. Seuls les dépôts humides sous forme de précipitation nous intéressent ici. Le nettoyage de l'atmosphère, qui s'effectue selon les modes connus sous les noms de "*rain out*" et "*wash out*", conduit à des précipitations atmosphériques qui ne sont pas chimiquement pures. Les compositions chimiques des pluies vont être très variables suivant la distance à l'océan et la diversité des sources de gaz et de particules présentes dans l'atmosphère : source terrigène due à l'érosion du bassin versant, émission d'aérosols par la végétation et rejets anthropiques émis dans l'atmosphère (Meybeck, 1983 ; Berner et Berner, 1987 ; Appelo et Postma, 1993 ; Freydier, 1997 ; Picouet, 1999).

La charge en éléments majeurs dissous d'un cours d'eau dépend donc des caractéristiques lithologiques du bassin versant qu'il draine, des activités anthropiques qui s'y déroulent, mais également de la proximité à l'océan (Meybeck, 1986). Pour évaluer la prédominance de chacune de ces différentes sources sur les eaux du Milo, les éléments majeurs suivants ont été considérés pour cette étude : Si, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, F⁻, Br⁻ et HCO₃⁻. Ces éléments représentent généralement près de 99% de la matière minérale dissoute (Livingstone, 1963 ; Meybeck, 1979). Certains parmi eux (Cl⁻ et Na⁺) sont très sensibles aux apports d'origine océanique et aux actions agricoles (Haubert, 1975), tandis que d'autres (Ca²⁺ et Mg²⁺) sont généralement contrôlés par l'érosion éolienne des sols et des roches affleurantes au sein du bassin versant (Meybeck, 1986 ; Négrel *et al.*, 1993 ; Négrel et Deschanps, 1996).

En outre, des éléments comme SO₄⁻, Cl⁻ et HCO₃⁻ jouent un rôle primordial dans la complexation de certains éléments traces dissous (Sigg *et al.*, 2006 ; N'Guessan, 2008).

En plus de ces éléments majeurs, le pH et le COD qui sont également influencés par les caractéristiques naturelles des bassins versants ont été pris en compte, de même que les activités anthropiques. Leur influence sur le comportement des ET dans les systèmes aquatiques est souvent significative.

I.2. Composition chimique des eaux de pluie à Kankan

Un total de 14 échantillons a été collecté d'avril à septembre 2015, ce qui représente environ 48 % des pluies totales (660,33 mm sur 1380,54 mm). Les dernières pluies du mois d'octobre n'ont pas pu être échantillonnées.

Au-delà des facteurs morphologiques, lithologiques et biogéographiques, les conditions climatiques jouent un rôle déterminant dans le comportement hydrologique des cours d'eau. Les précipitations constituent l'un des facteurs essentiel intervenant sur l'abondance fluviale, du régime hydrologique et des crues. Elles peuvent aussi contribuer de manière significative pour certains éléments aux transports fluviaux d'éléments en solution.

Avant de présenter les résultats des analyses chimiques, il faut souligner la difficulté d'appréhender la qualité chimique d'une eau de pluie ; elle résulte de son caractère d'eau très peu minéralisée et est souvent peu tamponnée (Bourrié, 1978). En effet, 25% des retombées annuelles de poussières atmosphériques se produisent pendant la saison des

pluies. Les averses vont ainsi modifier la chimie des précipitations humides par simple effet de "Self-cleaning" en dissolvant une part non négligeable des constituants des poussières (Lewis, 1981 ; Stallard & Edmond, 1981 ; Orange, 1990). Les poussières atmosphériques interfèrent également sur le pH des eaux de pluie en les rendant plus basiques (Gorham, 1955 ; Mathieu & Monnet, 1971 ; Loye-Pilot *et al.*, 1986 ; Lacaux *et al.*, 1987). Les précipitations de Kankan ne sont pas considérées comme des pluies acides (figure 60), le pH laboratoire moyen est proche de 6,2 avec une fourchette de variation allant de 5,7 en juillet et août (milieu de la saison des pluies) et 7,7 en avril (début de la saison). A Bamako, la série de mesures réalisée en 1993 par Gourcy (1994), présente des résultats similaires.

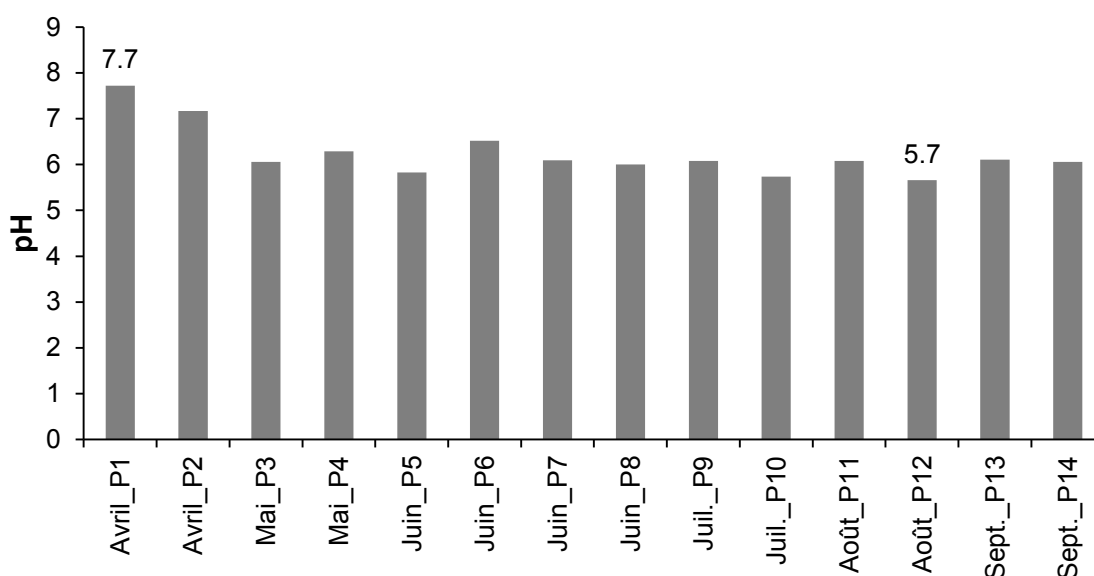


Figure 60 : Variation temporelle du pH dans les eaux de pluie en 2015 à Kankan pour chacun des évènements pluviométriques (P1 à P14)

En isolant les premiers évènements de pluies (figure 61) qui présentent des concentrations très élevées, l'alcalinité (capacité de neutralisation des acides ou pouvoir tampon) des eaux de pluie en 2015 à Kankan varie de 92 à 407 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ et présente une bonne relation avec le pH ($r^2 = 0,98$). Cette relation a déjà été remarqué par d'autres auteurs (Gorham *et al.*, 1984 ; Meybeck, 1986).

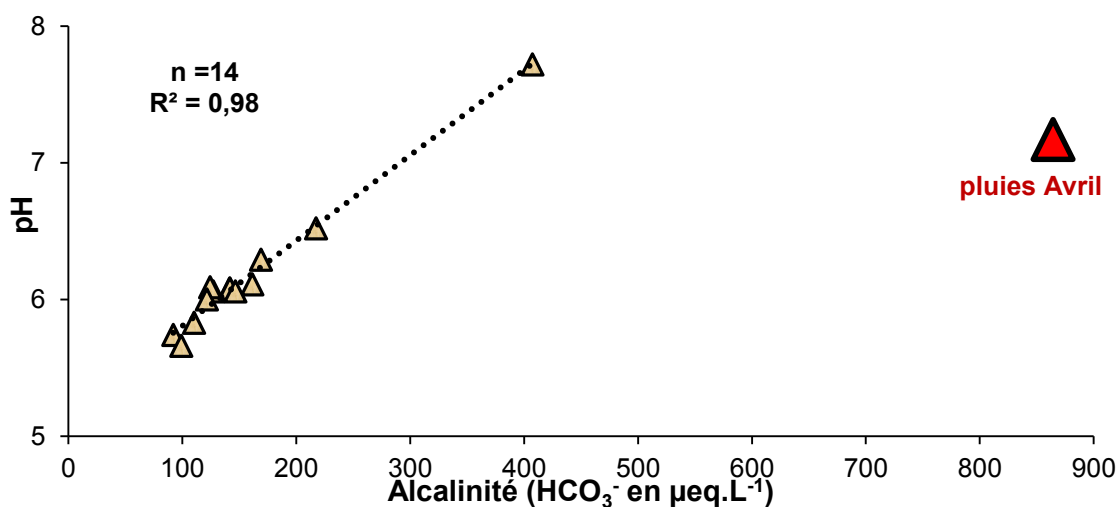


Figure 61 : Relation entre le pH et l'alcalinité dans les eaux de pluie à Kankan pour chacun des évènements pluvieux de l'année 2015

La balance ionique dépasse 15% lors des prélèvements du 20 avril, 31 mai et 16 juin. Cet important déficit cationique est dû aux processus "wash out" ou encore appelé "self

cleaning" qui correspond au "nettoyage" de l'air de l'atmosphère par piégeage des particules de poussières, d'aérosols pendant les précipitations. Ce processus explique les taux extrêmement élevés de bicarbonate en début de saison des pluies et notamment comme c'est le cas en avril et mai. Généralement quand l'ion calcium ne suit pas cette tendance, les balances ioniques ne sont pas bien équilibrées comme témoignent les précipitations P2, P4 et P5 respectivement (figure 62).

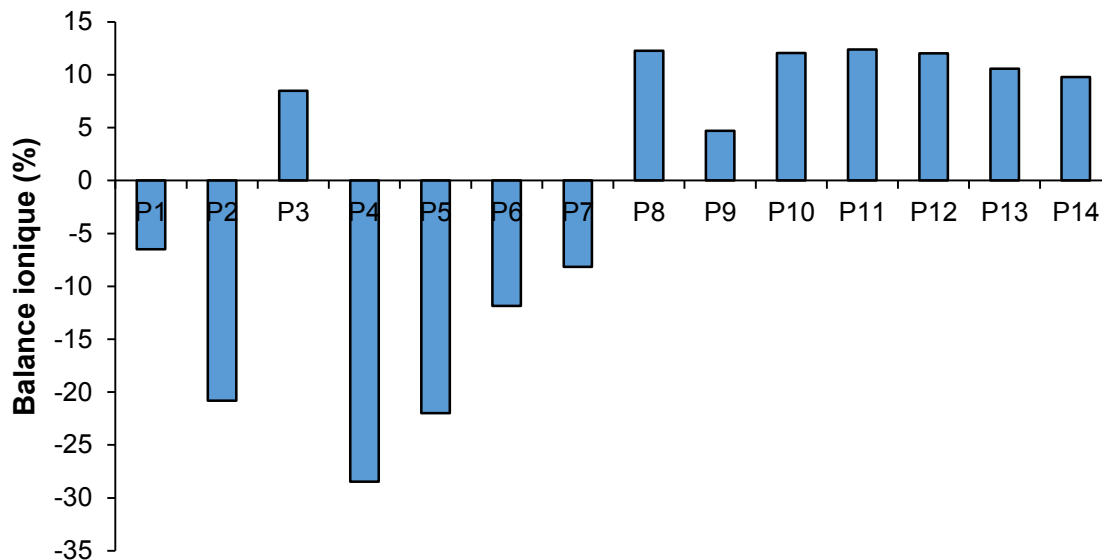


Figure 62 : Représentation des balances ioniques calculées pour les eaux de pluie à Kankan en 2015. P1 à P14 : évènements pluvieux échantillonnés au cours de l'année

I.2.1. Les éléments majeurs

Une douzaine d'éléments chimiques majeurs ont été analysés dans les eaux de pluie de Kankan sur 14 échantillons prélevés entre avril et septembre 2015. La concentration la plus élevée dans les eaux de pluie de Kankan est celle de l'ion bicarbonate, suivi de l'ion calcium dont les concentrations sont équivalentes parfois à la moitié des teneurs en bicarbonate.

Parmi tous les ions, le bicarbonate est de loin l'anion le plus abondant avec des concentrations comprises entre 92 et 865 $\mu\text{eq.L}^{-1}$. Les fortes concentrations sont enregistrées avec les premières pluies, traduisant l'importance du lessivage de l'atmosphère lors des premiers évènements pluvieux (figure 63). Il représente environ 80% du total des anions. Il est suivi de l'ion chlorure. Cette dominance, semble être une constante en Afrique l'Ouest (Lacaux *et al.*, 1987 ; Orange, 1990). Le fluorure est l'élément chimique qui présente la concentration la plus faible par rapport aux autres anions dont les valeurs sont comprises entre 1 et 3 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ (tableau 21). La valeur de l'ion nitrite n'a pas été considérée dans les calculs du fait de sa concentration très faible dans les eaux de pluie de la zone d'étude.

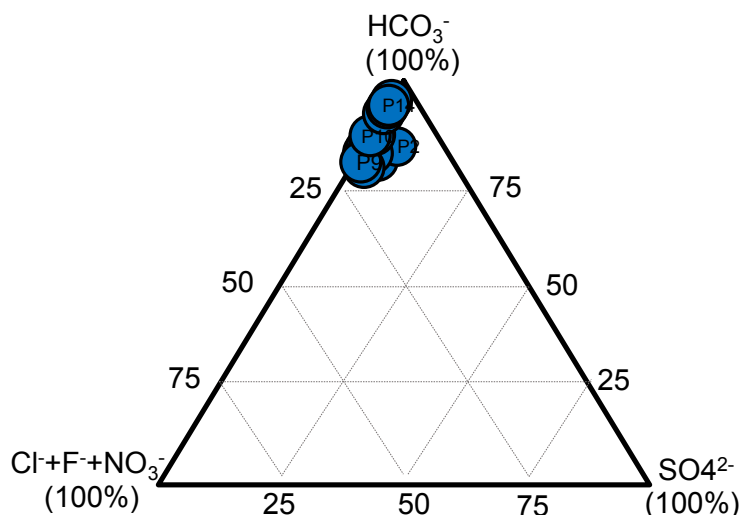


Figure 63 : Diagramme ternaire de la composition en anion des eaux de pluie en 2015 à Kankan

Pour les cations, l'ion calcium est le plus dominant, ses concentrations évoluent de 67 à 481 $\mu\text{eq.L}^{-1}$. Cela explique l'importance de la source terrigène. Il est suivi de l'ion sodium qui est plus abondant par rapport au chlorure dit conservatif. L'ion chlorure (Cl^-) n'intervient pas dans les cycles biogéochimiques et une fois en solution, peu de réactions permettent de l'extraire. Le potassium est le cation le moins abondant (figure 64).

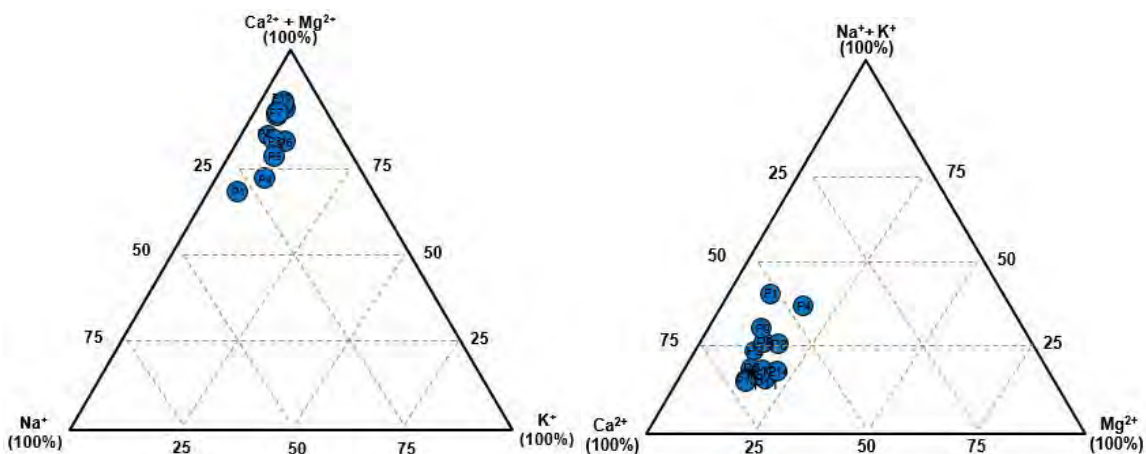


Figure 64 : Diagrammes ternaires de la composition des cations des eaux de pluie en 2015 à Kankan

La silice est faiblement représentée parfois absente à l'exception des événements remarquables enregistrés en début de saison pluvieuse. L'ordre d'abondance des différents ions dans ces eaux de pluie est le suivant : $\text{HCO}_3^- \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{NO}_3^- > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_2^-$

Tableau 21 : Composition chimique en anions et cation éléments majeurs (en $\mu\text{eq.L}^{-1}$), en silice (en $\mu\text{mole.L}^{-1}$) et COD (en mg.L^{-1}) dans les eaux de pluie à Kankan en 2015

Eau de pluie	Minimum	Moyenne	Maximum
HCO_3^-	92	209	865
Cl^-	6	19	91
NO_3^-	5	15	34
SO_4^{2-}	1	12	69
NO_2^-	0	1	2
F^-	1	2	3
Ca^{2+}	67	134	481

Na⁺	9	35	137
Mg²⁺	17	33	102
NH₄⁺	0	16	89
K⁺	6	15	43
SiO₂	0	7	35
COD	0	2	5

I.2.1.1. Variabilité temporelle des éléments majeurs dans les eaux de pluie à Kankan en 2015

Les variations temporelles des concentrations en anions et cations majeurs dans la phase dissoute des eaux de pluie montrent que les différents ions présentent des courbes d'évolution semblables (figure 65). Les quatre premiers ions (HCO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} et Mg^{2+}) montrent des profils relativement plats, avec des pics en début de saison (entre avril et mai). Le reste (Na^+ , K^+ , ...), présentent plutôt des courbes d'évolution en dent de scie marquées par de faibles valeurs en fin de saison.

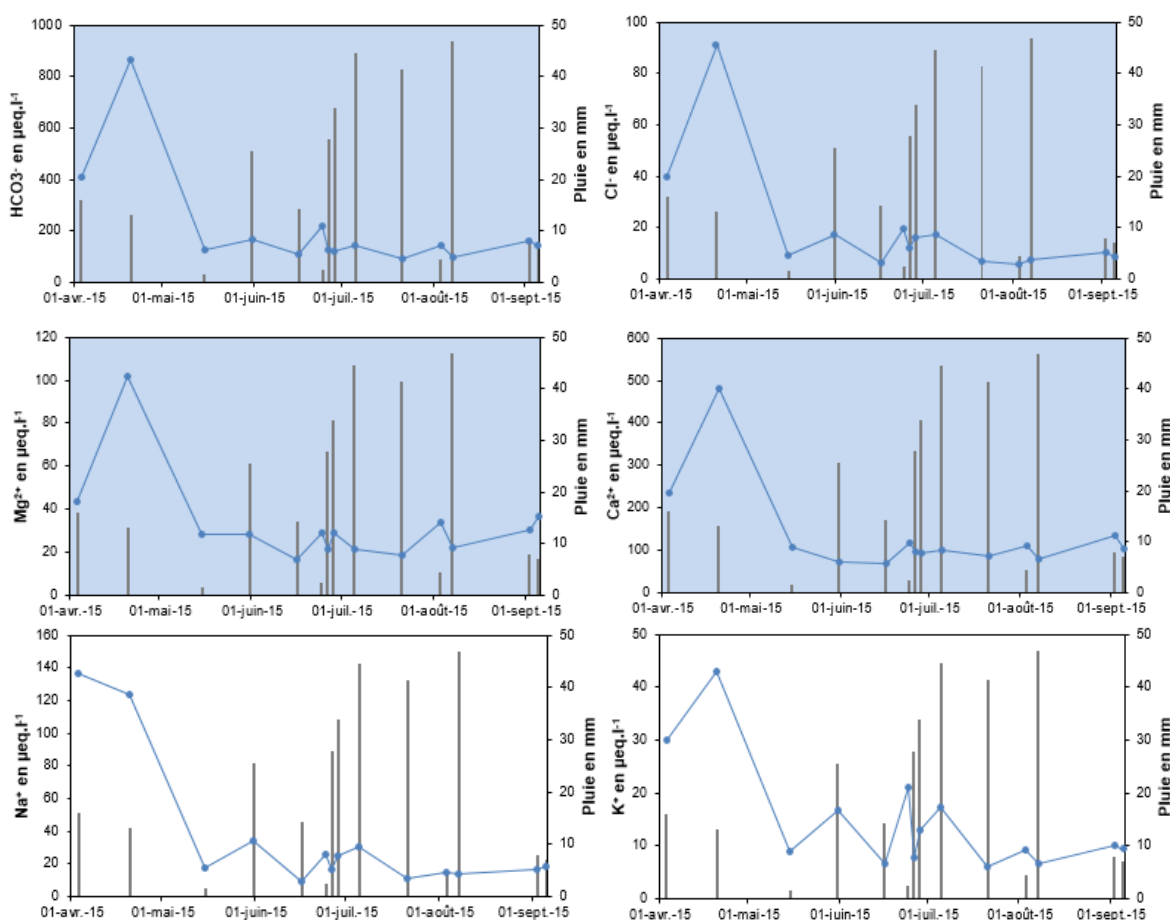


Figure 65 : Variabilité temporelle de l'intensité des pluies (pointillés gris) et des concentrations en cations et anions majeurs (courbes bleues) dans les eaux de pluies à Kankan en 2015

I.2.1.2. Relations entre les différents ions

La matrice de corrélation entre ions majeurs dans les eaux de pluie (Tableau 22) fait apparaître de très bonnes corrélations entre HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ; Cl^- , SO_4^{2-} ; NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} ; SO_4^{2-} , Ca^{2+} avec $R=0,99$ et $0,90 < R > 0,98$ entre Bicarbonate, Nitrite, Ammonium, Potassium, Magnésium mais aussi entre Chlorure, Calcium, Potassium, Magnésium, Nitrite, Ammonium, ...

Tableau 22 : Matrice de corrélation entre les ions majeurs dans les eaux de pluie

	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SiO ₂
HCO ₃ ⁻	1	0,81	0,99	0,98	-0,10	0,99	0,86	0,93	0,93	0,96	0,99	0,87
F ⁻		1	0,82	0,64	0,09	0,87	0,78	0,72	0,83	0,73	0,75	0,88
Cl ⁻			1	0,94	-0,12	0,99	0,86	0,93	0,95	0,94	0,97	0,88
NO ₂ ⁻				1	0,99	0,99	0,98	0,57	0,85	0,88	0,97	0,37
NO ₃ ⁻					1	-0,27	0,37	-0,25	0,13	-0,19	-0,11	-0,20
SO ₄ ²⁻						1	0,81	0,93	0,90	0,98	0,99	0,84
Na ⁺							1	0,74	0,91	0,76	0,84	0,75
NH ₄ ⁺								1	0,92	0,86	0,91	0,73
K ⁺									1	0,86	0,90	0,83
Mg ²⁺										1	0,97	0,84
Ca ²⁺											1	0,81
SiO ₂												1

Ces données viennent confirmer l'hypothèse selon laquelle, il existe une signature chimique caractéristique de la pluie du domaine continental soudano-guinéen d'Afrique de l'Ouest. En effet, les eaux de pluie sont fortement bicarbonatées, calciques, non acide et très minéralisées par rapport à la moyenne mondiale (figure 66).

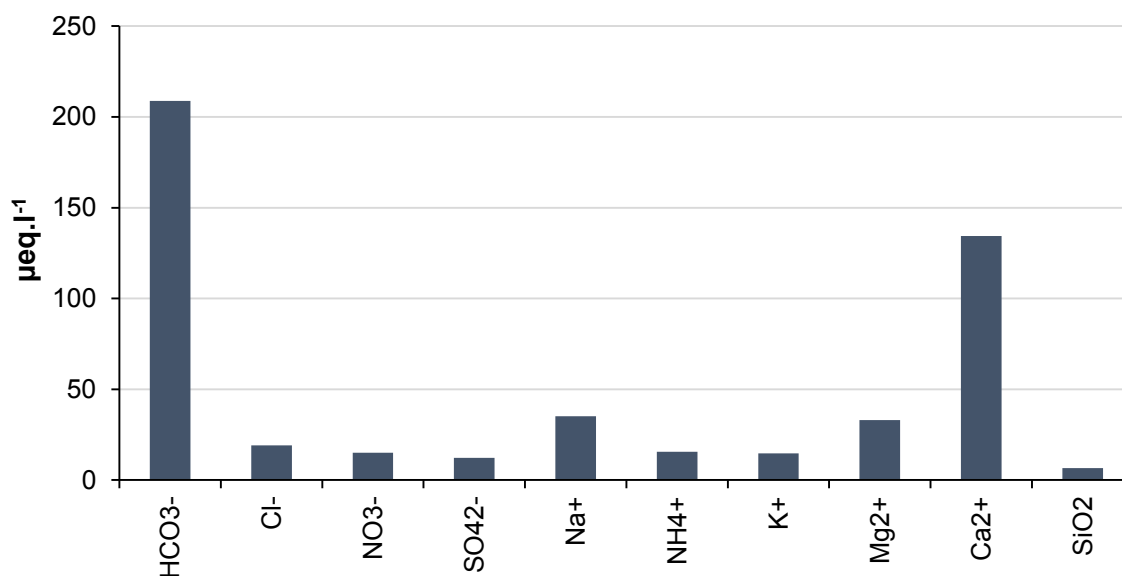


Figure 66 : Faciès géochimique des pluies du bassin du Milo (domaine soudano-guinéen). Les concentrations sont en μeq.L⁻¹, à l'exception de la silice en μmole.L⁻¹

Il va de soi que ces poussières atmosphériques ont également des teneurs raisonnables en bases échangeables (Ca, Mg, Na, K) et contiennent aussi de la matière organique qui apporte les nitrates (Domergue, 1980 ; Tobias et Megie, 1981). Ces caractéristiques suffisent à expliquer les teneurs très élevées en bicarbonate, bases échangeables des pluies d'Afrique de l'Ouest en général et dans notre zone d'étude en particulier. Les poussières atmosphériques interfèrent également sur le pH des eaux de pluie en les rendant plus basiques (Gorham, 1955 ; Mathieu et Monnet, 1971 ; Loye-Pilot *et al.*, 1986 ; Lacaux *et al.*, 1987). L'influence des poussières atmosphériques sur la chimie des pluies explique également que l'évolution de la silice soit corrélée à la fois au bicarbonate, chlorure, fluorure, sulfate, magnésium, potassium, calcium et au sodium, tous composants bien solubles des poussières. Lewis (1981) et Tavares (2010), font des remarques similaires à propos de la qualité chimique des apports atmosphériques respectivement au Venezuela et au Cap-Vert.

Par ailleurs, il est remarquable de constater qu'aucune variable descriptive de la chimie des pluies ne soit corrélée avec l'intensité des précipitations ou le nombre d'événements pluvieux. Orange (1990) a également fait le même constat. Les ions présentant des corrélations assez significatives ($r > 0,70$) sont représentés dans la figure 67.

Compte tenu de la faible teneur en COD dans les précipitations de Kankan en 2015, il faut souligner que l'alcalinité titrée est essentiellement constituée de bicarbonates. Le carbone organique dissous a une origine biogénique forestière (recyclage de la végétation). Une autre origine non négligeable serait anthropique (feux de brousses).

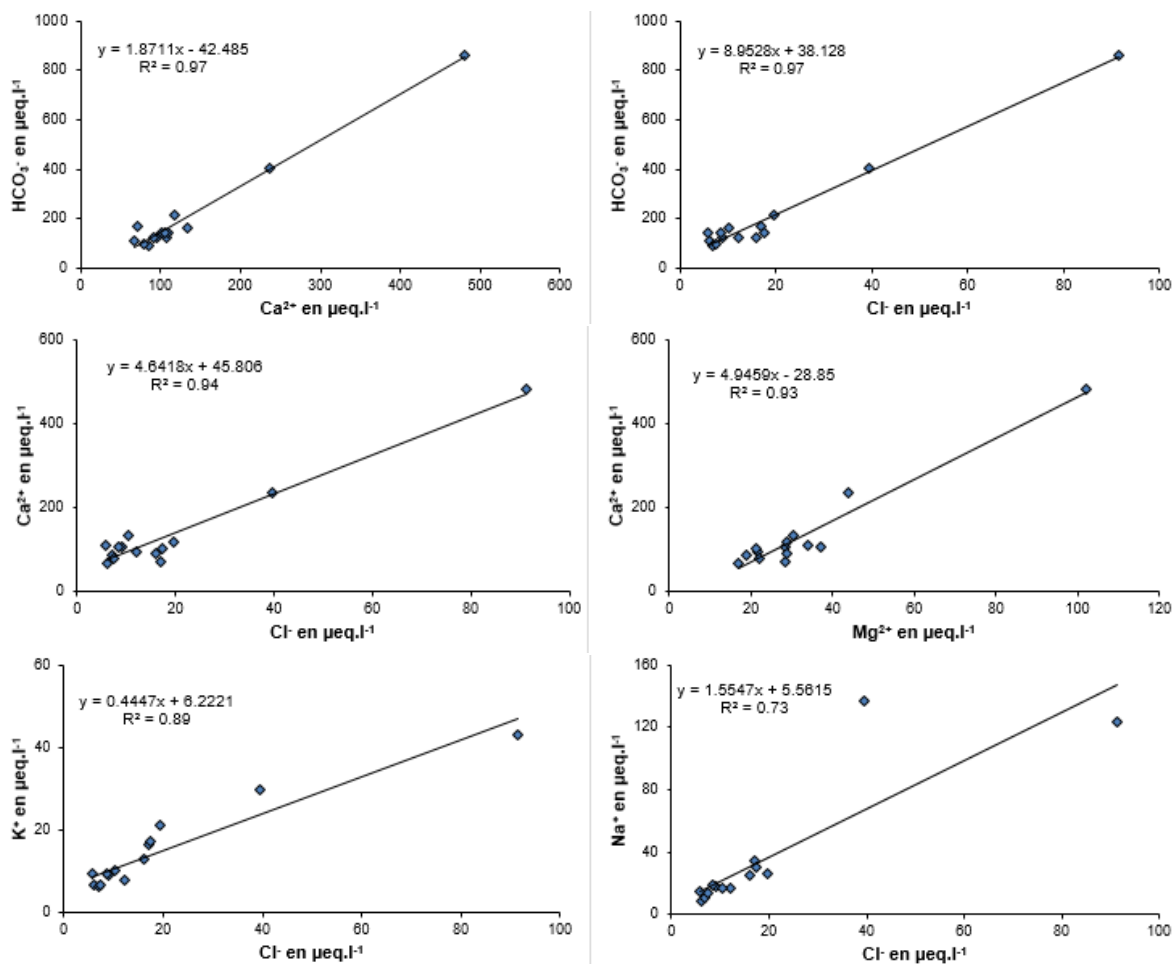


Figure 67 : Relations inter-éléments dans les eaux de pluies de Kankan

1.2.2. Les éléments traces

Le Tableau 23 présente les concentrations moyennes ainsi que certains descripteurs statistiques (médiane, minimum, maximum). Il convient de rappeler ici qu'il n'existe aucune donnée antérieure sur les concentrations en éléments traces dans les eaux du bassin du Milo. Les différences entre médiane et moyenne sont faibles sauf pour Zn et Mn. Les facteurs de variation entre le minimum et le maximum ne dépassent pas 100 à l'exception de B, Zn, Cd, Co, Mo et Er. Pour le reste, ces faibles variations sont à relier avec les lacunes d'échantillonnage au niveau des premières pluies plus concentrées (Orange & Gac, 1990a).

Tableau 23 : Concentrations moyennes en éléments traces des pluies (en $\mu\text{g.L}^{-1}$). Moy. = moyenne ; Méd. = médiane ; Min. = minimum et Max. = maximum

ET	Moy.	Méd.	Min.	Max.	ET	Moy.	Méd.	Min.	Max.
Li	0.126	0.248	0.021	0.996	Sn	0.312	0.504	0.054	2.179
B	0.808	1.367	0.023	8.097	Sb	0.040	0.061	0.017	0.295
Al	4.065	4.538	0.764	9.866	Ba	3.664	5.637	0.909	31.96

P	7.837	17.649	1.390	114.500	As	0.055	0.067	0.025	0.148
Sc	0.054	0.067	0.036	0.195	Rb	0.618	0.995	0.148	4.208
Ti	0.125	0.152	0.044	0.298	Sr	4.645	8.232	2.103	48.210
V	0.184	0.218	0.079	0.485	Y	0.006	0.010	0.003	0.042
Cr	0.065	0.131	0.034	0.843	Zr	0.008	0.015	0.001	0.046
Mn	7.659	20.727	1.604	181.900	Mo	0.016	0.028	0.001	0.103
Fe	1.712	2.164	0.634	5.263	Cd	0.066	0.814	0.015	7.440
Co	0.075	0.219	0.012	1.927	Hf	0.001	0.001	-0.001	0.005
Ni	0.393	0.835	0.213	4.215	W	0.004	0.005	0.000	0.012
Cu	0.431	0.607	0.101	1.476	Tl	0.003	0.006	0.001	0.027
Zn	190.450	890.615	11.580	6765.000	Pb	0.014	0.020	0.005	0.063
Ga	0.004	0.005	0.002	0.010	Th	0.001	0.002	0.000	0.007
Ge	0.002	0.002	0.000	0.007	U	0.002	0.004	0.001	0.015

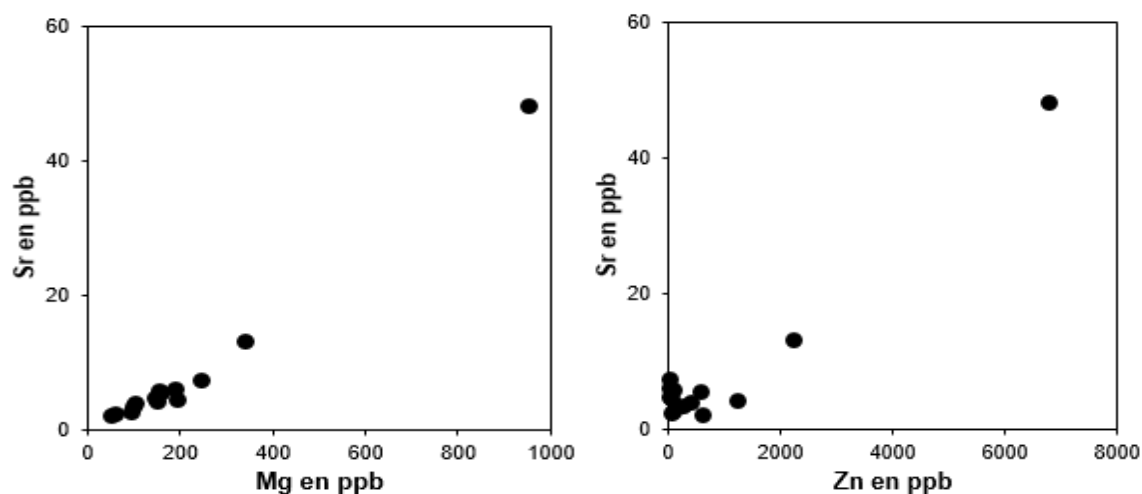
I.2.2.1. Relation entre les différents ions et les éléments traces

Les coefficients de corrélation entre les ions et les éléments traces trouvés dans les pluies peuvent s'avérer utiles dans le but d'identifier d'éventuelles sources communes ou des comportements similaires lors de certains processus qui ont lieu dans l'atmosphère. Cette approche est très souvent utilisée dans les études sur les pluies (Hendry *et al.*, 1984 ; Durand *et al.*, 1992 ; Laberge *et al.*, 1994 ; Freydier, 1997).

L'analyse de la matrice de corrélation dans les eaux de pluie de Kankan analysés à l'ICP-OES et l'ICP-MS, pour les majeurs et traces, montrent que :

- Il existe de très faibles coefficients négatifs entre la quantité d'eau tombée en mm et les concentrations en éléments dans la phase totale. Ceci élimine a priori l'hypothèse de l'influence importante du lessivage des aérosols sur les concentrations. Mais en général, les concentrations diminuent avec l'augmentation des volumes précipités (Orange & Gac, 1990a ; Durand *et al.*, 1992). Il est certain que les lacunes d'échantillonnage en fin de la saison constituent un biais important pour cette observation ;
- Les éléments qui possèdent les coefficients les plus faibles sont entre autre : P, Sn, W, Ti, ... ;
- Les autres éléments ont des coefficients généralement compris entre 0,5 et 0,9 ; parfois inférieur selon les combinaisons.

La figure 68 ci-dessous, montre quelques exemples de corrélations.



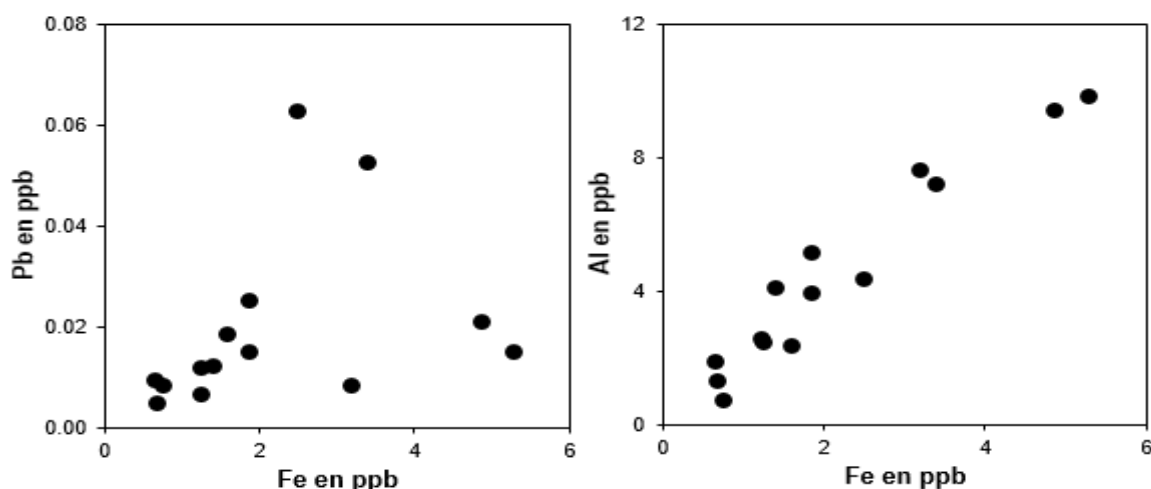


Figure 68 : Quelques exemples de corrélations entre éléments dans eaux de pluie à Kankan.

I.3. Composition chimique des eaux du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan

La caractérisation géochimique moyenne de la phase dissoute des eaux du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan est basée sur les observations hebdomadaires étalées sur un cycle hydrologique complet (2014 – 2015). Un total de 60 éléments chimiques a été dosé dans 108 échantillons d'eaux prélevés durant 12 mois (du 23 avril 2014 au 29 avril 2015) sur deux stations situées en amont et en aval de la ville de Kankan. Ces éléments se subdivisent en éléments majeurs et en éléments traces.

I.3.1. Eléments majeurs

Parmi les éléments majeurs (5 anions, 4 cations, le COD et la silice dissoute), l'ion bicarbonate présente les concentrations les plus importantes avec en moyenne $0,6 \text{ meq.L}^{-1}$ (figure 69). Il est suivi par des teneurs en calcium $0,29 \text{ meq.L}^{-1}$ en moyenne (figure 70). En revanche, les concentrations des ions ammonium, bromure et fluorure sont les plus faibles (tableau 24 et figure 71). Comme pour les eaux de pluies, les valeurs des ions nitrite, et phosphate n'ont pas été prises en compte en raison de leur concentration trop faible. D'après Orange (1990), le Milo est le cours d'eau drainant le bassin versant le plus appauvri en éléments chimiques dans cette région. L'ordre d'abondance (1 amont, 2 aval) est le suivant :

1. $\text{HCO}_3^- \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Si} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{NH}_4^+$;
2. $\text{HCO}_3^- \gg \text{Ca}^{2+} > \text{Si} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{F}^- > \text{Br}^-$

Tableau 24 : Composition chimique moyenne des eaux du Milo^A. Comparaison avec trois autres sites (Niger^C à Siguiri, Milo^C à Kankan et Niger^D à Bamako). A = amont ; B = aval ; Min= minimum ; Max= maximum ; Moy= moyenne

Milo ^A	Ions (meq.L ⁻¹)	Min A et B	Max A et B	Moy A et B	Milo ^C	Niger ^C	Niger ^D			
Cations (meq.L ⁻¹)	NH ₄ ⁺	0.000	0.000	0.010	0.007	0.001	0.003	-	-	-
	Na ⁺	0.091	0.096	0.317	0.321	0.166	0.174	0.117	0.098	0.100
	K ⁺	0.026	0.026	0.079	0.094	0.044	0.046	0.035	0.036	0.032
	Mg ²⁺	0.094	0.102	0.283	0.292	0.150	0.157	0.076	0.107	0.042
	Ca ²⁺	0.184	0.185	0.502	0.472	0.286	0.293	0.103	0.096	0.054
SiO ₂ (mmol.L ⁻¹)	0.080	0.054	0.354	0.341	0.277	0.277	-	-	-	

Anions (meq.L ⁻¹)	Br ⁻	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	-	-	-
	NO ₃ ⁻	0.005	0.005	0.034	0.033	0.022	0.018	-	-	-
	F ⁻	0.000	0.001	0.006	0.005	0.001	0.002	-	-	-
	Cl ⁻	0.001	0.003	0.022	0.041	0.007	0.009	0.025	0.022	0.009
	HCO ₃ ⁻	0.398	0.396	1.048	0.918	0.601	0.605	0.3	0.294	0.300
	SO ₄ ²⁻	0.005	0.005	0.012	0.011	0.007	0.007	-	0.006	0.002
Labo	pH	6.95	6.98	7.66	7.83	7.34	7.40	7.3	7.2	7.3
	Conductivité (μs.cm ⁻¹)	27	25	78	80	45	43	32	33	-

(Milo^A) = cette étude ;

(Milo^C) Orange, 1990 – Eaux du Milo à Kankan ;

(Niger^C) Orange, 1990 – Eaux du Niger à Siguiri ;

(Niger^D) Boeglin *et al.*, 1997 – Eaux du Niger à Bamako.

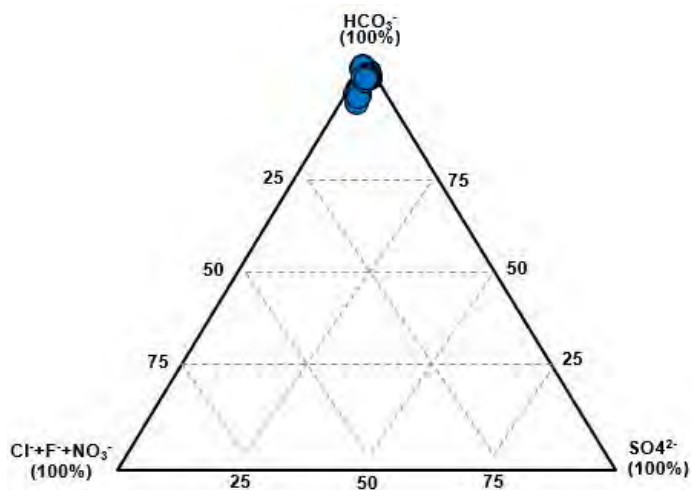


Figure 69 : Diagramme ternaire de la composition en anion des eaux du Milo à la station aval de la ville de Kankan

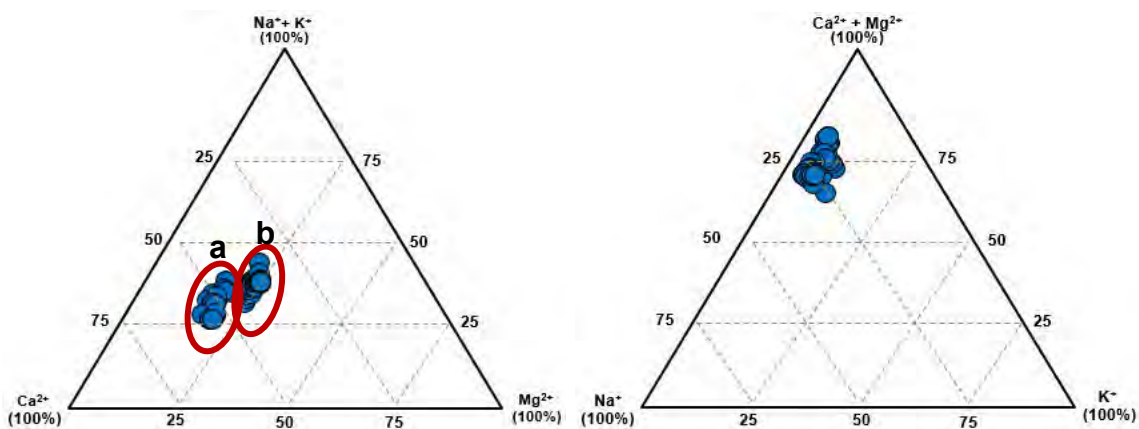


Figure 70 : Diagrammes ternaires de la composition des cations des eaux du Milo à la station aval de la ville de Kankan ; a montée des eaux, b décru

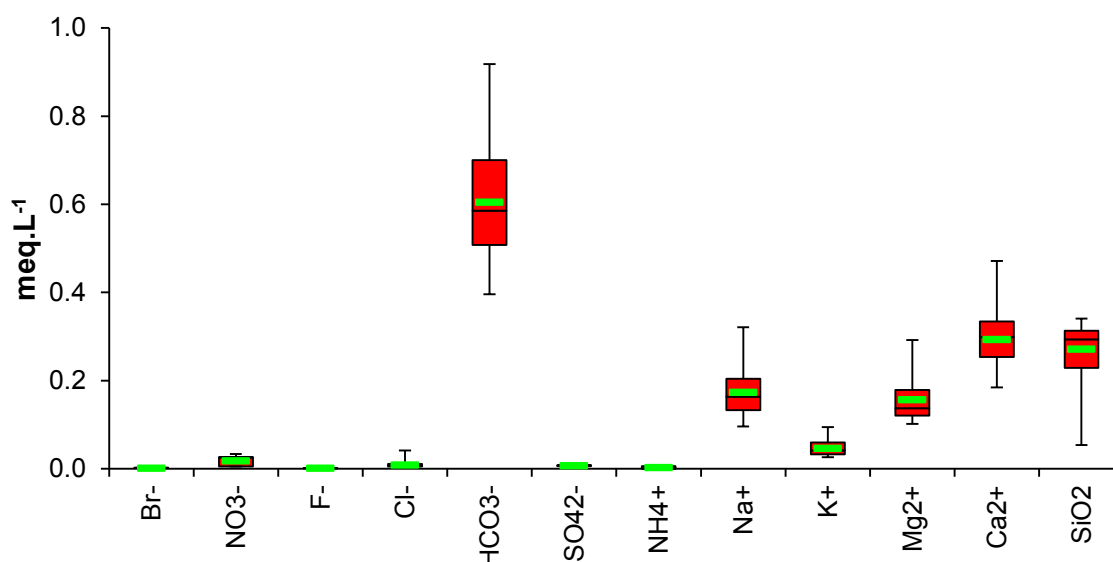


Figure 71 : Gamme de variation des concentrations en cations, anions et silice dissoute dans les eaux du Milo. Les rectangles rouges s'étendent du plus bas quartile (25%) au plus haut quartile (75%), et couvre les valeurs de la médiane (trait plein noir) et de la moyenne (trait vert). Les barres verticales représentent les barres d'erreurs

Les résultats des analyses (figures 70 et 71) pour les teneurs en anions et cations, montrent que les eaux du Milo sont en moyenne largement dominées par les bicarbonates (HCO_3^-) et le calcium (Ca^{2+}). Les concentrations de ces deux éléments évoluent respectivement de 0,39 à 1,04 et de 0,184 à 0,502 meq.L⁻¹, et représentent 70% du total des sels dissous. Les teneurs en Na^+ et Mg^{2+} , en moyenne sont 3 à 4 fois inférieures à celles de HCO_3^- , variant respectivement de 0,091 à 0,317 meq.L⁻¹, et de 0,094 à 0,283 meq.L⁻¹. Pour le potassium (K^+), il est 13 fois inférieure au HCO_3^- , soit 0,026 à 0,079 meq.L⁻¹. En dehors du bicarbonate, les autres anions présentent des concentrations inférieures à 0,1 meq.L⁻¹.

Les faibles valeurs du potassium parmi les cations dans les eaux du Milo pourraient être liées au fait que K^+ est un élément fortement retenu au niveau du sol (Hem, 1970) et sélectivement adsorbé par les minéraux argileux comme les illites et les vermiculites (Kennedy et Malcolm, 1977 ; N'Guessan *et al.*, 2016). De plus Revel (1982) indique que les cations monovalents, tel que K^+ , ne constituent qu'une faible part (inférieure à 5%) de l'ensemble des cations échangeables. Selon Meybeck (1986), les minéraux argileux qui fournissent majoritairement le potassium lors de leur altération sont les illites. Or parmi les minéraux argileux des sols formés sur les latérites de notre région, les plus abondants sont les kaolinites. Les minéraux silicatés et alumino-silicatés, les calcites magnésiennes et dolomites, les sulfates et chlorures magnésiens, à l'origine du magnésium dans la nature, sont plus rares et/ou moins altérables et solubles que les minéraux calciques. Les eaux du Milo correspondent à des eaux qui drainent des roches granito-gneiss, schistes et quartzites, c'est pourquoi le calcium est supérieur au magnésium. En revanche, dans des eaux drainant en majorité des micaschistes, des basaltes, des grès et certaines évaporites, c'est l'inverse.

De façon générale la composition chimique en éléments majeurs dissous des eaux du Milo varie peu d'une saison à l'autre. Toutefois, les eaux de la saison sèche sont plus concentrées que celles de la saison humide par suite d'un apport important d'eaux météoriques plus diluées. Avec ces résultats, il est possible d'estimer que les ions majeurs de la rivière Milo sont issus majoritairement des apports naturels et probablement peu des activités anthropiques. Le Milo à Kankan, apparaît comme étant bien moins minéralisée que la moyenne mondiale (cf. tableau 2). Seule la valeur de concentration de K est du même ordre de grandeur. Par contre, la concentration de la silice est légèrement supérieure par rapport à la moyenne mondiale. Cependant, la contribution relative du Milo est proche

de celle de la moyenne mondiale pour certains ions comme le bicarbonate, le magnésium, le sodium, le potassium et inférieur pour les autres : Ca^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} (Figure 72).

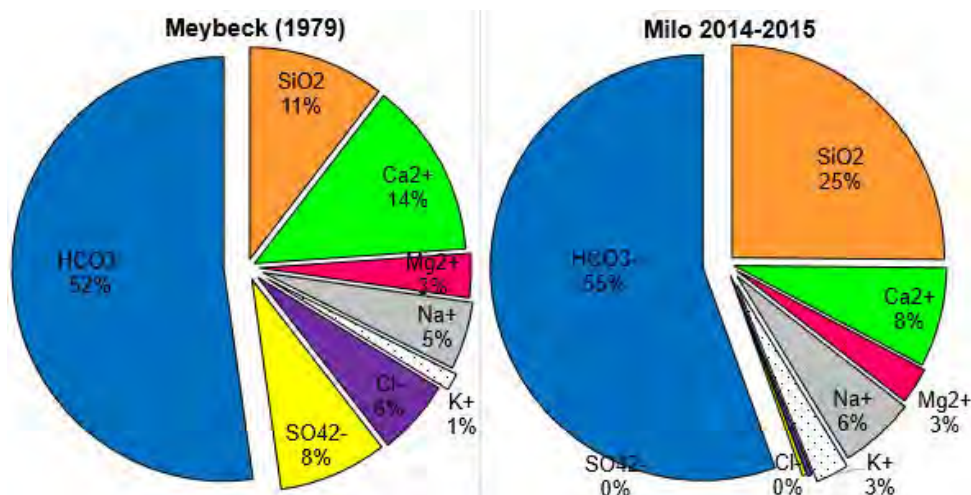


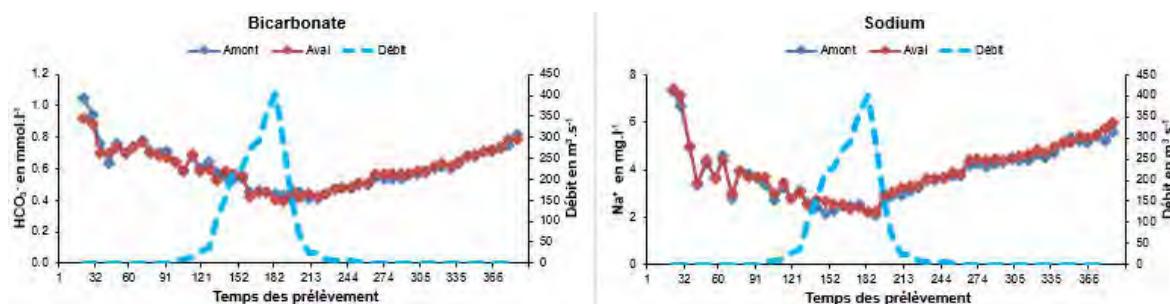
Figure 72 : Composition chimique relative moyenne en éléments majeurs en mg.L^{-1} de la phase dissoute des eaux de rivières à l'échelle globale (Meybeck, 1979) et du Milo à Kankan pour la période 2014-2015. (Valeurs dans le tableau 2)

Pour conforter ces hypothèses, la variabilité spatiale et temporelle des différentes concentrations mesurées ont été comparées entre-elles et nous avons cherché à déterminer s'il existait des relations entre les différents éléments.

1.3.1.1. Variabilité spatio-temporelle des éléments majeurs

La distribution spatiale et temporelle des concentrations en éléments majeurs de la phase dissoute nous permet de mettre en évidence l'origine des éléments chimiques transportés par les eaux de surface et de déterminer les ions qui présentent le même type de comportement et donc, des évolutions comparables. Il est établi que les sulfates proviennent de pollutions domestiques ponctuelles ; tandis que les chlorures sont plutôt d'origine atmosphérique. Dans le Milo, les concentrations de ces deux éléments sont faibles et varient de 5 à 12 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ pour le premier et de 1 à 41 $\mu\text{eq.L}^{-1}$ pour le second. Le cortège HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et la Silice dissoute proviennent de l'érosion chimique des sols et des roches du bassin. Dans ce dernier ensemble, trois cas ressortent (figure 73) :

- le cortège HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , est dilué par le débit ;
- le COD et les MES (comme on le verra plus tard) sont indépendantes du débit en début de crue, puis diluées par celui-ci ;
- la silice dissoute qui semble largement impactée par les variations de débit, pourrait aussi être d'origine biogénique (phytolithes).



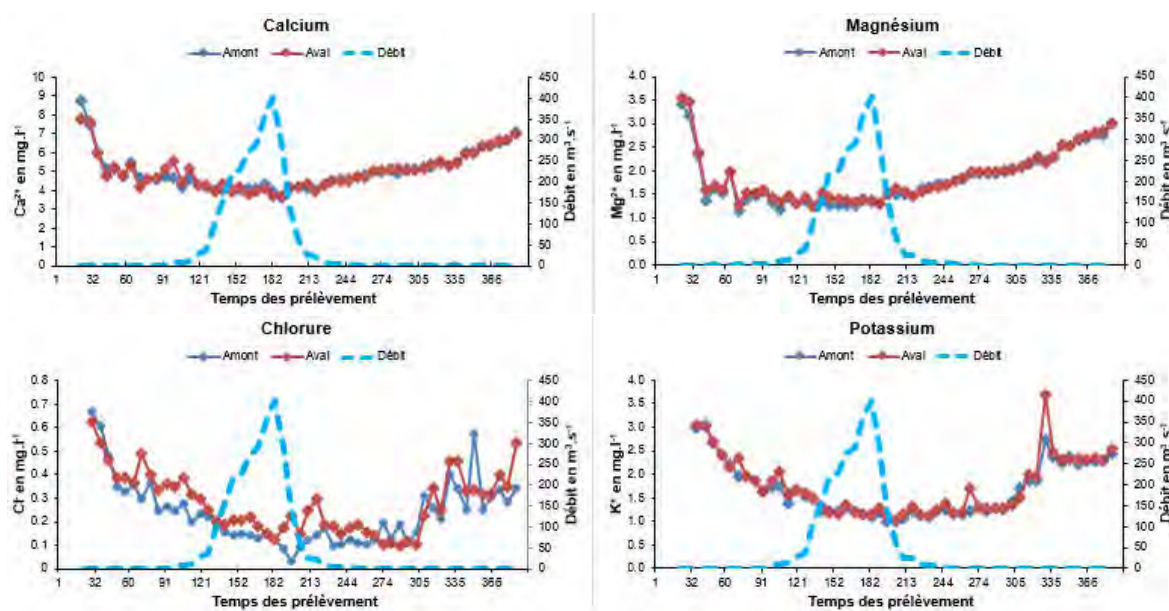


Figure 73 : Variations temporelles du débit et des concentrations en cations et anions majeurs dans les eaux du Milo aux stations amont et aval de la ville de Kankan

1.3.1.2. Relations entre éléments

Le sodium, le magnésium, le calcium sont fortement liés. Les chlorures et le potassium sont également très liés ; de même que le bromure et les sulfates. En revanche, le bromure est négativement corrélé au potassium, magnésium et calcium (Tableau 25 et figure 74).

Tableau 25 : Coefficient de corrélation (Pearson) entre les teneurs en éléments majeurs en solution à amont de la ville de Kankan

	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
HCO ₃ ⁻	1	0.53	0.80	-0.83	0.36	0.46	0.75	0.82	0.64	0.81
F ⁻		1	0.54	0.85	0.31	0.62	0.21	0.35	0.12	0.28
Cl ⁻			1	-0.76	0.37	0.42	0.63	0.92	0.51	0.67
Br ⁻				1	-0.10	1.00	-0.76	-1.00	-1.00	-0.95
NO ₃ ⁻					1	0.52	0.00	0.41	-0.18	0.03
SO ₄ ²⁻						1	0.15	0.28	0.09	0.30
Na ⁺							1	0.63	0.95	0.95
K ⁺								1	0.52	0.70
Mg ²⁺									1	0.95
Ca ²⁺										1

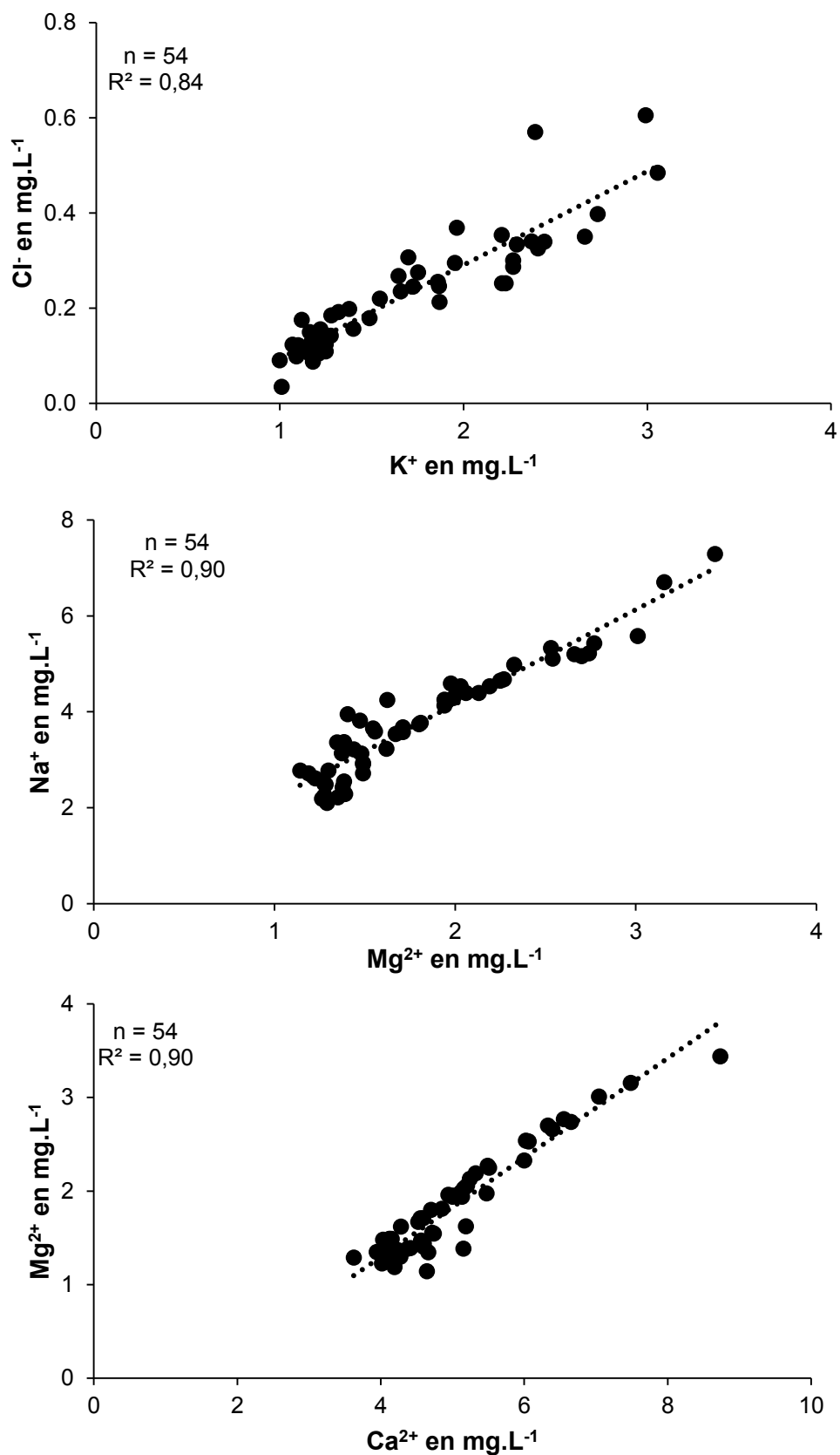


Figure 74 : Relation entre les teneurs de quelques éléments majeurs dissous dans les eaux du Milo à la station amont de la ville de Kankan

I.3.1.3. Carbone Organique Dissous

Le carbone organique dissous (COD) est un composant majeur des eaux du fait de son implication dans de nombreux processus contrôlant le fonctionnement et la qualité des écosystèmes aquatiques. D'une part, il joue le rôle de nutriment et d'agent de protection pour les organismes aquatiques (par sa capacité à absorber une partie du rayonnement UV) et d'autre part, il affecte la complexation, la solubilité et la mobilité des polluants dans le système aquatique. Selon Meybeck (1986), les causes directes de la variabilité en COD d'un bassin versant à l'autre sont assez complexes. En effet, le type de sol, l'intensité du drainage, la nature de la végétation du bassin, la situation de prélèvement par rapport aux crues, la présence de marécages dans le bassin, ... sont autant de paramètres qui peuvent influencer la teneur en COD dans les eaux de surface. La teneur moyenne en COD des eaux des cours d'eau du bassin versant du Milo (figure 75) est de $2,8 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette moyenne chute presque de moitié au niveau des stations amont et aval de la ville de Kankan (figure 76) et s'établit à $1,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Ces valeurs sont proches et même se superposent à celles établies par Meybeck (1982 et 1986) pour les eaux drainant les petits bassins versants faiblement ou non pollués.

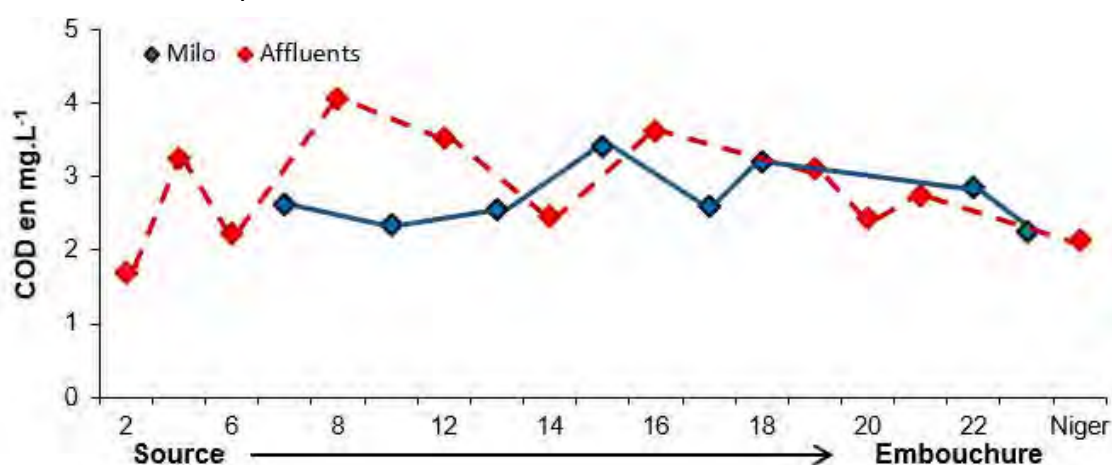


Figure 75 : Evolution spatiale des teneurs moyennes en COD dans les eaux du bassin versant du Milo (stations 2D à 24 G) ; ronds rouges pour les affluents et ronds bleus pour le Milo

Les travaux de divers auteurs (Meybeck, 1982 ; Ludwig *et al.*, 1996 ; Raymond *et al.*, 2007) ont montré que la teneur en COD d'un bassin versant augmente généralement de la partie amont vers l'aval du bassin. Le bassin du Milo suit cette tendance au début avant de s'inverser à partir de 18D et ceux jusqu'à la confluence avec le Niger.

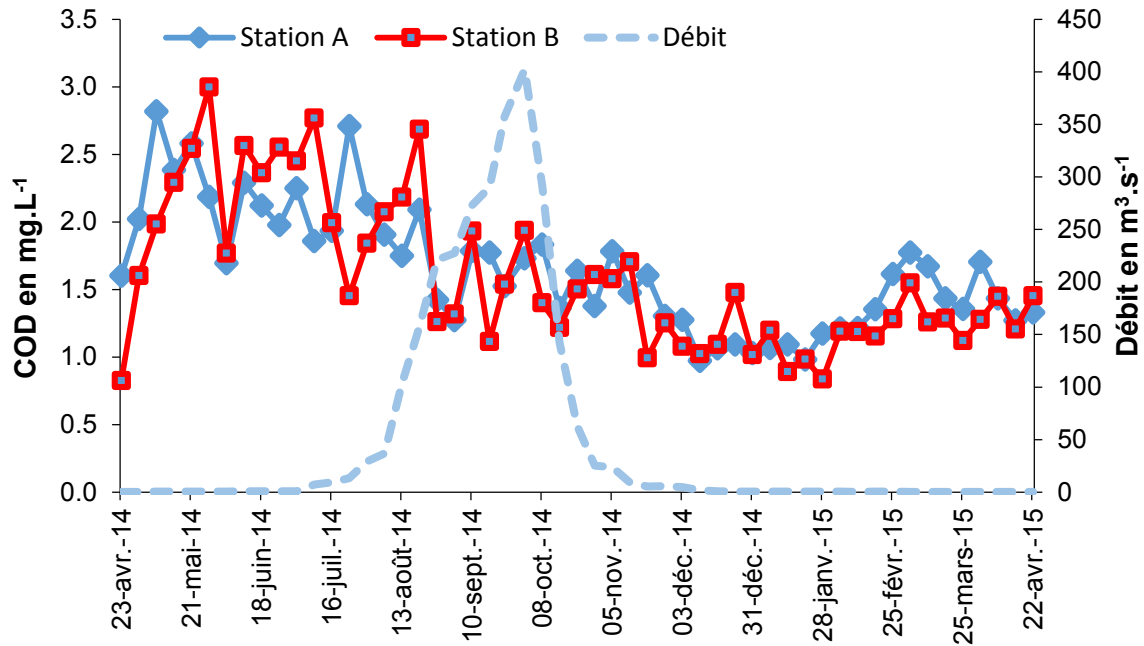


Figure 76 : Evolution temporelle du débit et des teneurs moyennes en COD dans les eaux du Milo aux stations amont (courbe bleu) et aval (courbe rouge) de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2015

I.3.1.4. La silice dissoute

La silice dissoute (SiO_2) est abondante dans les eaux du Milo et arrive en seconde position après les bicarbonates. Ses teneurs varient de 4,81 à 21,24 mg.L^{-1} avec une moyenne de 16,6 mg.L^{-1} pour la station amont et de 2,24 à 20,45 mg.L^{-1} avec une moyenne de 16,3 mg.L^{-1} en aval. Ces teneurs sont supérieures à la moyenne mondiale (10,8 mg.L^{-1}) établie par Meybeck *et al.*, (1996a). Ces teneurs en silice dissoutes observées dans le Milo sont liées au fait que la silice provient essentiellement de l'altération des minéraux silicatés (Tardy, 1969 ; N'Guessan, 2008), alors que l'altération et la solubilité de ces roches sont faibles (Meybeck, 1986).

I.3.1.5. Les écarts en % de concentrations ($\Delta\%$) des principaux majeurs

Les variations en % des éléments majeurs entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan ont été calculées de la même manière que les balances ioniques, selon la formule suivante :

$$\Delta(\%) = \frac{\text{Majeur}_{(\text{station B})} - \text{Majeur}_{(\text{station A})}}{\text{Maieur}_{(\text{station A})} + \text{Maieur}_{(\text{station B})}} \times 200 \dots\dots\dots \text{Equation 14}$$

Avec : $\Delta(\%)$ = différence relative sur Majeur exprimée en % ; $\text{Majeur}_{(\text{station A et B})}$ en mg.L^{-1}

Les écarts en % de concentrations ($\Delta\%$) des principaux éléments majeurs (bicarbonate, fluorure, sulfate, sodium, potassium, magnésium et calcium) entre les stations amont et aval de Kankan, sont généralement positifs mais ne dépassent guère les 10 à 15 %, à l'exception des chlorures et du carbone organique dissous qui présentent des écarts de concentrations pouvant aller jusqu'à 70% pour les chlorures (figure 77) et -60% pour le COD (figure 78). Dans le cas des chlorures, il est bien visible sur la figure 77 que pendant la période de crue, les chlorures augmentent graduellement avec la crue, probablement à cause des rejets domestiques de la ville et divers apports anthropiques. En revanche, pendant la période de décrue, les teneurs en chlorures diminuent globalement avec une dilution remarquable en pic de crue. Durant la période des hautes eaux, le $\Delta\%$ est positif

(concentration à la station B > station A) en montée et en descente de crue montrant l'importance des rejets anthropiques et de la ville de Kankan.

Pour le COD, le $\Delta\%$ entre A et B varie beaucoup au cours de l'année de +40% à -60%. Avant la crue (à partir de fin mai), et pendant la crue, le $\Delta\%$ est plutôt positif montrant que l'on a probablement des rejets domestiques de COD entre l'amont et l'aval de la ville. Par contre, en période de basse eaux (décembre à début mai), le $\Delta\%$ est globalement négatif montrant qu'entre les stations A et B, une partie du COD est minéralisé, produisant un dégazage de CO_2 dans la colonne d'eau.

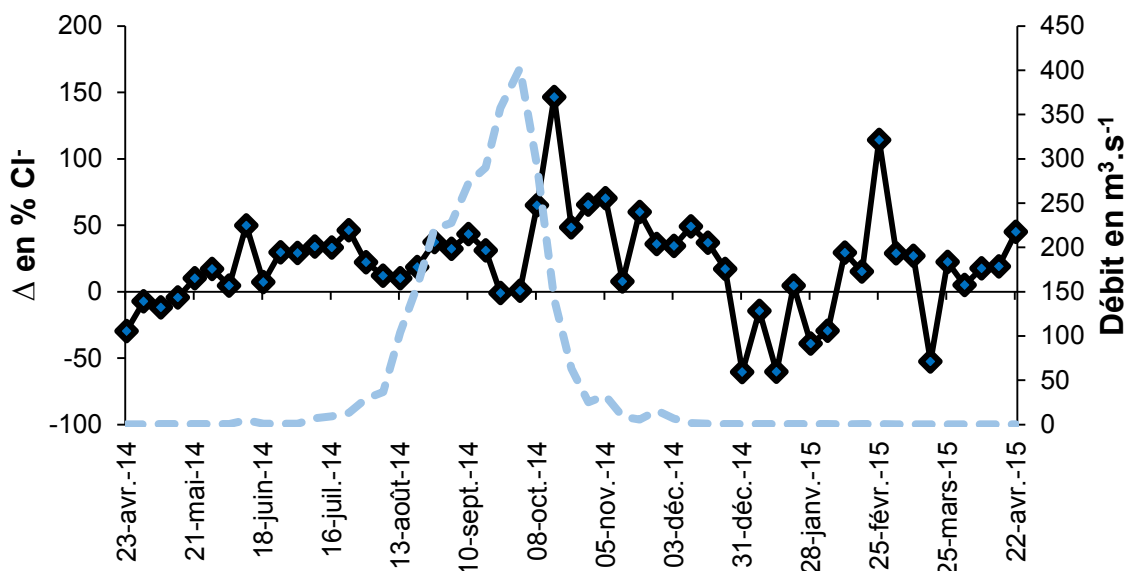


Figure 77 : Evolution temporelle du débit et des pourcentages de variations des chlorures entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan

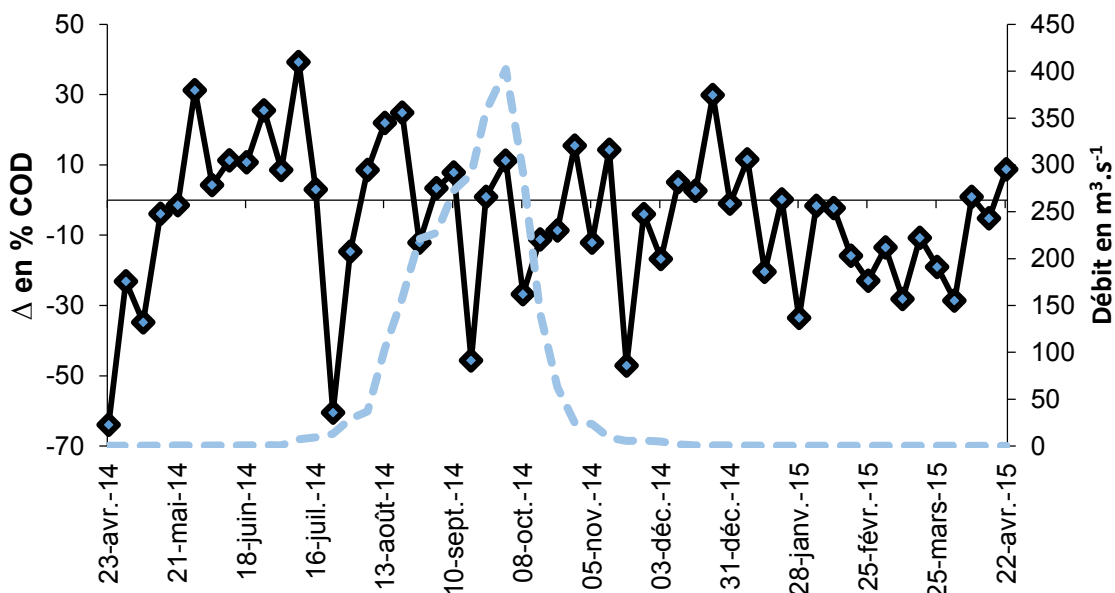


Figure 78 : Evolution temporelle du débit et des pourcentages de variations du COD entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan

I.3.2. Eléments traces

La caractérisation géochimique en éléments traces de la phase dissoute des eaux du Milo est basée sur les observations hebdomadaires réalisées au cours des campagnes de prélèvements étalées sur un cycle hydrologique complet (2014-2015). Il n'existe aucune donnée antérieure sur les concentrations en éléments traces dans les eaux du bassin du

Milo et de la région. En revanche, il existe de nombreuses données sur d'autres hydro-systèmes tropicaux (Amazonie, Congo et Niger) et au Maghreb (Bouregreg, Oued Boufekrane et Sebou) ont été publiées récemment (Négrel *et al.*, 1993 ; Dupré *et al.*, 1996 ; Gaillardet *et al.*, 1997 ; Picouet, 1999 ; Azzaoui *et al.*, 2002 ; Tahri *et al.*, 2005 ; Bounouira, 2007). Certaines similitudes entre ces différents hydro-systèmes apparaissent. Le Tableau 26 regroupe les différentes concentrations (moyennes, médianes, minimales et maximales) dans la phase dissoute observées sur le Milo. Il ressort de ce tableau que la concentration moyenne en ET est largement dominée par le du fer, suivi de Sr, Ba et Zn. Le Cd avec W, et Hf sont les éléments trace les moins concentrés. Les abondances absolues varient de façons plus ou moins importantes suivant les éléments. Les valeurs minimales sont enregistrées en amont à l'exception du Ti et dans une moindre mesure pour Fe et Zn. Une première remarque importante est que les concentrations moyennes en éléments traces mesurées dans les eaux du Milo sont considérablement plus basses que les limites recommandées dans les normes françaises, européennes et de l'OMS pour l'alimentation en eau potable (INERIS-DRC, 2006). Il est aussi important de noter que la République de Guinée, ne dispose pas pour l'instant de norme en ce qui concerne les éléments traces. La seconde remarque est que les teneurs en ET de la phase dissoute du Milo intègrent les valeurs établies pour les eaux de rivière naturelles du monde. Ces observations pourraient nous conduire à soutenir que les eaux du Milo sont faiblement ou pas du tout contaminées. L'influence des activités anthropiques se limiterait uniquement à la traversée de la ville de Kankan car les rejets sont rapidement dilués vers l'aval (figure 79) et/ou adsorbés par les phases solides (MES et sédiments de fond).

Tableau 26 : Teneurs en éléments traces dissous dans les eaux du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan. Min = minimum ; Max = maximum ; Med = médiane ; Moy = moyenne. CNRM = Concentration naturelle des rivières du monde (Meybeck et Helmer, 1989)

ETM ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Amont				Aval				CNRM
	Moy	Méd	Min	Max	Moy	Méd	Min	Max	
Li	0.21	0.12	0.01	4.41	0.38	0.15	0.06	1.81	-
B	1.38	1.35	0.17	3.46	2.14	1.54	0.41	6.69	-
Sc	1.38	1.39	0.53	3.30	1.58	1.60	0.82	2.59	-
Ti	1.54	0.20	0.05	17.01	0.73	0.21	0.08	6.62	-
V	0.52	0.44	0.14	1.60	0.79	0.50	0.28	1.82	-
Cr	0.38	0.25	0.11	1.33	0.41	0.33	0.13	2.45	0.1-1
Mn	1.64	1.17	0.23	7.29	2.76	1.17	0.34	45.20	-
Fe	165.46	136.15	6.51	608.10	145.38	118.15	4.87	412.00	-
Co	0.04	0.03	0.01	0.21	0.04	0.03	0.01	0.17	0.2
Ni	0.45	0.38	0.14	1.53	0.48	0.45	0.16	0.96	2.2
Cu	0.94	0.87	0.23	2.68	0.82	0.73	0.13	2.23	1.4-12.4
Zn	24.35	12.16	1.93	181.40	18.61	12.16	2.37	82.28	0.2-37.5
Ga	0.03	0.02	0.00	0.26	0.03	0.02	0.01	0.14	-
Ge	0.02	0.00	0.00	0.19	0.02	0.01	0.00	0.22	-
As	0.06	0.06	0.02	0.09	0.06	0.06	0.02	0.11	0.5-2
Rb	3.97	3.43	1.64	7.07	3.98	3.34	1.21	7.23	-
Sr	31.43	30.22	10.36	66.05	32.63	30.33	14.13	60.04	-
Y	0.07	0.06	0.00	0.36	0.07	0.05	0.01	0.34	-
Zr	0.04	0.02	0.00	0.38	0.04	0.02	0.00	0.19	-
Mo	0.08	0.04	0.01	0.83	0.15	0.07	0.02	2.77	-
Cd	0.004	0.003	-0.01	0.04	0.003	0.002	-0.01	0.01	0.001-0.005
Sn	1.43	0.57	0.00	16.07	1.59	0.80	0.02	13.55	-

Sb	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	-
Ba	31.87	31.23	12.70	65.49	32.21	31.62	17.59	50.42	-
Hf	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	-
W	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	-
Tl	0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.03	-
Pb	0.20	0.19	0.02	0.57	0.17	0.16	0.02	0.51	0.04-4
Th	0.02	0.01	0.00	0.12	0.01	0.01	0.00	0.07	-
U	0.02	0.01	0.00	0.07	0.02	0.02	0.01	0.10	-

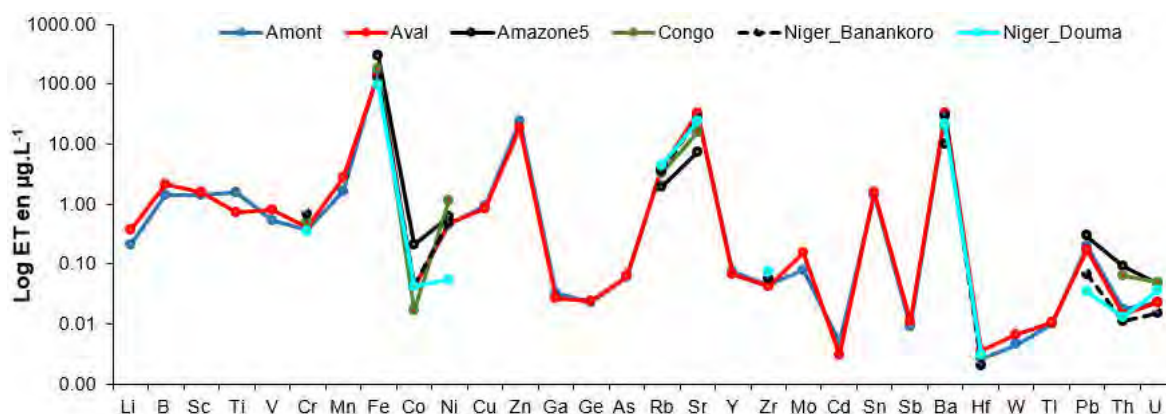


Figure 79 : Distribution des teneurs moyennes (C) en éléments traces dissous dans les eaux du Milo, comparées à celles d'autres hydro-systèmes tropicaux (Amazone, Congo et Niger)

Sachant que les concentrations retrouvées dans la phase dissoute sont généralement négligeables par rapport à celles des sédiments de fond (Förstner et Müller, 2001 ; N'Guessan, 2008, Assaker, 2016), il faut supposer que les teneurs mesurées dans la colonne d'eau ne reflètent pas nécessairement le degré de pollution et la qualité environnementale d'un système aquatique.

1.3.2.1. Relations entre les éléments traces et les paramètres physico-chimiques de l'eau

Afin de déterminer d'éventuelles relations entre les différents éléments majeurs et traces (figure 80) dans les eaux du Milo, des matrices de corrélations ont été réalisées avec le coefficient de Pearson (même méthode que celle utilisée plus haut avec les eaux de pluies). Les corrélations entre éléments diffèrent légèrement entre les stations amont et aval ; ce qui amène, quoi qu'il en soit, les observations suivantes :

- bonne corrélation entre Sr, Rb avec les teneurs en ions majeurs Na, Mg et la conductivité d'une part et d'autre part avec K et Cl ;
- Br présente une forte corrélation négative avec la plupart des ET ;
- le reste des ET sont faiblement corrélés avec Na, Mg, K et Cl. Il y a par contre de bonnes corrélations entre certains ET et entre les ET et les REE parmi lesquels peuvent être cités, à titre d'exemple Th et Co. Des relations similaires ont déjà été observées par Gaillardet (1995) et Picouet (1999) dans les eaux de l'Amazone et du Niger, respectivement.

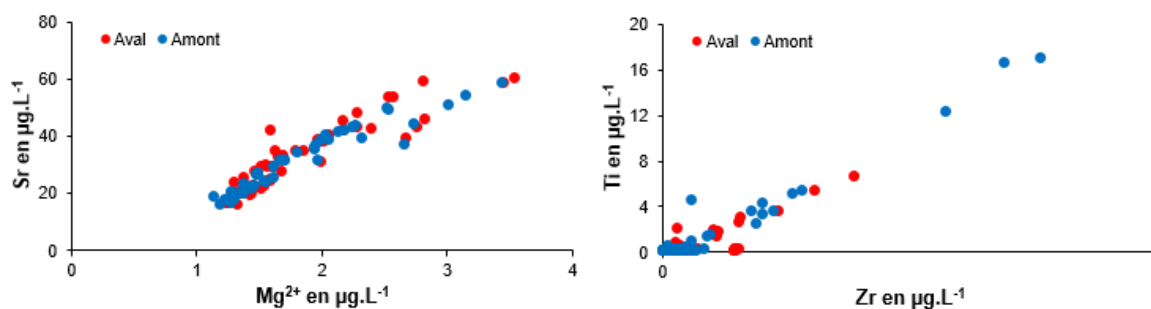


Figure 80 : Exemples de relations entre éléments traces et majeurs dans les eaux du Milo aux stations amont (bleu) et aval (rouge) de la ville de Kankan

Les corrélations entre terres rares sont très bonnes. Par contre, il n'y a que très peu de relations significatives entre les REE, COD et pH dans la phase dissoute. Les valeurs moyennes de ce dernier paramètre sont situées dans la tendance observée pour les pH proches de la neutralité dans les eaux de l'Amazonie (Rio Solimoes) et du Niger. Ces résultats soulignent d'une part, l'influence plus ou moins importante des paramètres physico-chimiques de l'eau dans la distribution des ET dissous du Milo, et d'autre part, l'action négative des apports anthropiques sur la qualité des eaux. En effet, les rejets anthropiques dans la phase dissoute favorisent la présence de certains éléments toxiques comme Pb et Cu, qui dans les conditions naturelles sont éliminés de la colonne d'eau par adsorption sur les phases particulaires.

II. LES COMPOSITIONS ISOTOPIQUES

Des prélèvements effectués simultanément à ceux destinés à l'analyse des éléments majeurs et traces en solution, ont permis de suivre l'évolution au cours d'un cycle hydrologique complet (23 avril 2014 au 29 avril 2015) de la composition isotopique $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des eaux du Milo afin de mieux identifier les origines des eaux participant à l'écoulement du cours d'eau.

L'évolution des signatures $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ au cours de l'année 2014 – 2015 présente des courbes de variations temporelles similaires et sont en relation avec celle des débits (figure 81). Les teneurs des isotopes chutent brusquement en début de la saison des pluies. Cet appauvrissement est particulièrement marqué durant les mois de mai et juin qui sans doute, concourent fortement à la dilution des isotopes. Le bassin à un temps de réponse plus ou moins long. Durant la période de montée de crue, l'arrivée d'eaux provenant du ruissellement direct des pluies et des écoulements de surface (ruissellement superficiel et écoulement hypodermique) continuent à entretenir la réduction en isotopes. Inversement à partir de mi-septembre, on assiste à un enrichissement en isotope lourd alors que le lessivage n'est pas terminé et que le débit de la rivière continue à augmenter. Ceci pourrait s'expliquer par un mélange entre les eaux de ruissellement et les eaux de vidange de nappes profondes enrichie en isotopes lourds. Pendant la décrue et le reste de la saison sèche, cet enrichissement est entretenu par l'effet de l'évaporation intense durant cette saison.

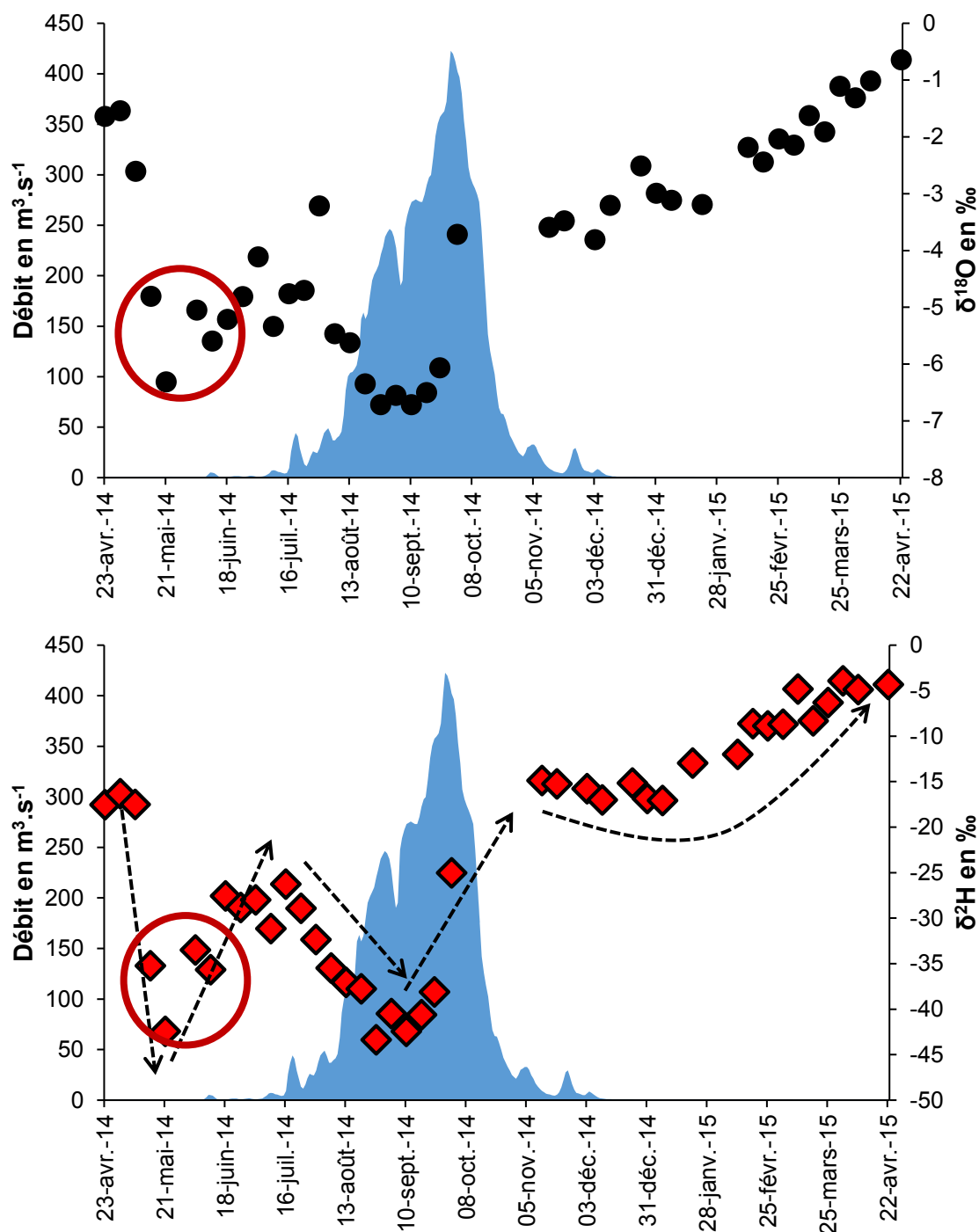


Figure 81 : Evolution de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^2\text{H}$ (‰) en fonction du débit ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) à Kankan durant la période d'étude (2014 – 2015)

En amont de Bordo (station A), à Boussoura, il existe de vastes plaines d'inondations (photos ci-dessous), permettant un enrichissement par fractionnement isotopique dû à l'évaporation. L'épanchement de ces plaines dans le cours d'eau pourrait également expliquer cet enrichissement observé au mois de septembre. Dès la décrue, la part des apports souterrains est de plus en plus grande et l'évaporation domine, ce qui permet un enrichissement progressif en isotopes lourds des eaux du cours d'eau.



Photo 5 : Plaines de Boussoura, rive gauche du Milo

La relation $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ (figure 82) montre peu de variation entre amont – aval et la droite des eaux météoriques mondiales (DMM) de Craig (1961). Les valeurs des rapports isotopiques des points s'alignent sur les droites d'équation :

- $\Delta^2\text{H} = 6,1 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,1$; avec $R = 0,92$ en amont ;
- $\Delta^2\text{H} = 6,8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 3,5$; avec $R = 0,90$ en aval.

Les pentes de 6,1 et 6,3 montrent une évolution par évaporation. Les droites coupent celle des eaux mondiales aux points $\delta^{18}\text{O} = -3,55$; $\delta^2\text{H} = -17,88$ en amont et $\delta^{18}\text{O} = -4,70$; $\delta^2\text{H} = -28,94$ en aval. Ces valeurs d'intersection sont proches des moyennes annuelles.

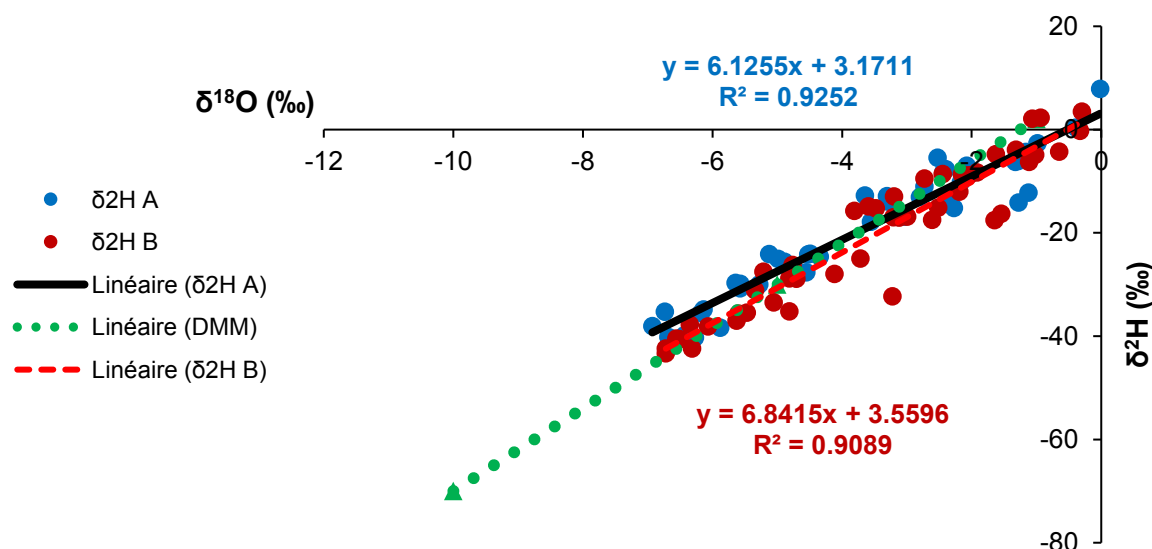


Figure 82 : Relations entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans les eaux du Milo aux stations amont A (ronds bleus) et aval B (ronds rouges) de la ville de Kankan au cours du cycle hydrologique 2014-2015

Les effets de continentalité et de latitude ne jouent aucun rôle car les deux stations se trouvent dans une même région peu étendue comprise dans la même latitude (10.36 nord) et des longitudes voisines (-9.33 et -9.26 ouest) avec 370 et 368 mètres d'altitude respectivement de l'amont en aval.

III. CONCLUSION

L'objectif principal de ce chapitre était de mieux caractériser chimiquement les eaux de la rivière Milo en amont et en aval de la ville de Kankan ainsi que les eaux de pluie. L'analyse

des paramètres physique et de la composition chimique de ces eaux dans la phase dissoute (éléments majeurs et traces), a permis de réaliser une étude détaillée, montrant notamment que ces eaux sont bicarbonatées-calciques. L'importance relative d'une part, de la source atmosphérique des bicarbonates est en relation directe avec la pluviométrie qui participe au lessivage de l'atmosphère lors des premiers événements pluvieux (80% du total des anions) et d'autre part, de la source terrigène due à l'érosion des sols du bassin versant mais aussi des poussières atmosphériques qui viennent du Sahara (notamment Ca). Il y a de fortes corrélations entre l'ion bicarbonate et Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ; l'ion chlorure et SO_4^{2-} ; l'ion sulfate et Ca^{2+} dans les eaux de pluie.

Quant aux eaux du Milo, elles sont tamponnées et possèdent un pH neutre compris entre 6,5 et 7,9. Ce pouvoir tampon est confirmé par la prédominance des ions HCO_3^- (0,6 meq.L⁻¹) et Ca^{2+} (0,29 meq.L⁻¹). Ces deux ions présentent des courbes de variations temporelles semblables et leurs teneurs sont largement dominées par les apports lithogéniques. Elles représentent environ 70% du total des sels dissous. Des fortes corrélations sont observées entre sodium et magnésium, sodium et calcium, magnésium et calcium, chlorures et potassium. Les concentrations sont plus élevées en période de basses eaux et chutent avec le maximum de crue.

Les concentrations de 0,83 à 3 mg.L⁻¹ mesurées pour le COD, témoignent de la faiblesse de l'impact des activités anthropiques issues de la zone urbaine en particulier, sur le Milo et ses principaux affluents.

L'évolution des signatures $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ présente des allures similaires et sont en relation directes avec la pluviométrie.

Les ET de la phase dissoute dans les eaux du Milo évoluent en moyenne de $2 \cdot 10^{-3}$ µg.L⁻¹ pour Cd à 165 µg.L⁻¹ pour Fe. Ces valeurs sont largement plus basses que les limites recommandées dans les normes françaises, européennes et de l'OMS pour l'alimentation en eau potable d'une part, et intègrent les valeurs établies pour les eaux de rivière naturelles du monde d'autre part. Ces observations ont permis de soutenir que la phase dissoute de l'eau du Milo est faiblement ou pas du tout contaminée. L'influence des activités anthropiques se limiterait uniquement à la traversée de la ville de Kankan car les rejets sont rapidement dilués vers l'aval et/ou adsorbés par les phases solides.

CHAPITRE V

TRANSPORTS FLUVIAUX PARTICULAIRES PAR LE MILO A KANKAN ET BILAN DE L'EROSION MECANIQUE DE SON BASSIN VERSANT

Le chapitre IV a présenté les évolutions des concentrations des différentes phases dissoutes du Milo en amont et en aval de la ville de Kankan. Ce chapitre correspond à l'analyse des flux de matières en suspension et à l'établissement des bilans de l'érosion mécanique du bassin versant du Milo.

I. DEFINITION ET NATURE DES MATIERES EN SUSPENSION (MES)

Dans les cours d'eau, deux types de matériaux sont véhiculés à savoir : les matières en solution et les matières solides. Les colloïdes, ou « solutions » colloïdales, mélanges (liquide, gel) qui contiennent, en suspension, des particules (taille comprise entre 10^{-9} et 10^{-5} m), constituent une transition entre matières en solution et matières en suspension.

La norme AFNOR NF T 90-105 (1996), définit la limite entre les phases dissoutes et particulaires dans un échantillon d'eau par des critères opérationnels à partir d'une barrière fixée arbitrairement par un consensus international. La phase dissoute regroupe l'ensemble des espèces dissoutes dont la taille est inférieure à $0,45 \mu\text{m}$. La séparation est obtenue soit par filtration sur une membrane poreuse, soit par centrifugation (temps minimum 15 min, accélération moyenne de 2800 à 3200 g). Pour le dosage des éléments traces dans les fractions dissoutes, les scientifiques utilisent plutôt une filtration sur des membranes de porosité $0,22 \mu\text{m}$.

Les matières en suspension correspondent à des particules de faible taille (généralement des argiles et des limons) et/ou densité, ce qui limite leur chute par gravité. Les MES comprennent des fractions organiques et des fractions minérales dont les contributions respectives varient selon les saisons et les cours d'eau. Les concentrations en MES dans les cours d'eau dépendent des apports de différentes sources dans les bassins versants, mais aussi des processus de transport qui permettent ou non le maintien des particules en suspension.

II. ORIGINE DES MES

Les MES proviennent principalement d'une part, de l'érosion des sols des versants et des sols de fonds de vallée, mais aussi du chenal (berges, fond du ruisseau), et d'autre part, du développement de plancton au sein du cours d'eau, mais aussi des rejets ponctuels (eaux urbaines, émissions industrielles).

Notre étude traite d'un bassin versant qui draine une surface de $13\,810 \text{ km}^2$ à vocation principalement agro-pastorale, que ce soit en amont ou en aval de la ville de Kankan où il y a une forte densité de la population. Nous n'aborderons pas ici les productions industrielles de particules (presque inexistante), ni de la part de chaque fraction constitutive des MES (les échantillons réalisés furent dérobés à la gare routière de Madina à Conakry

fin septembre 2016). En effet, la taille du bassin est un facteur influant de la production spécifique de MES (Tardy, 1986). Plus le bassin est petit, plus il y a une forte production en raison d'un relief plus marqué et d'une capacité de rétention des particules par sédimentation plus faible que dans les grands bassins.

II.1. Erosion physique des sols

L'érosion physique des sols est liée à un certain nombre de facteurs qui doivent être pris en compte pour étudier les phénomènes érosifs. Ce sont : la couverture pédologique, l'occupation du sol, la topographie, le climat (King et Le Bissonnais, 1992) et l'hydrologie (Dunne, 1978 ; Auzet *et al.*, 1995).

La couverture pédologique joue un rôle essentiel sur les processus d'érosion au travers de sa capacité d'infiltration et de son érodabilité (King et Le Bissonnais, 1992). La capacité d'infiltration d'un sol est le flux d'eau maximal qu'il peut infiltrer dans des conditions données. La capacité d'infiltration varie selon la succession et les propriétés hydrodynamiques des horizons de sols, avec un rôle prépondérant de l'horizon de surface.

L'état de dégradation structurale de cet horizon, et sa conductivité hydraulique, jouent en effet un grand rôle sur l'infiltration de l'eau. L'érodabilité d'un sol est une mesure de la facilité avec laquelle celui-ci est érodé. Elle dépend surtout de la stabilité structurale du sol, indicatrice de la cohésion des agrégats et de leur résistance à la désagrégation sous l'action de la pluie (Le Bissonnais, 1996a).

Les modes d'occupation des sols, du parcellaire, la nature et la distribution spatiale des cultures (et le taux de couvert végétal), la nature et la configuration des zones intermédiaires (bocages, bois) qui peuvent constituer des obstacles au ruissellement (Mérot *et al.*, 1999), influencent globalement l'érosion physique des sols.

La topographie, notamment la pente et la longueur de pente (définie par les limites du bassin versant), va déterminer la vitesse et l'importance du ruissellement sur les versants, et donc le transport et l'arrachement des particules du sol.

Les précipitations constituent l'agent essentiel de l'érosion hydrique. L'aptitude de la pluie à provoquer des phénomènes d'érosion est appelée érosivité : elle dépend de l'énergie cinétique, liée essentiellement à l'intensité de la pluie et du ruissellement.

Deux sortes de mécanismes peuvent être à l'origine d'un ruissellement.

1. La capacité d'infiltration du sol est inférieure à l'intensité de la pluie : ceci entraîne un ruissellement hortonien (Horton, 1933). Il débute par une dégradation de la structure des horizons de surface qui conduit à la fermeture de la porosité : une croûte de battance se met en place. La rugosité de la surface du sol disparaît, l'infiltrabilité du sol diminue, ce qui favorise le ruissellement des pluies par rapport à l'infiltration. Ce processus qui nécessite la conjonction de plusieurs facteurs, se produit plutôt pour les événements de forte intensité, après une certaine quantité de pluie correspondant à la pluie d'imbibition.
2. La capacité de stockage d'eau du sol est inférieure au cumul de l'averse : il y aura un ruissellement par saturation. Lors d'une série d'événements pluvieux, la nappe se rapproche de la surface, jusqu'à ce que la saturation concerne l'horizon superficiel du sol. L'eau ne peut plus s'infiltrer et s'écoule latéralement, à la faveur de la pente. L'élévation de la nappe peut aussi favoriser la sortie d'eau hypodermique dans le versant (Bravard et Petit, 2000). Ce processus est fréquent en zone tropicale lors de successions d'épisodes pluvieux, et particulièrement dans les zones de bas-fond caractérisées par des nappes peu profondes, ou sur des sols à faible perméabilité (illustration photos ci-dessous prises au même endroit en intervalle de deux mois).



Photo 6 : Milo au Pont de Babala, en rive droite. A gauche, photo du 2 juillet 2013. A droite, photo du 9 septembre 2013

L'eau qui ruisselle exerce sur le sol une force de cisaillement qui arrache les particules puis les transporte. Les conditions d'arrachement, de transport et finalement de dépôt dépendent de la vitesse du courant et de la taille des particules. Il existe ainsi pour un sol donné une vitesse critique d'arrachement et une vitesse limite au-dessous de laquelle les particules sédimentent. Des lois simples existent pour les rivières et l'érosion du chenal (Darboux, 1999), mais la complexité des écoulements sur les versants rend leur prédiction plus difficile.

Dans un premier temps, l'eau s'écoule en nappe et entraîne les particules fines détachées des agrégats par « effet splash » alors que les particules grossières restent sur place : il s'agit d'une érosion diffuse qui passe souvent inaperçue (Robert, 1996). C'est progressivement que de simples griffures, puis des rigoles décimétriques pouvant évoluer en ravines métriques apparaissent par suite de la concentration du ruissellement dans des zones de motifs agricoles (sillons, rangs, ...) ou dans les talwegs (Duchaufour, 2001).

Par ailleurs, des travaux sur parcelles expérimentales (Roose, 1977 ; Casenave et Valentin, 1989) et sur petits bassins versants (Thébé, 1987 ; Chevallier, 1988 ; Droux, 1999 ; Diallo, 2000 ; Karambiri, 2003) ont montré que l'intensité de l'érosion mécanique dépend des états de surface et en particulier, du couvert végétal et de la nature des sols. A l'échelle saisonnière, la turbidité des cours d'eau est influencée par le développement du couvert végétal au cours de la saison humide. Cet effet est beaucoup plus ressenti en milieu tropical, où les espèces végétales, généralement à cycle annuel, modifient considérablement les conditions de ruissellement. Dans les régions agricoles, les cultures réalisées pendant toute une saison sur des sols meubles et profonds entretiennent des turbidités élevées dans les cours d'eau.

En terme de transport spécifique (flux de matière ramené à l'unité de superficie du bassin versant), la répartition spatiale est beaucoup plus complexe. La liaison avec la taille du bassin versant semble beaucoup plus forte qu'avec le couvert végétal et l'environnement climatique. Pour les bassins versants dont la taille est inférieure à 10 000 km², à superficies égales, les bassins forestiers présentent des flux spécifiques plus faibles que ceux des bassins tropicaux à couverts de savanes (Lienou, 2007).

L'analyse des résultats obtenus à différentes échelles d'espaces ont permis de mieux comprendre les processus qui président au transport des particules depuis les versants jusqu'à l'exutoire des grandes unités hydrographiques. Roose (1973, 1977) et Diallo (2000) soulignent que les chiffres mesurés au niveau de la parcelle, ne sont pas applicables à l'échelle du bassin versant. Selon eux, et même de l'avis de Hadley et Shown (1976), une grande partie des sédiments (les plus grossiers) arrachés par l'érosion sont déposés avant d'arriver à l'exutoire. L'ampleur relative de cette perte a tendance à augmenter avec l'augmentation de la taille du bassin versant. Roose (1977), Walling (1983) pensent que,

schématiquement, l'exportation des sédiments à l'exutoire d'un bassin versant ne représenterait que 5 % de l'érosion effective. Diallo (2000) montre que sur le bassin versant de Djitiko (103 km²) au Mali, seulement 7 % des matériaux érodés sur une superficie de 1000 m² de versant arrivent à l'exutoire d'un bassin. Lamachère (2000) fait les mêmes observations sur un petit bassin versant de 44,5 km² au nord-ouest du Burkina Faso, où il obtient 40 t.km⁻².an⁻¹ à l'exutoire, 5 fois plus faible que la valeur de 200 t.km⁻².an⁻¹, mesurée sur une parcelle de 3000 m². Des observations similaires sont faites au Colorado où Hadley et Shown (1976) ont indiqué que seulement 30% des sédiments érodés dans de nombreux petits bassins tributaires (0,5 ; 5,2 ; 124,8 km²) du bassin de Ryan Gulch dans le nord-ouest des Etats-Unis, sont transportés à l'embouchure du bassin.

Des travaux effectués dans des unités hydrographiques plus grandes, soulignent également une diminution des matières en suspension vers l'aval. Ainsi, Sigha-Nkamdjou *et al.*, 1998a trouvent que la Sanaga perd, en hautes eaux (août et septembre), plus de 60 % de sa charge solide en 200 km de parcours ; alors que la charge solide varie très peu de l'amont vers aval en basses eaux (janvier). La même observation est faite par Gibbs (1967) sur le bassin versant de l'Amazonie.

II.2. Erosion des berges et du fond du chenal

L'érosion des berges est l'enlèvement de matériaux constitutifs de la berge sous l'action physique de l'eau et des particules déjà en suspension. La berge sépare le lit mineur et le lit majeur. Quant à l'érosion du fond du chenal, elle se produit lorsque le lit du cours d'eau n'est plus à l'équilibre avec les conditions de l'écoulement. Le déséquilibre peut être d'origine naturelle (crues, rétrécissement du lit du cours d'eau) ou anthropique (recalibrage, excavation) (Jantzi *et al.*, 2017). D'après les travaux effectués sur des rivières des Etats Unis, la Garonne, la Haute Tafna en Algérie et le Sénégal, ce type d'érosion produit 20 à 30% du tonnage des sédiments exportés (Probst *et al.*, 1992 ; Megnounif *et al.*, 2013).

II.3. Effets amplificateurs des actions anthropiques

L'érosion physique des sols et l'érosion des chenaux sont des processus naturels, mais qui peuvent être amplifiés par des actions anthropiques. La modification de l'usage des sols (pratiques culturales, restauration, confection des briques en terre cuite) et l'intensification de l'agriculture sont à l'origine d'une augmentation des flux de sédiments. Abernethy (1990) a étudié ces impacts sur de petits bassins versants asiatiques et a établi que les flux de MES avaient augmenté de près de 6% pour les 50 dernières années.

Zaimes *et al.* (2005) ont montré que dans l'Iowa, des parcelles ripariennes lorsqu'elles sont utilisées pour des pâtures permanentes et que les berges du cours d'eau ne sont pas protégées, exportent plus de particules que des parcelles cultivées, exportant elles-mêmes plus que des prairies non pâturées ou des bois. Selon les aires géographiques, les taux d'érosion des sols cultivés sont entre 16 et 900 fois plus élevés que ceux de sols sous conditions naturelles (Walling et He, 1999).

L'augmentation des surfaces imperméables (routes, toits, parkings) a entraîné une diminution des surfaces d'infiltration de l'eau dans le sol et une augmentation du ruissellement, résultant en une montée des eaux dans les cours d'eau plus rapide et moins étendue ("crues éclairs"), et de plus grande amplitude (Hollis, 1975). La suppression des méandres des cours d'eau pour produire des tronçons rectilignes ("recalibrage") a pour conséquence une augmentation des vitesses de transfert des masses d'eau et des sédiments (Wasson *et al.*, 1995). Ces deux actions contribuent à une érosion accrue des berges.

La construction de barrages influe également sur les flux de sédiments en stockant les particules à l'amont de ceux-ci. Quelques exemples probants sont les constructions : du barrage d'Assouan sur le Nil qui a fait chuter les flux de 100.10⁶ t an⁻¹ à près de zéro, et de barrages sur le Mississippi dans les années 50, qui ont entraîné une chute des flux de

sédiments de près de 70% alors que l'érosion des sols par ruissellement restait constante (Walling et Fang, 2003).

III. VARIATIONS DES TENEURS EN MES ET RELATIONS DÉBITS-CONCENTRATIONS EN MES

La charge totale en matières en suspension a varié significativement selon les deux saisons (sèche et humide). Les concentrations maximales de MES ont été enregistrées en période de montée de crue et ont évolué de 117 mg.L^{-1} au mois de juin à la station amont à 141 mg.L^{-1} à la station aval en octobre. En revanche, les concentrations minimales sont observées durant l'étiage et varient de 2 à 4 mg.L^{-1} respectivement de l'amont vers l'aval. Les valeurs moyennes pour chaque mois sont présentées à la figure 83. En saison pluvieuse, les concentrations ont été 5 à 6 fois supérieures à celles de la saison sèche.

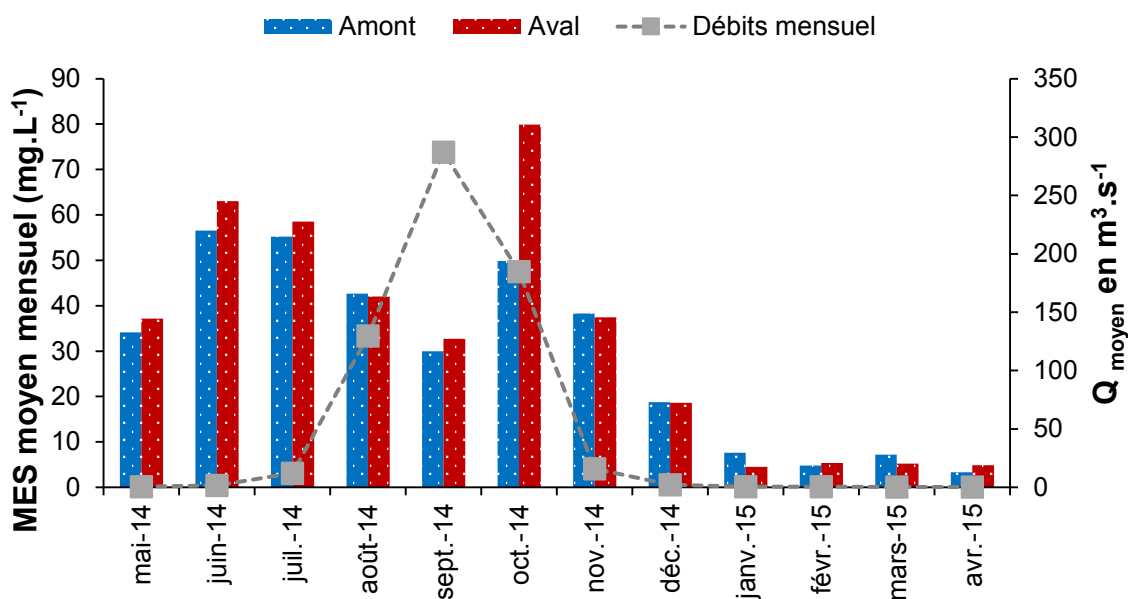


Figure 83 : Moyennes mensuelles de teneurs en MES aux stations amont (bleu) et aval (en rouge) et du débit (points gris) de la ville de Kankan

Une partie importante de la charge solide provient des rejets domestiques directs de la ville de Kankan et des particules entraînées par les eaux d'irrigation de quelques périmètres maraichers. Il convient de remarquer qu'en terme de composition, la part de la matière organique issue du plancton, des boues de feuilles, en suspension dans l'eau est beaucoup moins importante par rapport à la partie minérale et ne représente que moins de 25% des MES totales (Sow, 2012).

Pour les deux stations, et pour l'ensemble de la période d'observation, les concentrations en MES ne sont pas étroitement liées aux débits (figures 84 et 85) ; les régressions apparaissent de qualité faible. Du fait du caractère du bassin versant, la crue du Milo est relativement étalée dans le temps. En raison de l'insuffisance des moyens techniques à disposition, il n'a pas été possible pour nous de traiter séparément de manière instantanée la montée de crue et de décrue comme dans le cas de bassins au fonctionnement impulsif (Martin *et al.*, 1996 ; Fiandino et Martin, 2004). Les variations en % des MES entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan, calculés de la même manière que pour les majeurs et les Balances ioniques se trouvent sur la figure 86 dont les variations temporelles coïncident bien avec celles de la figure 85. La précision de cette variation de MES (Δ en %) a été calculé selon la formule suivante, en considérant que les débits aux stations A et B sont les mêmes car il n'y a pas d'affluents ni d'apports latéraux importants d'eau entre A et B :

$$\Delta(\%) = \frac{MES_{(station\ B)} - MES_{(station\ A)}}{MES_{(station\ A)} + MES_{(station\ B)}} \times 200 \dots\dots\dots \text{Equation 15}$$

Avec :

$\Delta(\%)$ = différence relative sur MES exprimée en pourcentage ; $MES_{(station\ A\ et\ B)}$ en $mg.L^{-1}$

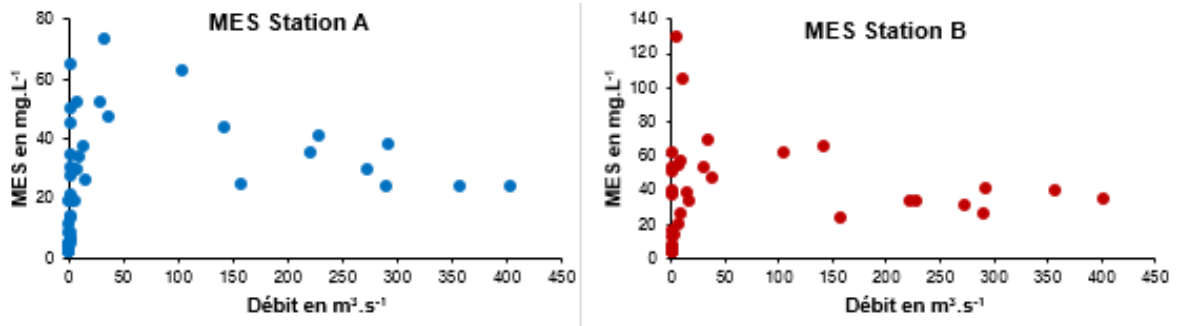


Figure 84 : Relation entre les concentrations en MES et les débits dans les eaux du Milo aux stations amont (ronds bleus) et aval (ronds rouges) de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2015

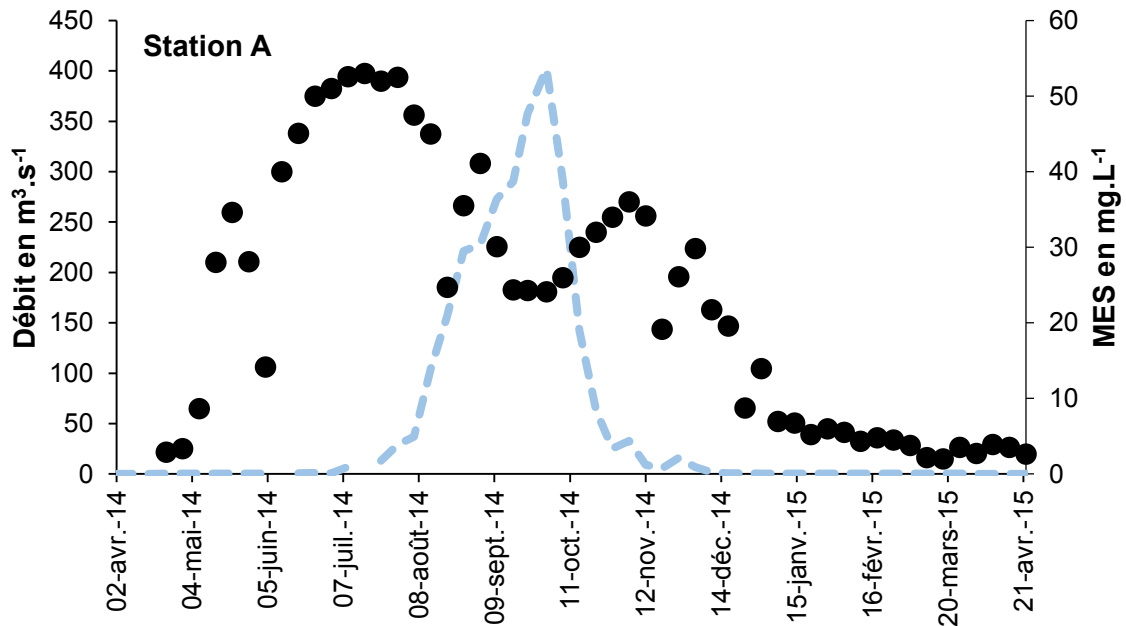


Figure 85 : Variations temporelles des concentrations en MES et des débits sur le Milo à la station amont de la ville de Kankan au cours de la période 2014-2015

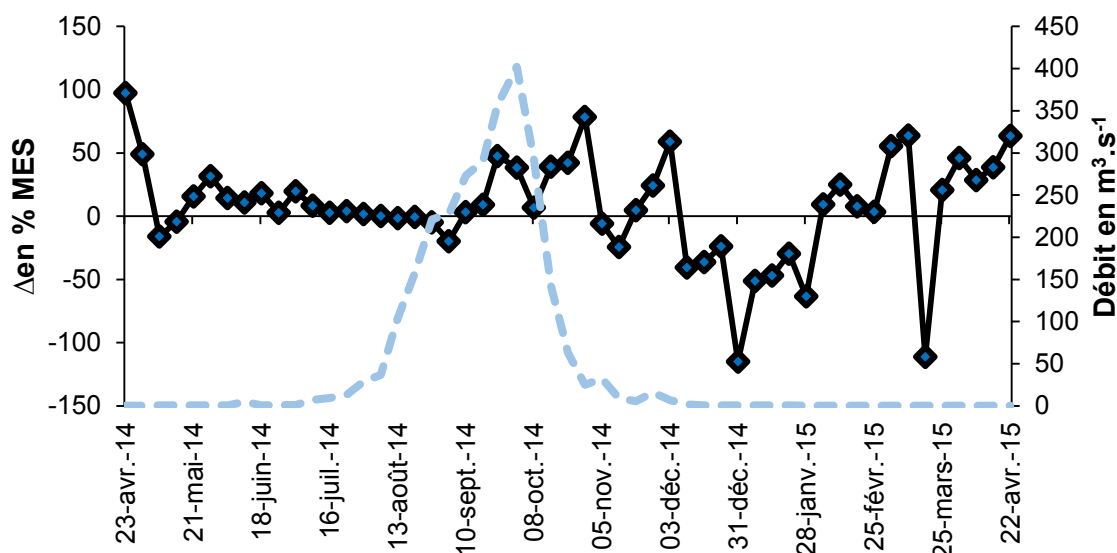


Figure 86 : Evolutions temporelles du débit et du $\Delta\%$ des flux de MES entre les stations amont (A) et aval (B) de la ville de Kankan

Il est bien visible sur la figure 86 que durant la période avant et pendant la montée de crue, les MES augmentent rapidement à cause de l'érosion des sols et de la remise en suspension des sédiments de fond du lit du Milo. Durant cette phase le $\Delta\%$ est proche de zéro. Ce qui veut dire que tout ce qui passe en A est égal à ce qui sort en B : il n'y a pas de perte par sédimentation en A et B, ni de rejets anthropiques en A et B.

Inversement à partir du maximum de crue puis pendant la période de décrue, les teneurs en MES diminuent globalement avec néanmoins une dilution au maximum de crue puis un pic en fin de descente de crue. Si on regarde maintenant le $\Delta\%$ il est positif ($B > A$) au maximum et en descente montrant que durant cette période il y a une remobilisation des sédiments de fond déposé entre A et B et/ou une augmentation des rejets anthropiques de MES entre A et B. Inversement en période de fin de décrue et de basses eaux post-crue, on a des $\Delta\%$ négatif ($B < A$) montrant une phase de dépôt des MES entre A et B pour alimenter la sédimentation.

Sur la courbe de la figure 86, on peut donc mettre évidences 3 phases :

- transport ($\Delta=0$) ;
- érosion des sédiments de fond+rejets ($\Delta>0$) ;
- sédimentation dans le lit ($\Delta<0$) ; Il y a même une 4^{ème} phase de fin janvier à fin avril, où le Δ est de nouveau positif probablement à cause des rejets anthropiques en périodes de basses eaux.

IV. TRANSPORT DES MES

Une fois qu'une particule arrive dans le cours d'eau, elle est mise en mouvement par le courant et peut adopter plusieurs modes de déplacement : le charriage, la saltation et la suspension, c'est ce dernier cas qui nous intéresse. Le mode de transport dépend de la vitesse de l'eau et de la taille de la particule.

Le transport solide en suspension concerne le transport des matériaux les plus fins (généralement argiles, limons, microorganismes) qui peuvent être maintenus en suspension grâce à la turbulence de l'eau, sans aucun contact avec le fond. Une particule en suspension peut se déposer et alors être reprise par la suite soit en suspension soit faire l'objet d'un autre mode de transport, selon le contexte énergétique. Le matériel transporté en suspension est essentiellement composé de limons et argiles (Knighton, 1998 ; Bravard

et Petit, 2000). En période de faible débit, une suspension uniforme peut se développer sur l'ensemble de la colonne d'eau.

V. RELATION ENTRE LES FLUX DE MES ET LES DEBITS (Q) ET BILANS DES FLUX DE MATIERES TRANSPORTEES EN SUSPENSION

La réponse d'un bassin versant aux débits liquides et aux matières en suspension au cours d'une année hydrologique peut être connue en étudiant les relations entre les débits et les concentrations en MES. En effet, le flux de matières particulaires qui transite à un instant donné dans un cours d'eau résulte du produit de sa charge en suspension par son débit liquide (Probst, 1992). Selon, le même auteur, il existe 2 groupes de méthodes pour calculer le flux ; les méthodes déterministes, basées sur les relations entre les débits et les concentrations, et la méthode des bilans partiels basées sur les moyennes de concentrations, pondérées ou non par les débits. Dans le cadre de ce travail, la méthode des bilans partiels a été privilégiée. Avec cette méthode, la précision du calcul augmente avec la fréquence d'échantillonnage et elle est applicable à la fois aux MES et aux éléments dissous. Les flux instantanés de matières en suspension (MES) ont été calculés pour les stations amont et aval de la ville de Kankan en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Flux MES} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i \dots\dots\dots \text{Equation 16}$$

Sachant que :

$$C_i = C_{\text{moy}} = \frac{(C_1 \cdot Q_1) + (C_2 \cdot Q_2)}{Q_1 + Q_2}$$

$$Q_i = V_{\text{moy}} = \left\{ \frac{\sum Q_{\text{moy-Jour_Hebdo}}}{7} \right\} (60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 7)$$

$$\text{Flux}_{\text{Sp}} = \frac{\text{Flux}}{S_{\text{BV}}} \quad \text{où :}$$

C_{moy} = Concentration moyenne pondérée par les débits ;

C_i = concentration instantanée de MES lors du prélèvement ;

Q_i = Débit correspond au volume d'eau écoulé pendant la période i séparant deux prélèvements successifs ;

S_{BV} = Superficie du bassin versant à Kankan (9 704 Km²).

Flux en t.s⁻¹ ; Q = débit (m³.s⁻¹) ; C = concentration de la matière en suspension totale (mg.L⁻¹) ; Flux_{Sp} = flux spécifique en t.km⁻².s⁻¹ ; S_{BV} = superficie du bassin versant (km²). Le flux spécifique permet de caractériser le taux d'érosion mécanique.

Selon Lienou (2007), la corrélation entre la période de montée des eaux et celle de la décrue en zone de savane (Mbam à Goura et Logone à Kousseri) diffère entre les zones de forêts équatoriales et les forêts d'altitude. Ceci montre un changement dans le processus dynamique d'érosion et de transport dans les bassins versants au cours des deux phases d'écoulement (crue et décrue), lequel traduit nettement la modification du couvert végétal. La droite en décrue reste généralement en dessous de celle en crue, ce qui s'explique par une baisse de la performance des agents érosifs (pluie et ruissellement, notamment). Sur le Milo qui est plutôt dans la zone soudano-guinéenne, cela se vérifie en début de crue,

mais s'inverse rapidement avec le pic de crue et la décrue (figure 87). La décrue semble plus érosive que la montée de crue. Cela s'explique par le fait que les sédiments de fonds sont beaucoup plus fins en période de décrue. Cette propriété granulométrique, pourrait faciliter leur remise en suspension.

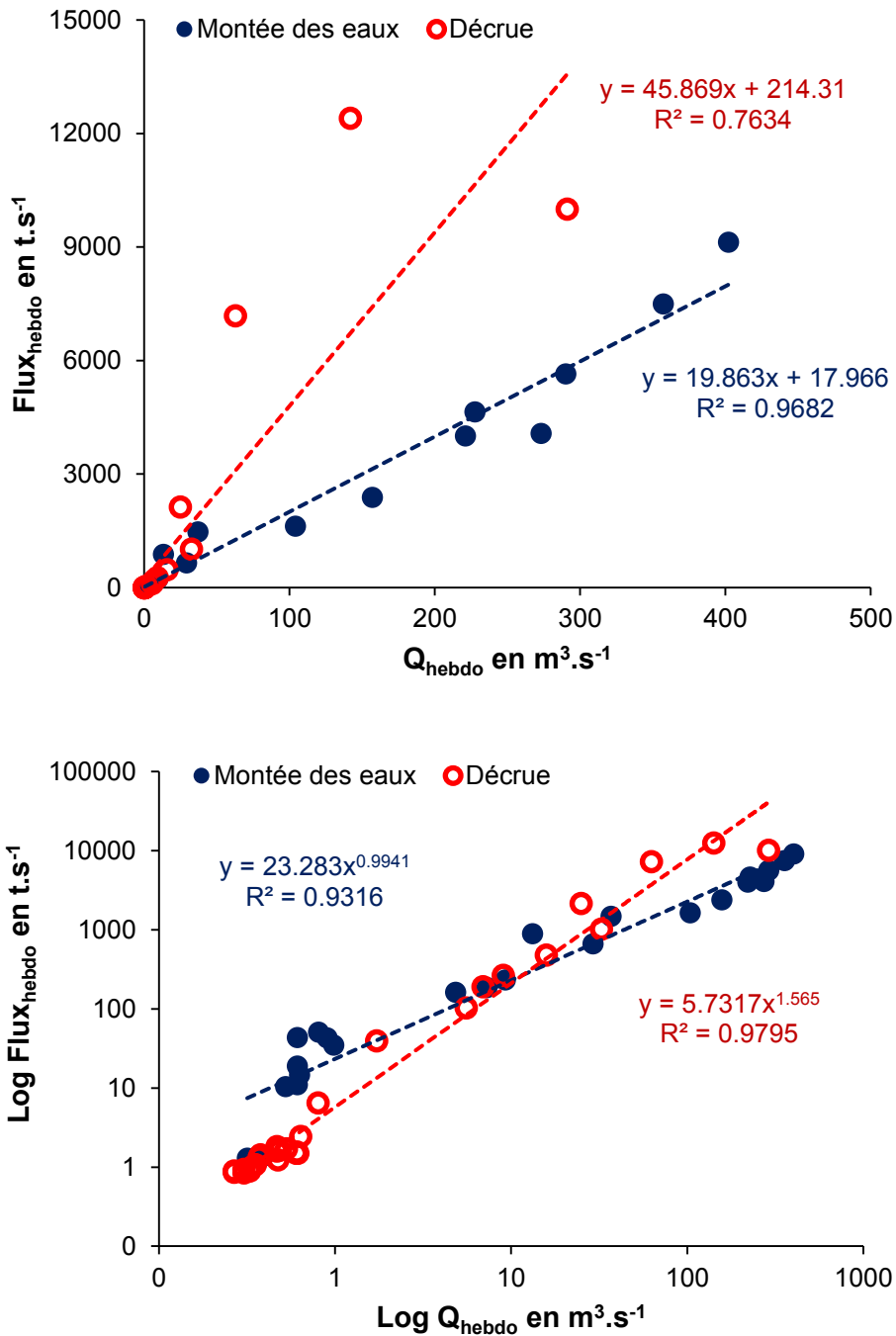


Figure 87 : Relations entre les flux des matières en suspension calculés semaine par semaine et les débits hebdomadaires du Milo à la station aval, (zone soudano-guinéenne). En haut relation en coordonnées normales ; en bas, valeurs logarithmiques

Pour les stations A et B du Milo à Kankan, les relations flux-débit sont présentées sur la figure 88. Il est clairement visible que l'augmentation des flux correspond à une augmentation du débit. Cette corrélation est légèrement plus marquée en aval par rapport à l'amont.

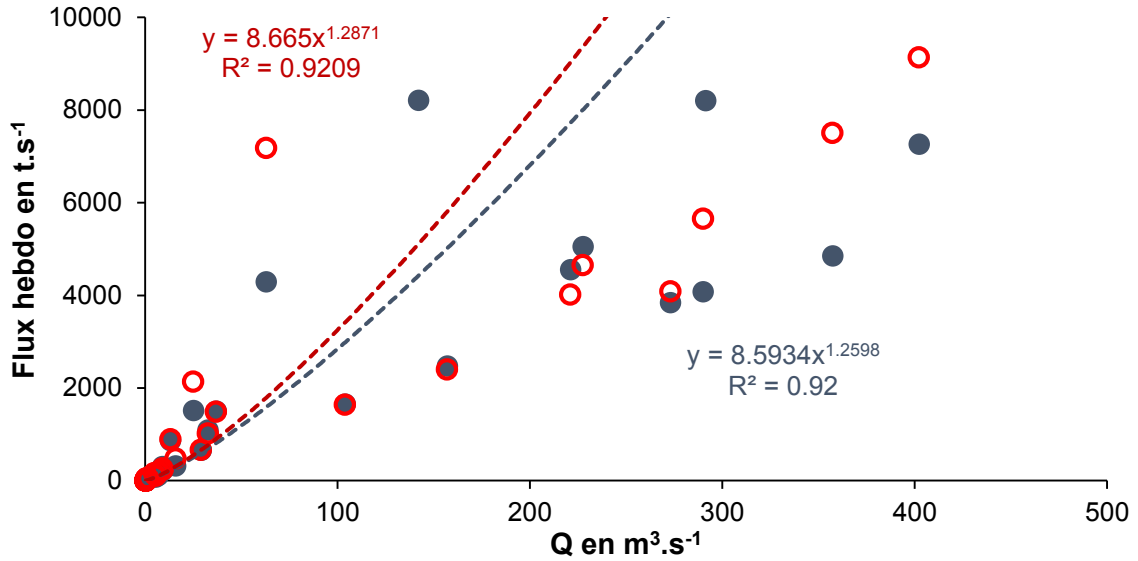


Figure 88 : Relation entre les flux de matières en suspension hebdomadaires ($t.s^{-1}$) et les débits liquides ($m^3.s^{-1}$) moyens hebdomadaires dans Milo pour la saison 2014 – 2015. Stations amont (ronds bleus) et aval (cercles rouges) de la ville de Kankan

Bien que les variations hebdomadaires soient importantes, on retrouve une relation générale entre les concentrations en MES et les débits. Il n'y a pas de relation simple univoque entre les concentrations en MES et les débits, ces relations forment des boucles d'hystérésis (figure 89) avec une allure en forme d'un huit couché. Dans ce cas-ci, le maximum de concentration se produit après le maximum de la crue. La Figure 90 illustre pour chacune des stations les relations globales entre le débit et la charge en MES établies pour les mesures hebdomadaires. Le niveau de concentration en MES, montre une faible différence entre les phases 1 (montée des eaux) et 2 (décrue) de la crue. Il serait nécessaire d'étudier d'autres années pour voir si cela est significatif.

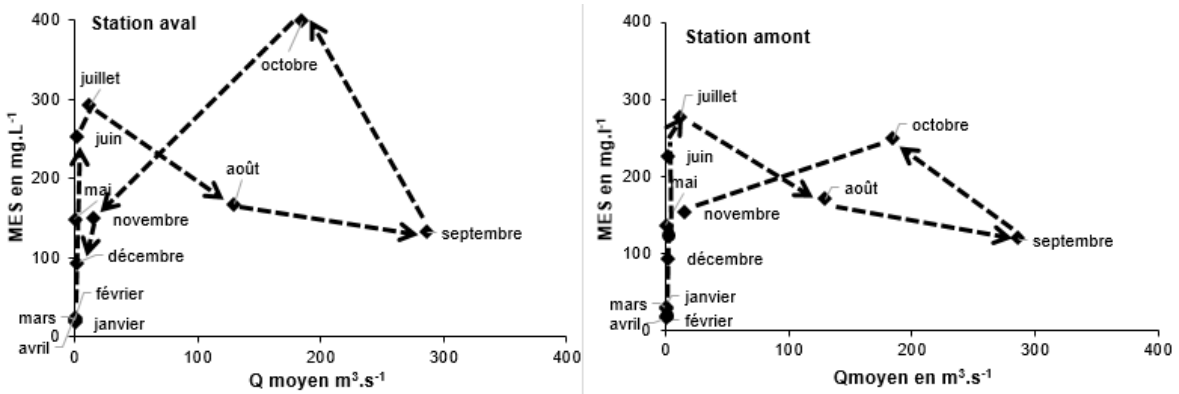


Figure 89 : Relations entre le débit ($m^3.s^{-1}$) et le total mensuel des MES ($mg.L^{-1}$) pour la rivière Milo à la station aval de la ville de Kankan

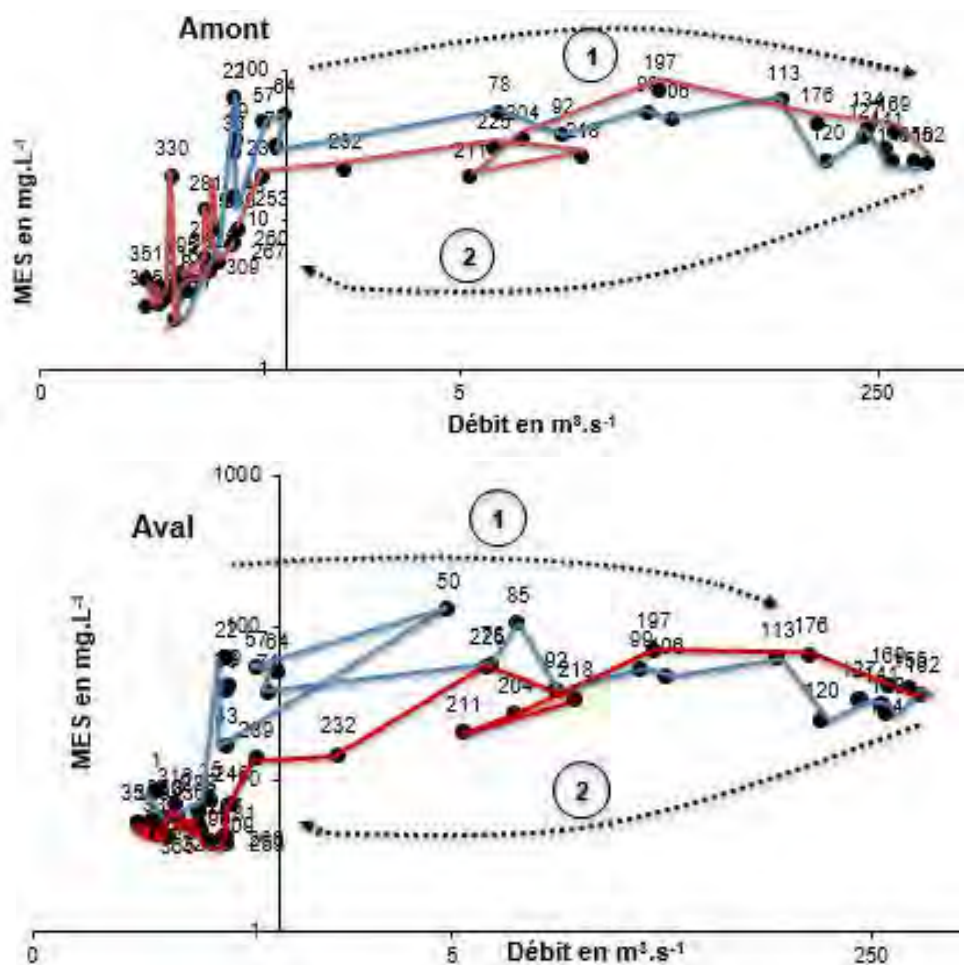


Figure 90 : Relations entre les débits et les concentrations de MES pour la station amont (en haut) et aval (en bas) de la ville de Kankan pour la période d'observation des flux particuliers (2014 – 2015). Montée des eaux (courbes bleues), décrue (courbes rouges)

Ce type de cycle a déjà été observé à l'échelle d'une crue de quelques heures et/ou annuelles sur des petits bassins ruraux et urbains (Brunet et Gazelle, 1995 ; Droux *et al.*, 1997 ; Lefrançois, 2007 ; Megnounif *et al.*, 2013) ou à l'échelle annuelle pour les fleuves tropicaux d'Afrique centrale et occidentale : Congo, Oubangui, Niger (Olivry *et al.*, 1988, 1995b), Chari, Sénégal, Niger (Gac, 1980, 1986 ; Orange 1992). Ce comportement est classiquement attribué à la succession de 3 périodes au cours desquelles la dynamique des MES est différente : érosion, transport et sédimentation (Gac, 1986 ; Meybeck, 1984 ; Kattan *et al.*, 1987 ; Olivry *et al.*, 1989 ; Orange, 1992 ; Picouet, 1999) :

1. la période initiale : en début de crue, la concentration en MES croît très rapidement en fonction du débit. Cette phase correspond à une période d'érosion des sols avec détachement et rabotage de la surface du fait des forces de cisaillement produites par le ruissellement. En effet, les sols qui ne sont pas encore protégés par la végétation durant la longue période de saison sèche, se dégradent assez facilement et les particules produites sont susceptibles d'être transportées par le ruissellement vers le cours d'eau. Les reprises de laisses de crues et des dépôts antérieurs, ainsi que l'érosion des berges peuvent être une autre source de MES pour la rivière. Les MES ainsi arrachées au bassin et/ou remises en suspension sont transportées par le cours d'eau, et le pic de MES arrive donc très rapidement parfois, précédant l'arrivée du maximum de crue ;
2. la seconde période plus calme, correspondant plutôt à une phase de transport durant laquelle l'érosion est généralement atténuée. Elle dure durant toute la saison des pluies et la concentration en MES diminue progressivement tandis que dans

certain cas les débits continuent d'augmenter de manière importante. Ce phénomène est à mettre en relation avec le processus classique de diminution puis d'épuisement du stock disponible de matériaux érodables sur le bassin versant (diminution de la fourniture sédimentaire) et sans doute aussi avec la mise en place progressive de la végétation qui s'est développée entre temps et qui joue alors un rôle de protection des sols. L'érosion est ralentie, la charge solide est diluée par une forte augmentation de débit et par une contribution sans doute de plus en plus importante des affluents, et de l'écoulement souterrain (très peu chargé en MES) ;

3. enfin, la période de sédimentation et d'alluvionnement qui se traduit par la diminution simultanée de la charge solide et du débit. Au cours de cette phase, l'unique source de MES reste l'érosion des berges et du lit de la rivière. Le débit diminue progressivement avec la décrue et la rivière perd de sa compétence d'érosion et de transport. Les particules peuvent être finalement déposées dans le lit majeur et les plaines inondées. Les concentrations en MES sont faibles, c'est la période où les eaux redeviennent limpides.

Même s'il n'existe pas de relation simple entre la concentration de MES et l'intensité des écoulements, la relation fréquemment utilisée $C = aQ^b$ (avec $b > 1$) liant la concentration en MES du cours d'eau avec son débit (Walling & Weeb, 1981 ; Ferguson, 1986 ; Meybeck *et al.*, 1996 a,b,c) est parfaitement adaptée pour décrire les relations MES/débits non univoques de type hystérésis rencontrées sur le Milo.

VI. EVOLUTIONS AMONT-AVAL DES CONCENTRATIONS ET FLUX DE MES EXPORTEES PAR LE MILO A KANKAN

Les concentrations et les flux de matières obtenues sur les deux stations de Kankan (amont et aval) sont comparés, en examinant les modes de variations des concentrations et des flux au cours de la période 2014-2015.

La concentration moyenne annuelle des eaux du Milo en amont de la ville est de $28,3 \text{ mg.L}^{-1}$, tandis que pour l'aval, elle est de $32,1 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le même débit. Ces concentrations restent toutefois très faibles par rapport à d'autres rivières et fleuves du monde comme notamment le Sénégal à la sortie de son bassin supérieur (MES= 232 mg.L^{-1} ; Orange, 1992) ou le Mbam (MES= $146,5 \text{ mg.L}^{-1}$; Ndam Ngoupayou *et al.*, 2007). En revanche, elles sont du même ordre de grandeur que celles d'autres fleuves et/ou cours d'eau africains comme la Gambie (32 mg.L^{-1}), le Congo à Brazzaville (26 mg.L^{-1}), l'Oubangui à Bangui (31 mg.L^{-1}), le Niger (allant de 24 mg.L^{-1} à Banankoro à 45 mg.L^{-1} à Bamako), la Sanaga ($47,5 \text{ mg.L}^{-1}$), l'Ouham en République Centre Africaine ($56,2 \text{ mg.L}^{-1}$) et le Chari à N'Djaména (76 mg.L^{-1}).

Par ailleurs, les valeurs de MES du Milo à Kankan (45 et 51 mg.L^{-1}) en 1987, données par Orange (1990), semblent particulièrement élevées et sont en fait liées aux périodes de prélèvements qui concernaient uniquement les hautes eaux (montée et descente de crue) correspondant aux mois de juin à novembre, et non à la totalité du cycle hydrologique complet de l'année 1987. Pour la même période (juin à novembre 2014), malgré la baisse du débit de plus de 50% en trois décennies, nous avons trouvé durant cette étude des valeurs analogues : 46 mg.L^{-1} en amont et 54 mg.L^{-1} en aval de la ville de Kankan (figure 91).

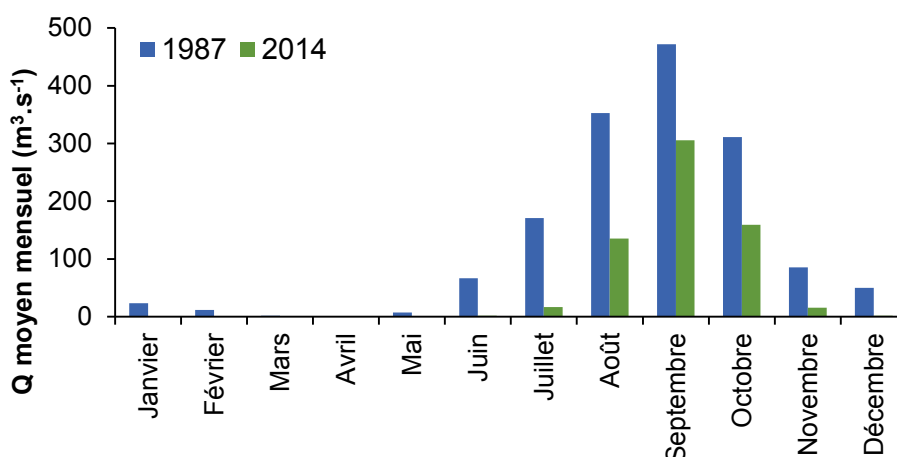


Figure 91 : Comparaison des débits mensuels entre les années 1987 et 2014

Le transport spécifique annuel calculé varie de 6 à 8 t.km².an⁻¹ entre l'amont et l'aval de la ville de Kankan distant de 12 km. Il ressort de ces valeurs de transport particulaire du Milo (figure 92) que cette augmentation de 20% entre l'amont et l'aval représente les rejets de la ville de Kankan et de l'érosion du lit du cours d'eau entre Bordo et Karifamoriah. La valeur moyenne du flux spécifique du Milo 7,1 t.km².an⁻¹ est très voisine à la moyenne des transports particuliers estimée à 7,9 t.km².an⁻¹ par Boéglin et Probst (1996) pour l'Afrique tropicale occidentale et centrale. Elle reste aussi superposable par rapport aux valeurs obtenues en différentes stations sur le Niger en Guinée (Banankoro) et au Mali (Koulikoro), ou sur d'autres cours d'eau d'Afrique tropicale notamment le Tinkisso à Dabola (Guinée), la Gambie amont à Kédougou (Sénégal) par Orange (1992) et Picout (1999). Le flux spécifique du Milo est comparé ci-dessous dans la figure 93 à celles obtenues sur les principaux cours d'eau de l'Afrique tropicale depuis les années 1955 à aujourd'hui à travers les publications des auteurs que voici : Gallaire (1955) ; Gac et Pinta (1973) ; Meybeck (1979) ; Gac (1980) ; Lô (1984) ; Gac et Kane (1986a, 1986b) ; Camail *et al.* (1987) ; Kattan *et al.* (1987) ; Olivry *et al.* (1988) ; Martin et Probst (1991) ; Orange (1992) ; Probst *et al.* (1992) ; Boéglin et Probst (1996) ; Gourcy (1996) ; Picouet (1999).

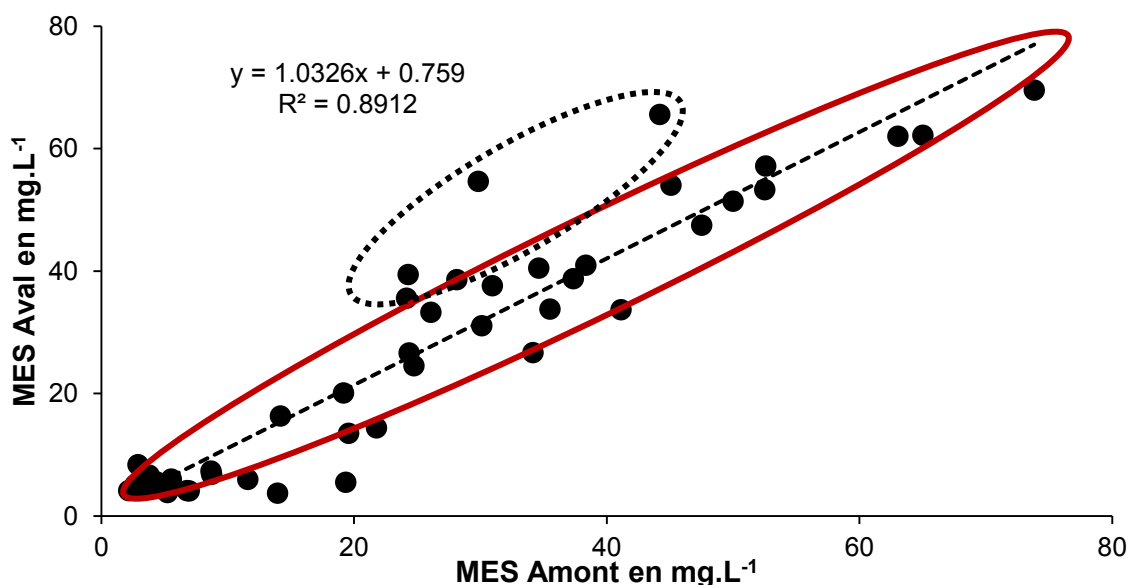


Figure 92 : Relation entre la charge en MES mesurée sur le Milo en aval de la ville de Kankan et celle mesurée en amont. Les points entourés par l'enveloppe pointillés représentent des charges en MES plus importantes à l'aval qu'à l'amont, mettant en évidence une contribution des rejets de la ville de Kankan

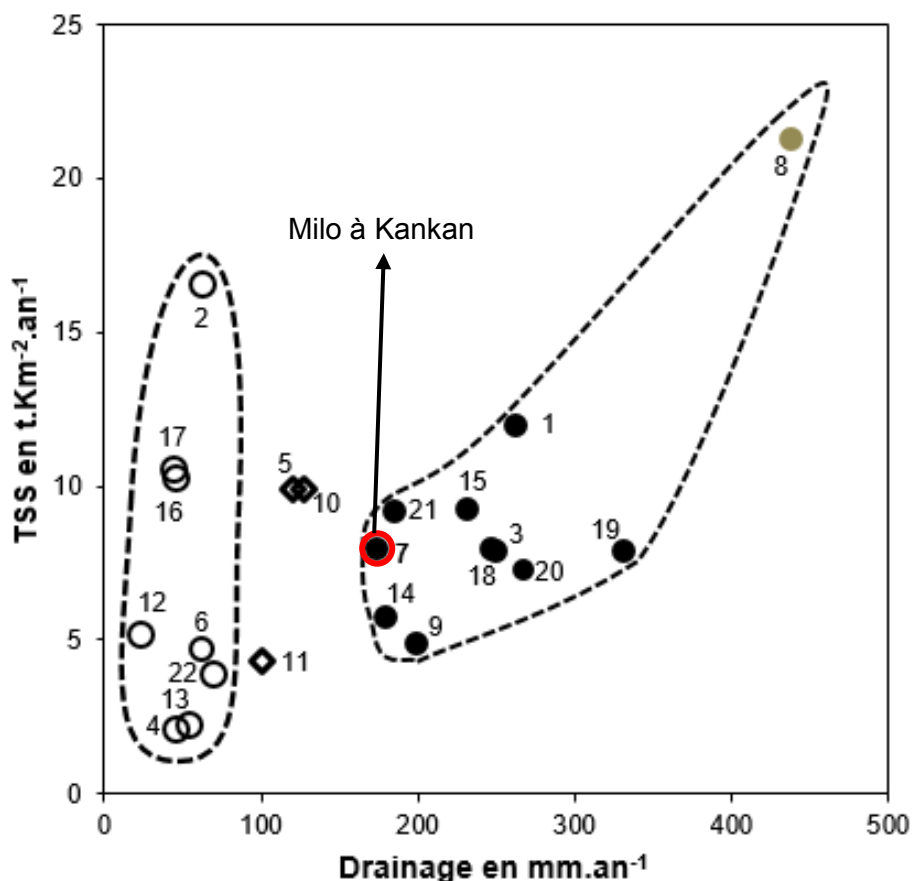


Figure 93 : Relation entre le transport spécifique de MES et l'intensité du drainage pour 20 bassins fluviaux d'Afrique tropicale. 1 Niger à Siguiri, 2 Falémé aval à Kidira, 3 Gambie amont à Kédougou, 4 Gambie aval à Gouloumbou, 5 Logone Chari amont à Lai Manda SSahr, 6 Logone Chari aval à N'Djaména, **7 Milo à Kankan (cette étude)**, 8 Milo à Kankan (Orange, 1992), 9 Niger amont à Bamako, 10 Niger aval à Lokoja, 11 Niger entrée cuvette à Ké-Macina, Douna, 12 Niger moyen à Niamey, 13 Niger sortie cuvette à Diré, 14 Oubangui à Bangui, 15 Ouham à Batangafo, 16 Sénégal à Bakel, 17 Sénégal aval à Dagana, 18 Tinkisso amont à Dabola, 19 Niger à Banankoro, 20 Niger à Koulikoro, 21 Niger_Ké-Macina, 22 Bani à Douna

Ces concentrations relativement faibles rencontrées sur le bassin du Milo à Kankan se traduisent par des flux spécifiques inférieurs à $10 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Ces valeurs sont évidemment très faibles par rapports à d'autres fleuves tropicaux du globe peu anthropisés tels que l'Amazone $221 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Meade *et al.*, 1985). Ils sont par contre dans le même ordre de grandeur que certains fleuves guinéens et africains comme le Tinkisso avec $8 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ ou la Gambie avec $8 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Orange, 1990) ; le Congo avec $8,8 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Laraque *et al.*, 1995) ; le Bani $3,9 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$, le Niger à Banankoro avec $7,3 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ à Bamako avec $9,2 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Picouet, 1999) et à son embouchure avec $19 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Milliman & Meade, 1983). Les taux spécifiques faibles de ces cours d'eau africains proviennent des faibles altitudes moyennes de leurs bassins versants (Milliman & Meade, 1983 ; Milliman & Syvitski, 1992 ; Summerfield & Hulton, 1994), et surtout de la structure très ancienne du craton ouest africain, longtemps resté stable, sur lequel l'érosion a pénéplané les reliefs, formant en surface des cuirasses plus résistantes (Lienou, 2007).

Sur le Milo, la faiblesse des flux spécifiques observés est à mettre en relation avec la lithologie (couvertures ferrallitiques $> 70\%$ cf. figures 5 et 6) de la zone d'étude et la durée de suivi. En effet, Boeglin et Probst (1996) avaient trouvé un résultat similaire ($4,9 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) sur le Niger à Bamako entre 1990 – 1992. De plus, les taux observés sur le Milo peuvent être comparés à ceux du bassin du fleuve Sénégal dont la valeur moyenne est de $16,7 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur 9 années (Gac & Orange, 1990) d'une part, et d'autre part, tout au long du bassin du Niger de Banankoro à Ké-Macina respectivement de $7,3$ à $9,2 \text{ t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$ sur 8 années

(Picouet, 1999). Ces différences trouvent en partie leur explication par la taille plus grande des bassins du Sénégal et du Niger par rapport au bassin du Milo et aussi au fait que le Milo coule dans une vallée alluviale/colluviale sableuse avec une faible pente au niveau de Kankan. Ces deux caractéristiques font que le Milo draine un environnement peu propice à l'exportation de matières particulaires.

VII. VITESSE D'ÉROSION MÉCANIQUE

La démarche consiste à estimer à partir du flux de matières en suspension dans les eaux du Milo, rapportée à un mètre cube de sol, la vitesse moyenne d'ablation mécanique qui réduit l'épaisseur du sol en partant du principe que les eaux de ruissellement sont le principal agent d'érosion mécanique. Cette vitesse d'érosion mécanique (V_m) que l'on peut exprimer en mètre de sol érodé par millions d'années (Ma) pour un sol de densité 2 (Boeglin *et al.*, 1997, 1998), a été calculée aux stations amont et aval de la ville de Kankan selon la formule suivante :

$$V_m = \frac{\text{Flux}_{\text{Sp}}}{d} \dots\dots\dots \text{Equation 17}$$

où :

Flux_{Sp} représente le flux spécifique de MES (en $\text{Kg.Km}^{-2}.\text{an}^{-1}$) et d , la densité du sol (en Kg.m^{-3}).

En appliquant la formule ci-dessus, la quantité de matière érodée mécaniquement dans le bassin versant du Milo à Kankan est en moyenne de 3 mètres par million d'année. Cette valeur est du même ordre de grandeur avec celles obtenues par Boeglin *et al.*, (1997) sur le Niger à Siguiri et à Bamako (6 et 2,4 m/Ma) ou aux stations amont et aval du Chari (4,9 et 2,4 m/Ma). Par contre, cette vitesse d'érosion est deux à trois fois inférieure par rapport aux valeurs de Boeglin *et al.*, (1997) sur le Milo à Kankan en 1987. Ce décalage peut s'expliquer par une baisse de la pluviométrie (-11%) et par une chute drastique du débit (-50%) entre 1987 et 2014. De plus comme déjà mentionné plus haut, les données de Orange (1990) qui ont été utilisées par Boeglin *et al.*, (1997) pour calculer la vitesse d'érosion ne concernaient que la période de hautes eaux (juin à novembre 1987), surestimant ainsi les flux de MES.

VIII. CONCLUSION

Les résultats des mesures sur les transports de matières en suspension dans le Milo ont permis de ressortir les principales caractéristiques des variations temporelles et spatiales des teneurs en MES. Les concentrations hebdomadaires varient énormément au cours de la saison hydrologique, passant de 2 mg.L^{-1} en saison sèche (mars) à 117 mg.L^{-1} en saison pluvieuse (juin) en amont de la ville de Kankan contre 4 mg.L^{-1} à 117 mg.L^{-1} en aval, avec des concentrations moyennes respectives de 28 et 32 mg.L^{-1} . A l'échelle mensuelle, on observe une rapide augmentation des concentrations en début de saison des pluies jusqu'à une valeur maximale atteinte avant le maximum de débit. En saison pluvieuse, les concentrations ont été 5 à 6 fois supérieures à celles de la saison sèche. Ainsi, nous pouvons estimer la quantité de MES transportée annuellement par le Milo à la station amont de Kankan par le Milo à 62.10^3 tonnes.

L'analyse spatiale du transport en MES fait ressortir une augmentation de l'amont vers l'aval (distant de 12 km) de la concentration moyenne annuelle et des flux spécifiques de 6 à 8 $\text{t.km}^{-2}.\text{an}^{-1}$. Il ressort de ces valeurs de transport particulaire du Milo que cette augmentation de 20% entre l'amont et l'aval représente les rejets de la ville de Kankan et les apports de l'érosion du lit du cours d'eau entre Bordo et Karifamoriah. Ces flux de matières en suspension nous ont permis d'estimer la vitesse moyenne de l'érosion mécanique du bassin à l'amont de Kankan à 3 mètres par million d'année.

CHAPITRE VI

TRANSPORTS FLUVIAUX DISSOUS, BILAN DE L'ÉROSION CHIMIQUE ET CONSOMMATION DE CO₂ ATMOSPHERIQUE SUR LE BASSIN VERSANT DU MILO A KANKAN

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent ont permis d'estimer les flux particuliers transportés par le Milo et le bilan de l'érosion mécanique de son bassin versant. Pour chacune des stations, un flux spécifique a pu être calculé. Ces données assez précises ne nous renseignent pas sur tout ce qui se passe dans la colonne d'eau en termes de transport dissous, d'érosion chimique et de consommation de CO₂ atmosphérique. Selon plusieurs études (Meybeck, 1979 ; Berner & Berner, 1987 ; Appelo & Postma, 1993 ; Sigg *et al.*, 1994 ; Langmur, 1997 ; Picouet, 1999), le contenu chimique de l'eau d'une rivière dépend de nombreux facteurs dont la proportion d'eau provenant du ruissellement ou des nappes (avec des compositions en éléments dissous différentes), les apports atmosphériques (pluies et poussières), les réactions à l'intérieur du système gouvernées par des processus internes au cours d'eau (réactions biologiques ou équilibres physico-chimiques), le mélange des eaux de plusieurs tributaires, et les apports anthropiques.

Ce chapitre traite donc du transport en solution des éléments majeurs et du bilan de l'érosion chimique, mais aussi des transports dissous d'éléments, pour lesquels aucune donnée antérieure n'existe sur cette région. Enfin, l'utilisation d'un modèle géochimique permet d'estimer les taux d'altération chimique et de consommation de CO₂ actuels sur ce bassin versant, à partir de la composition chimique moyenne des eaux du Milo, corrigée des apports atmosphériques.

I. LES APPORTS ATMOSPHERIQUES EN ELEMENTS MAJEURS

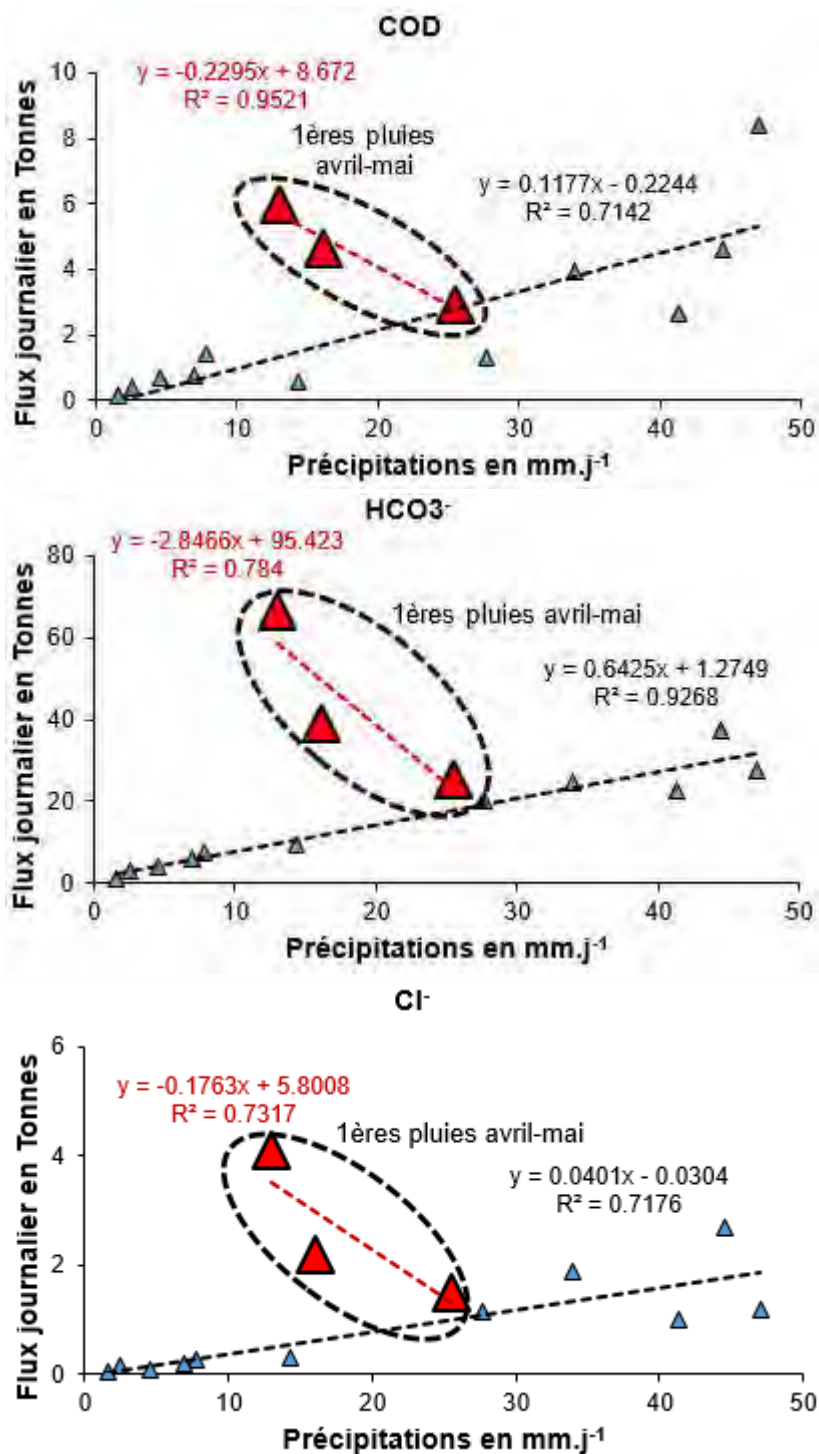
Les flux d'éléments (en t.an⁻¹) déposés sur le bassin lors des précipitations de 2014 à Kankan ont été reconstitués à partir des précipitations de 2015. Les concentrations (C en mg.L⁻¹) mesurées dans les pluies et la hauteur d'eau précipitée (H en mm) ramenée à la surface du bassin nous ont permis de calculer les flux pour chaque événement pluviométrique échantillonné. Le reste de l'année, les autres flux journaliers ont été recalculés à partir des équations reliant les flux journaliers mesurés à l'intensité des précipitations (cf. figure 94).

L'analyse des flux journaliers et/ou spécifiques de matières dans les eaux pluviales de Kankan a permis de démontrer clairement le nettoyage de l'atmosphère par le lavage des poussières atmosphériques caractérisé :

- par des concentrations assez fortes dans les premières pluies ;
- et la partie correspondante à la saison des pluies proprement dite (figure 94).

Ce phénomène déjà mis en évidence en ex URSS par Petrenchuk & Selenzneva (1970) constitue aussi une autre source d'apport en éléments chimiques. Ceci, va permettre de

donner un ordre de grandeur des apports atmosphériques, ce qui s'avère indispensable pour l'estimation des bilans d'altération chimique actuelle, de manière à corriger les flux d'éléments chimiques mesurés en rivière des flux apportés par les pluies.



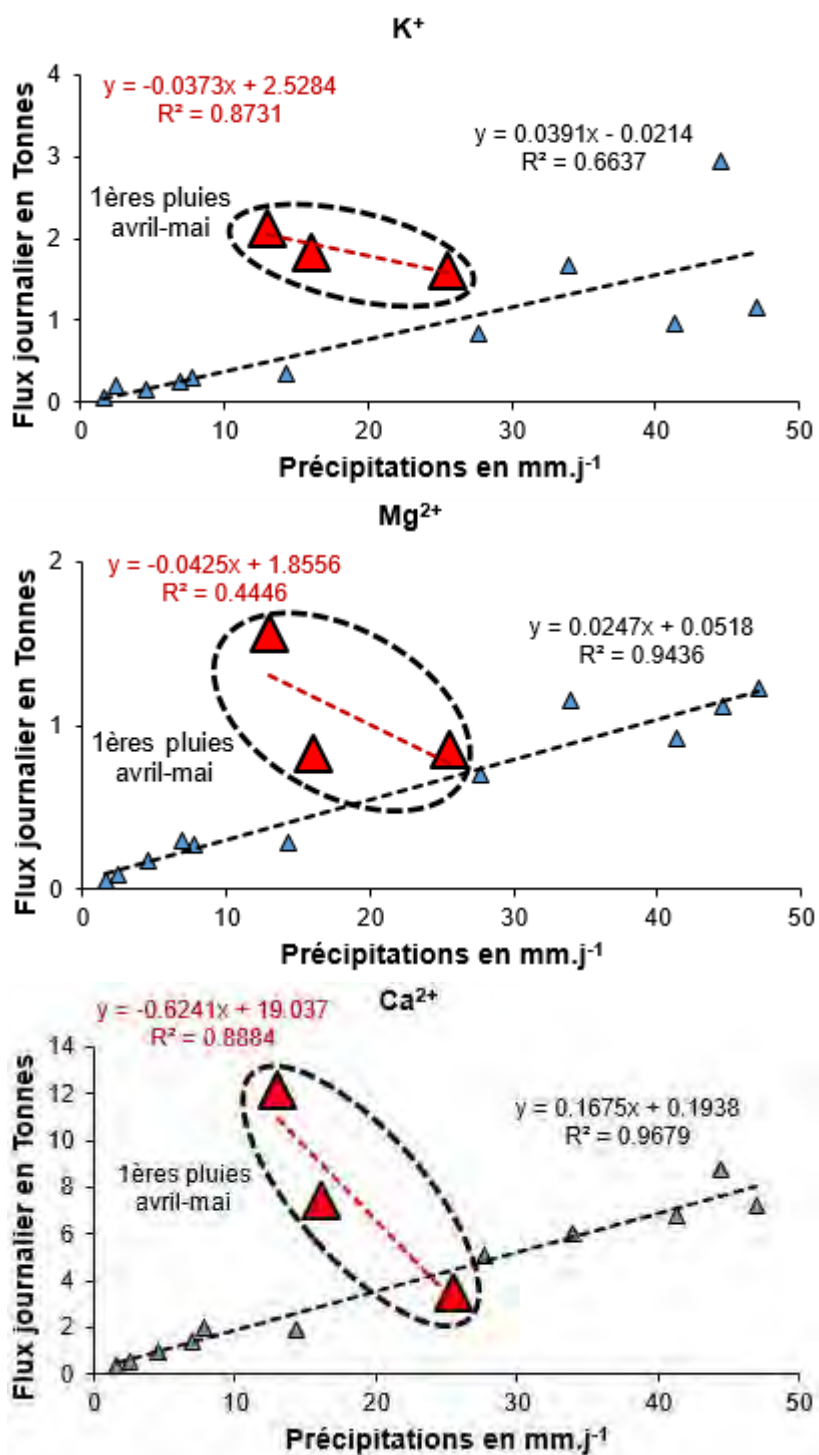


Figure 94 : Relation entre les flux journaliers d'éléments majeurs mesurés dans les eaux de pluies collectées à Kankan et ramenés à l'ensemble du bassin versant du Milo et l'intensité des précipitations mesurées à Kankan. Ces figures mettent en évidence le phénomène «wash-out» dans les eaux de pluies à Kankan lors des premiers évènements de l'année en avril et mai (triangles rouges)

En considérant les apports par espèces chimiques (tableau 27), l'ordre des quantités déposées dans la phase dissoute, devient : HCO₃⁻ >> Ca²⁺ > K⁺ > COD > Na⁺ > Cl⁻ > F⁻ > SO₄²⁻ > NH₄⁺ > Mg²⁺ > NO₃⁻ > SiO₂.

Tableau 27 : Flux total d'éléments majeurs (t.an⁻¹) dans la phase dissoute des eaux de pluies sur l'ensemble du bassin du Milo calculés à partir des mesures effectuées à la station de Kankan (Guinée)

	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺
Flux (t.an ⁻¹)	2773,11	102,85	163,31	17,39	99,86	183,58
	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SiO ₂	COD
Flux (t.an ⁻¹)	77,94	468,38	70,45	584,99	13,93	293,39

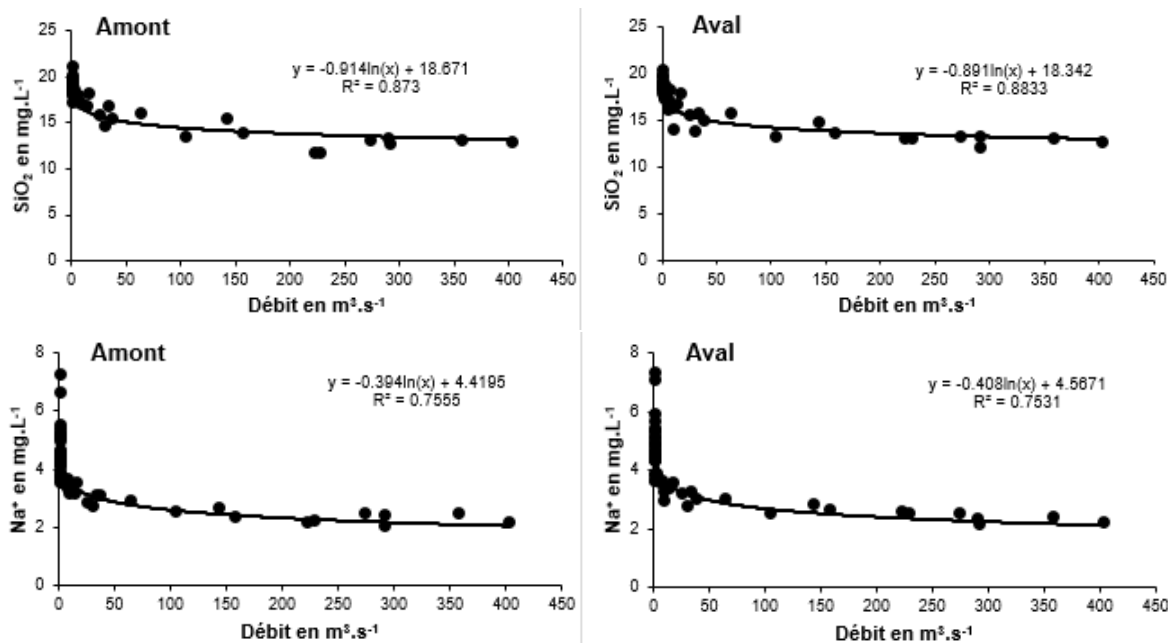
Pour l'ensemble de la saison et pour les 1 182 mm d'eau tombés à Kankan en 2014, les bicarbonates présentent de loin la plus forte valeur (2 773 t.an⁻¹) suivis par le calcium (585 t.an⁻¹). En revanche, la silice est l'élément dissous le moins abondant (14 t.an⁻¹).

Pour établir ces retombées en éléments dissous dans le bassin du Milo, il a été considéré de manière approximative que ces taux de dépôts sont constants sur l'ensemble du bassin étant donné que le point d'échantillonnage se situe dans l'agglomération de Kankan. Le bassin à 9 704 (superficie à la sortie de la ville de Kankan à Karifamoriah) km² a servi pour le calcul des retombées totales. Les résultats montrent que les retombées totales estimées sont très faibles par rapport aux flux de matière dissoute qui transitent par la rivière Milo.

II. LES ELEMENTS MAJEURS DISSOUS DANS LES EAUX DU MILO

II.1. Relation entre le débit (Q) et les concentrations (C) en éléments dissous

A l'exception des sulfates, nitrates et fluorures qui ne présentent aucune relation avec le débit, les meilleures corrélations trouvées avec les débits sont celles avec les concentrations en silice dissoute, sodium, magnésium et calcium (figure 95). En ce qui concerne les concentrations en bicarbonate et chlorure, les relations Q-C présentent quant à elles des phénomènes d'hystérésis (figure 96) (cf. chapitre V).



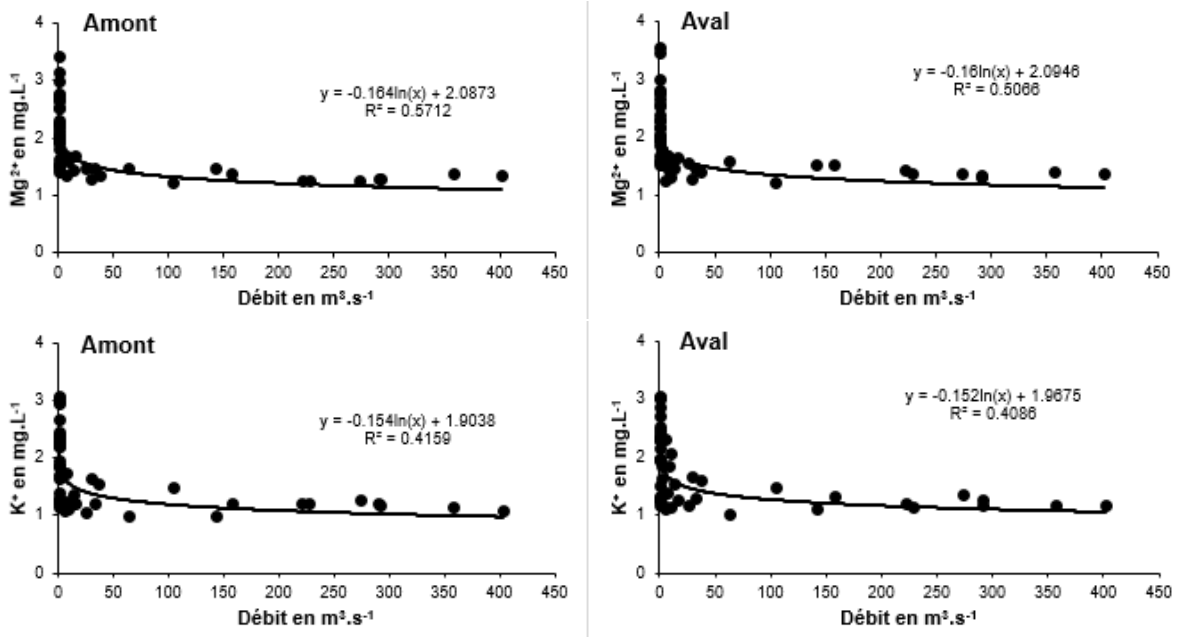


Figure 95 : Relations débit-concentration pour les différents éléments dissous (Silice, Na⁺, Mg²⁺ et K⁺) dans les eaux du Milo aux stations amont (à gauche) et aval (à droite) de la ville de Kankan

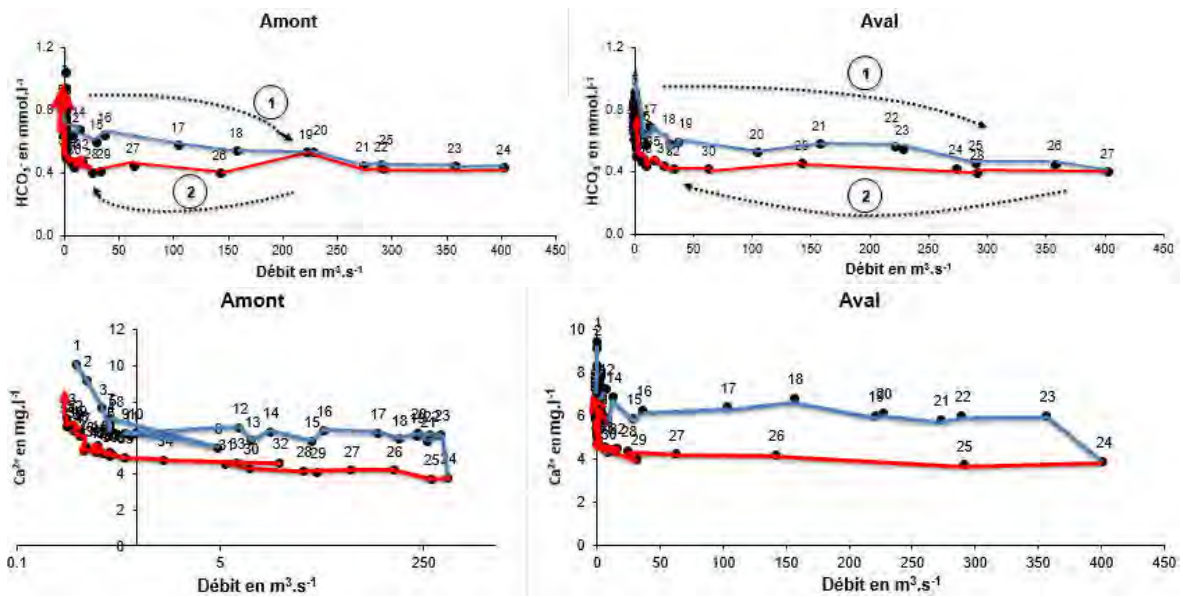


Figure 96 : Relations débit-concentration dans les eaux du Milo aux stations amont (gauche) et aval (droite) de la ville de Kankan : cas du bicarbonate et du calcium montrant des hystérésis entre la montée des eaux (courbes bleues) et la décrue (courbes rouges)

On observe donc ici en général des phénomènes de dilution des eaux du Milo quand les débits augmentent, montrant que la contribution des eaux de surface (pluies et ruissellement) généralement moins concentrées viennent diminuer la charge des eaux souterraines, généralement plus chargées en éléments dissous.

II.2. Calcul des flux d'éléments dissous

Le calcul des flux de matières dissoutes a été fait sur toutes les stations selon la même méthode que celle utilisée pour les matières en suspension. Cette approche de bilan partiel montre la bonne relation entre débit et concentration, donc la méthode de calcul des flux proposée est bien appropriée. Elle se définit comme suit :

$$\text{Flux dissous} = \sum_{i=1}^n C_i \cdot Q_i \quad \dots\dots\dots \text{Equation 18}$$

Sachant que :

$$C_i = C_{\text{moy}} = \frac{(C_1 \cdot Q_1) + (C_2 \cdot Q_2)}{Q_1 + Q_2}$$

$$Q_i = V_{\text{moy}} = \left\{ \frac{\sum Q_{\text{moy-Jour_Hebdo}}}{7} \right\} (60 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 7)$$

$$\text{Flux}_{\text{Sp}} = \frac{\text{Flux}}{S_{\text{BV}}} \quad \text{où :}$$

C_{moy} = Concentration moyenne pondérée par les débits ;

C_i = concentration instantanée de l'élément dissous ;

Q_i = Débit correspond au volume d'eau écoulé pendant la période i séparant deux prélèvements successifs.

Flux en $\text{t} \cdot \text{s}^{-1}$; Q = débit ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) ; C = concentration de l'élément dissous ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ; Flux_{Sp} = flux spécifique en $\text{t} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; S_{BV} = superficie du bassin versant (km^2) à Kankan. Le flux spécifique dissous permet de calculer la profondeur d'approfondissement du profil.

II.3. Les éléments majeurs

Le bilan mensuel et annuel des éléments majeurs dissous (\sum cations et anions) avec le COD et la silice dissoute a été établi pour la période d'avril 2014 à mars 2015 pour les stations amont et aval de la ville de Kankan (tableau 28).

Tableau 28 : Bilan mensuel en tonnes sur l'année 2014 – 2015 des éléments majeurs dissous (Σ cations et anions) avec le COD et la silice dissoute

Période 2014-2015	Amont (tonnes)												Aval (tonnes)												Δ TDS	
	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	COD	SiO ₂	TDS	HCO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	COD	SiO ₂	TDS	B - A	%
Avril	35	0	0	0	0	4	2	2	5	1	0	50	40	0	1	0	0	5	2	2	6	1	0	57	7	14
Mai	62	0	1	1	0	6	4	2	7	3	0	87	62	0	1	0	0	6	4	2	7	3	0	87	0	1
Juin	154	0	2	1	1	13	7	5	16	7	1	206	153	0	6	1	1	12	7	5	16	9	0	211	4	2
Juillet	1449	1	14	9	9	112	60	51	165	83	5	1959	1418	1	18	14	8	115	63	52	171	71	4	1937	-21	-1
Août	8878	8	72	51	61	620	334	342	1077	423	26	11896	9137	8	97	36	62	702	336	377	1089	459	27	12330	433	4
Septembre	18345	19	170	60	142	1597	781	863	2714	1078	67	25836	17972	16	212	120	139	1587	793	903	2586	1029	67	25438	-398	-2
Octobre	17389	5	154	10	63	1611	725	919	2586	1094	73	24629	16936	5	336	0	86	1688	777	945	2586	989	70	24417	-212	-1
Novembre	1177	1	17	1	6	145	51	70	187	66	6	1725	1194	1	33	0	5	148	53	68	184	61	6	1754	29	2
Décembre	251	0	3	0	0	31	10	15	39	9	1	360	255	0	6	0	2	32	11	15	39	9	1	369	9	3
Janvier	47	0	0	0	0	6	2	3	7	2	0	67	48	0	0	0	0	6	2	3	7	1	0	68	1	2
Février	39	0	1	0	0	5	2	2	6	2	0	57	40	0	1	0	0	5	3	2	6	1	0	58	1	2
Mars	37	0	1	0	0	5	2	2	5	1	0	54	37	0	1	0	0	5	2	2	5	1	0	54	0	0
Total annuelle	47 863	35	436	133	283	4 154	1 980	2 277	6 814	2 767	179	66 924	47 292	31	711	172	303	4 310	2 052	2 377	6 702	2 634	177	66 779	—	—

L'évolution mensuelle du transport cumulé (figure 97) souligne le fait que la crue s'étale dans le temps en allant vers l'aval. Le transport de matières dissoutes suit le comportement de l'eau et on note :

- une différence minimale en janvier, février, mars, mai et juin ;
- une perte et/ou sédimentation en juillet, septembre et octobre ;
- un apport important en avril, juin, août, novembre et décembre entre les deux stations.

Pour chacune des deux stations, 93% du transport se produit en période de hautes eaux durant les mois d'août à octobre. Septembre et octobre totalisent les 75% du total annuel. Les sept mois de décembre à juin ne représentent que 1% du total annuel ; tandis 6% sont concentrés entre juillet et novembre et les 18% restantes passent au mois d'août.

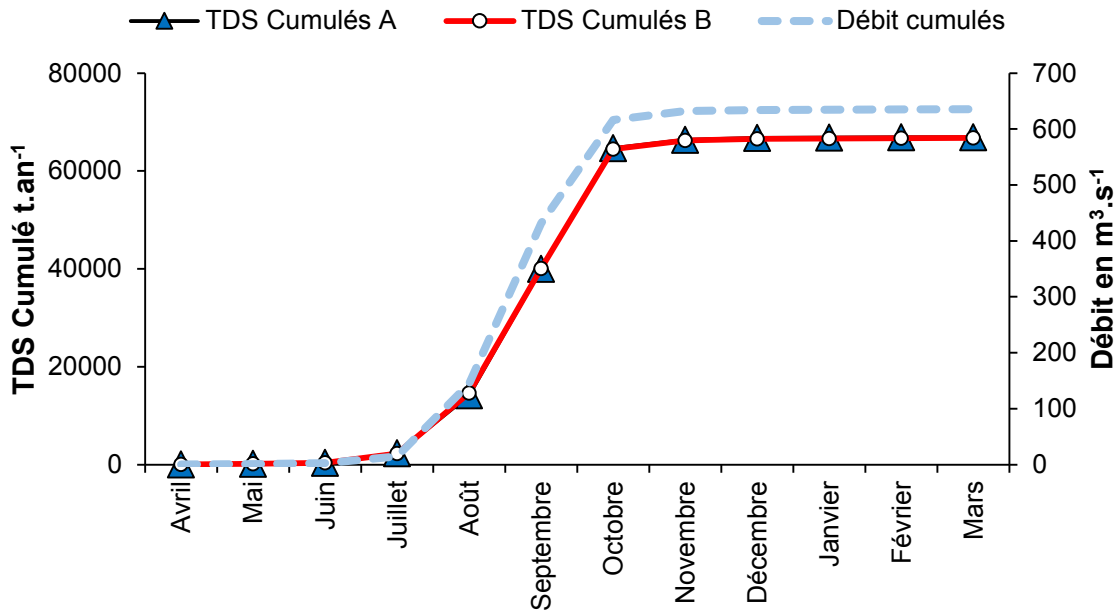
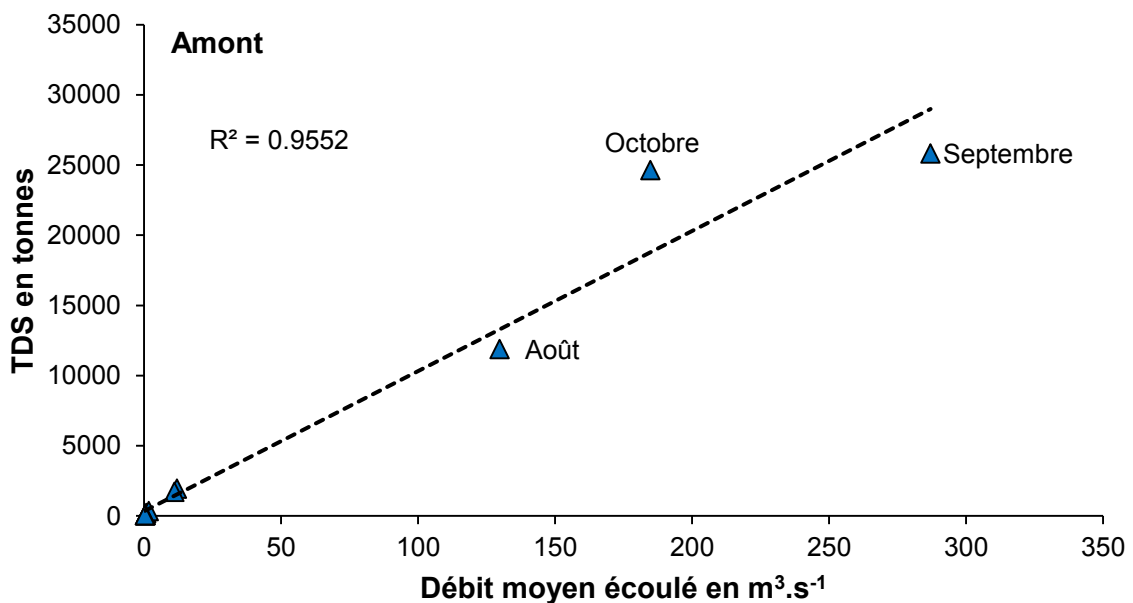


Figure 97 : Transport mensuel cumulé de matières dissoutes en 2014 – 2015 du Milo à Kankan



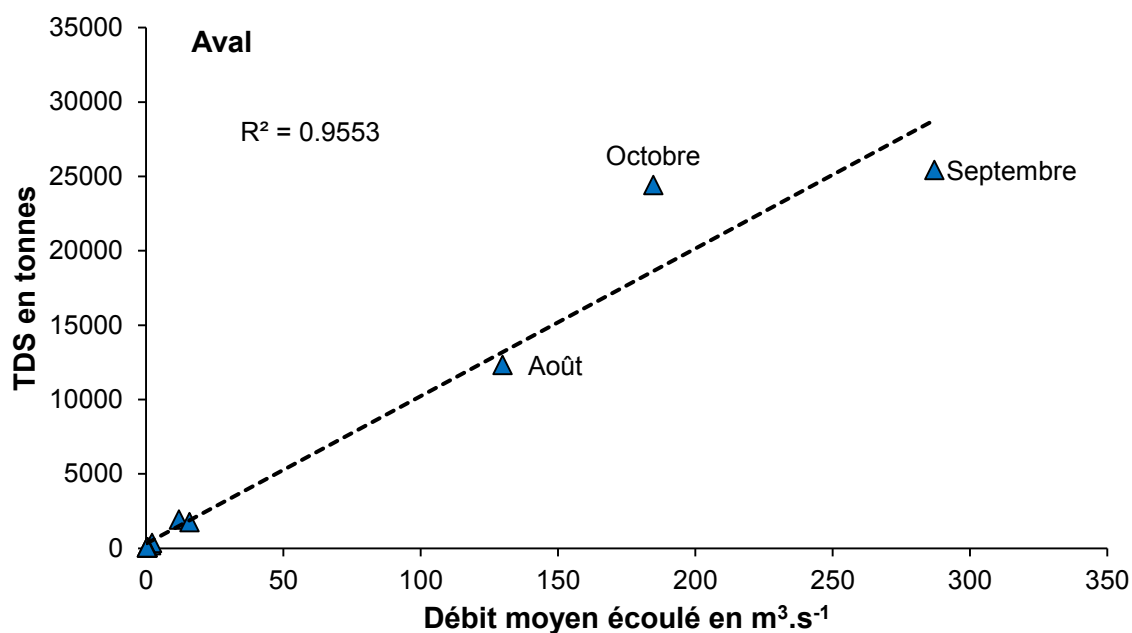


Figure 98 : Relation entre le flux de matières dissoutes et le débit écoulé en 2014 – 2015 dans le Milo à Kankan

Pour l'évolution du transport mensuel en fonction des volumes d'eau écoulés (figure 98), il apparaît une homogénéité dans l'évolution liée au fait que la variation des concentrations est synchronisée de celle des débits. De plus, les modifications de concentrations et de débit sur l'année se font dans un rapport 1 à 9 et de 1 à 10, respectivement. La relation est donc linéaire pour les deux stations avec un coefficient de corrélation de 0,95. Il est certain que le transport de matière est proportionnel au débit liquide contrairement aux MES où le maximum de concentration arrive après le maximum de crue.

Le TDS spécifique du Milo à Kankan avec le COD et la silice dissoute s'élève à 6,9 t.km⁻².an⁻¹ ; ce qui est légèrement supérieur à 6,2 t.km⁻².an⁻¹ qui représente la valeur moyenne des transports dissous spécifique estimée par Boeglin et Probst (1996) dans les principaux bassins d'Afrique tropicale (Bani, Chari, Falémé, Gambie, Logone, Niger, Oubangui, Ouham, Sénégal et Tinkisso) sans le COD. Ces travaux, nous ont permis de repositionner le Milo par rapport aux valeurs élevées publiées auparavant dans la littérature (figure 99).

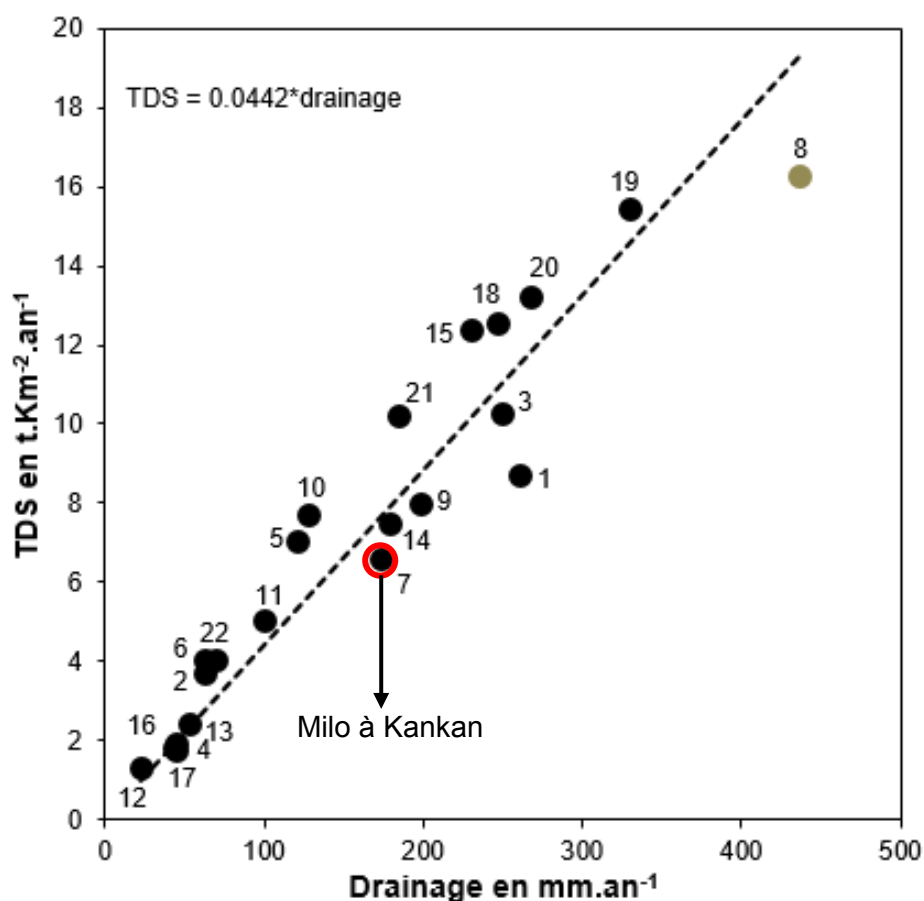


Figure 99 : Relation entre le transport spécifique en éléments dissous et l'intensité du drainage pour 20 bassins fluviaux d'Afrique tropicale. 1 Niger à Siguri, 2 Falémé aval à Kidira, 3 Gambie amont à Kédougou, 4 Gambie aval à Gouloumbou, 5 Logone Chari amont à Lai Manda Sahr, 6 Logone Chari aval à N'Djaména, **7 Milo à Kankan (cette étude)**, 8 Milo à Kankan (Orange, 1992), 9 Niger amont à Bamako, 10 Niger aval à Lokoja, 11 Niger entrée cuvette à Ké-Macina, Douna, 12 Niger moyen à Niamey, 13 Niger sortie cuvette à Diré, 14 Oubangui à Bangui, 15 Ouham à Batangafo, 16 Sénégal à Bakel, 17 Sénégal aval à Dagana, 18 Tinkisso amont à Dabola, 19 Niger à Banankoro, 20 Niger à Koulikoro, 21 Niger_Ké-Macina, 22 Bani à Douna

II.4. Les éléments traces

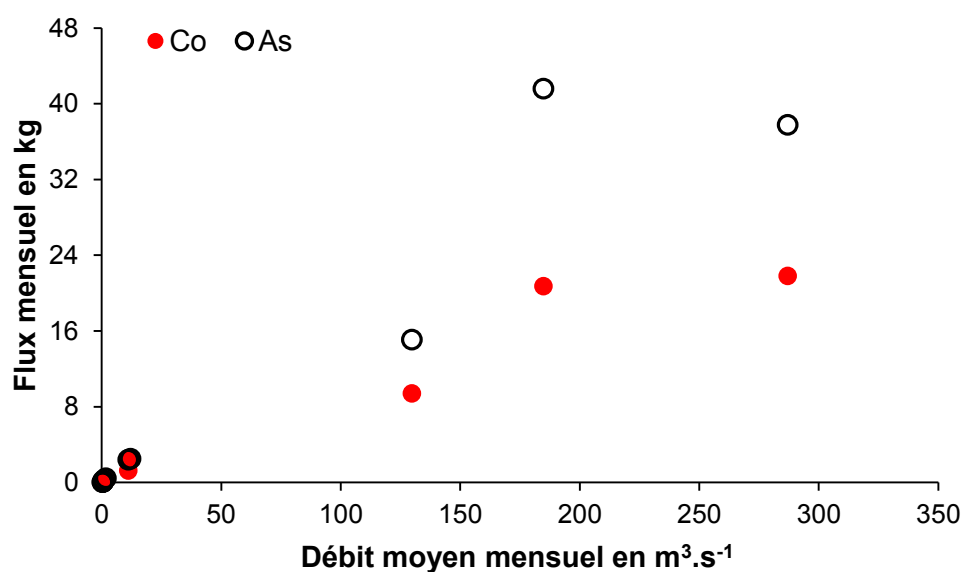
Le bilan annuel et mensuel des métaux traces dissous a été établi pour la période d'avril 2014 à mars 2015 pour les stations amont et aval de la ville de Kankan (tableau 29) sans prendre en considération les apports atmosphériques.

Tableau 29 : Bilan annuel (kg.an⁻¹) et spécifique (kg.km².an⁻¹) sur l'année 2014 – 2015 des métaux traces dissous

Milo	Amont (A) en Kg.an ⁻¹	Aval (B) en Kg.an ⁻¹	B - A en Kg.an ⁻¹	Δ %
Li	267.30	390.09	122.80	37.36
B	1514.32	1660.55	146.23	9.21
Mg	1300597.97	1376583.48	75985.51	5.68
Al	71735.51	79843.07	8107.56	10.70
SiO ₂	21480986.84	22507416.58	1026429.74	4.67
P	9808.68	17219.30	7410.62	54.84
K	1390156.24	1512995.15	122838.91	8.46
Ca	3038181.55	3263281.80	225100.25	7.14
Sc	1761.57	1920.15	158.58	8.61
Ti	462.68	533.93	71.25	14.30
V	544.20	580.97	36.77	6.54

Cr	482.98	464.39	-18.59	-3.92
Mn	2756.90	3288.59	531.69	17.59
Fe	282465.68	302554.39	20088.71	6.87
Co	56.51	61.40	4.89	8.30
Ni	667.46	699.82	32.36	4.73
Cu	1456.94	1644.02	187.08	12.07
Zn	45032.62	49660.03	4627.41	9.77
Ga	27.97	30.53	2.56	8.76
Ge	32.55	28.94	-3.61	-11.73
As	100.41	99.93	-0.48	-0.48
Rb	4735.75	5035.02	299.28	6.13
Sr	35301.30	39014.17	3712.87	9.99
Y	106.36	110.67	4.31	3.97
Zr	38.08	30.21	-7.87	-23.04
Mo	55.99	854.24	798.25	175.40
Cd	6.64	5.61	-1.02	-16.70
Sn	3271.17	2127.22	-1143.94	-42.38
Sb	10.34	12.08	1.74	15.48
Ba	42427.02	44918.11	2491.09	5.70
Hf	2.25	1.91	-0.34	-16.33
W	9.65	12.92	3.27	28.98
Tl	12.07	11.64	-0.43	-3.60
Pb	329.60	380.22	50.62	14.26
Th	11.80	18.47	6.67	44.06
U	24.89	25.00	0.11	0.43

Le transport des éléments traces dissous fait ressortir l'influence de l'apport de la ville de Kankan sur le Milo pour tous les éléments à l'exception de Cr, Ge, As, Zr, Cd, Sn, Er, Hf, et Tl. Les éléments (Co, Ni, Cu Zn et Pb) connus pour leur plus grande toxicité vis-à-vis de l'homme et de l'environnement sont dans un flux qui transite (plus de 90%) durant les trois mois (août, septembre et octobre). Le mois d'octobre concentre à lui seul plus 50% du transport annuel de Cu et Pb et 70% de Zn. L'évolution du transport mensuel en fonction des volumes d'eau écoulés (figure 100) est décrite par une corrélation satisfaisante avec $R^2 > 90$, ce qui signifie que le transport du flux est bien proportionnel au débit liquide.



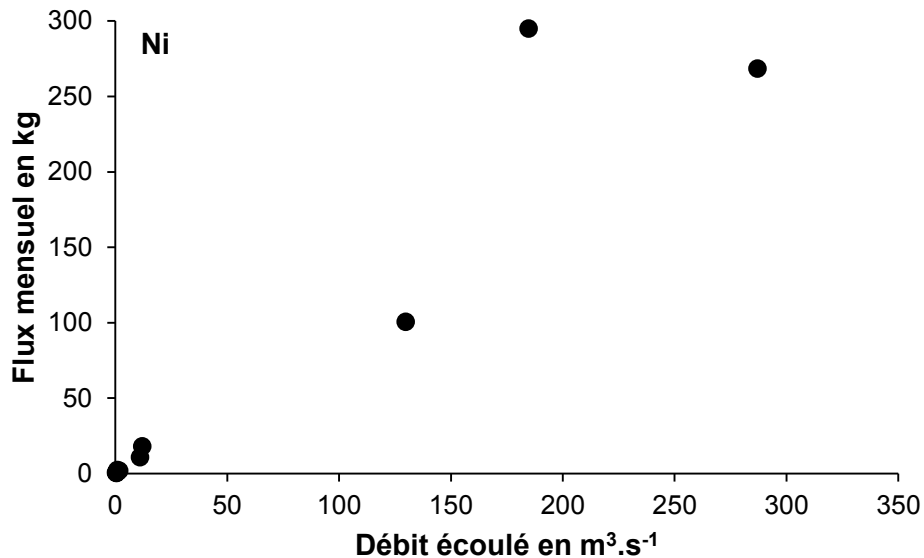


Figure 100 : Relation entre le flux de quelques métaux traces dissous et le débit écoulé en 2014 – 2015 dans le Milo à Kankan

II.5. Influence des apports atmosphériques

Il convient d'être prudent avec les résultats lors de l'établissement du bilan réel car il ne faut pas négliger les apports atmosphériques qui se résument ici aux pluies et à la dissolution des poussières atmosphériques (Stallard & Edmond, 1981, 1983, 1987 ; Meybeck 1983). En effet, les chlorures et le sodium sont les éléments les plus concentrés dans les océans ; dans les milieux non pollués, ils sont souvent utilisés pour effectuer la correction des apports atmosphériques pour le transport des éléments dans les cours d'eau. Les chlorures seraient l'ion idéal pour la correction des apports atmosphériques dans les eaux du Milo car il n'est répertorié en milieu continental que dans les roches évaporites. Or, dans la lithologie du bassin du Milo aucune évaporite n'a été recensée (chapitre II).

II.5.1. Principe de la correction des apports atmosphériques

La correction des apports atmosphériques peut être effectuée à partir de la concentration en Cl⁻ de la rivière qui est supposée être d'origine purement atmosphérique, s'il n'y a pas de roches évaporitiques dans le bassin versant et s'il n'y a pas de rejets anthropiques en chlorures dans la rivière. On peut alors :

- soit utiliser la concentration en Cl⁻ de la pluie de la région d'étude (Meybeck, 1983 ; Tardy, 1986 ; Négrel, 1992 ; Picouet, 1999) ainsi que les rapports ioniques entre les différents ions, en appliquant un facteur d'évaporation pour estimer la concentration dans la rivière ;
- soit utiliser les rapports ioniques mesurés dans l'eau de mer entre les chlorures et les différents autres ions (Stallard & Edmond, 1981).

La quantité d'éléments provenant de l'atmosphère X_a , est alors égale à la quantité de Cl⁻ dans la rivière Cl_{riv} , multipliée par la proportion de cet élément par rapport à Cl⁻ dans la pluie ou dans l'eau de mer $(X_a/Cl)_a$:

$$X_a = Cl_{riv} \times \left(\frac{X_a}{Cl} \right)_a \dots\dots\dots \text{Equation 19}$$

Les deux méthodes correspondent à des objectifs différents : la première permet une correction des apports en éléments ayant transité par l'atmosphère ; ils peuvent être originaires du bassin ou de l'extérieur du bassin (apports atmosphériques totaux) ; la

deuxième ne prend en compte que les éléments d'origine marine (apports atmosphériques marins). Dans le but d'estimer l'érosion chimique réelle des versants à partir des éléments retrouvés en solution dans les rivières, il est en principe nécessaire de caractériser les apports atmosphériques uniquement extérieurs au bassin. Pour en rajouter encore à la difficulté de cette correction, il est bien connu que les apports atmosphériques sont de deux types : humides (précipitations) ou secs (aérosols), les éléments qu'ils contiennent ayant plusieurs origines extérieures et/ou intérieures au bassin. Orange (1992) et Négrel (1992) ont tenté de trancher sur la question en étudiant à la fois les pluies et les aérosols respectivement sur les bassins du Sénégal et du Congo. Ils ne proposent aucune solution définitive à ce problème. L'importance de la correction pour des éléments tels que Ca et Sr, sera dépendante du modèle retenu (Négrel, 1992).

Dans le cas de notre étude, nous avons pu mesurer directement la composition chimique des pluies sur un certain nombre d'évènements pluviométriques à la station de Kankan. Cette étude des pluies a montré l'origine essentiellement continentale et locale des éléments contenus dans les pluies. De plus, la lithologie du bassin versant ne montre aucune formation en évaporite. Il était donc relativement plus facile de calculer à l'échelle annuelle les bilans des différents éléments apportés par les pluies et de corriger directement les transports fluviaux dissous mesurés sur le Milo à Kankan en retranchant ces flux atmosphériques des transports fluviaux d'éléments pour obtenir les flux provenant uniquement de l'érosion chimique des sols et des roches du bassin versant.

II.5.2. Teneurs en chlorures dans les eaux de surfaces du Milo

Les concentrations en chlorures sont faibles et suivent une évolution temporelle classique avec une dilution quand les débits augmentent au cours du cycle hydrologique (figure 101). Les différences entre stations amont et aval ne sont pas très importantes mais on peut observer une légère augmentation des teneurs en aval en montée et en descente de crue annuelle, probablement due à des rejets ponctuels de la ville de Kankan.

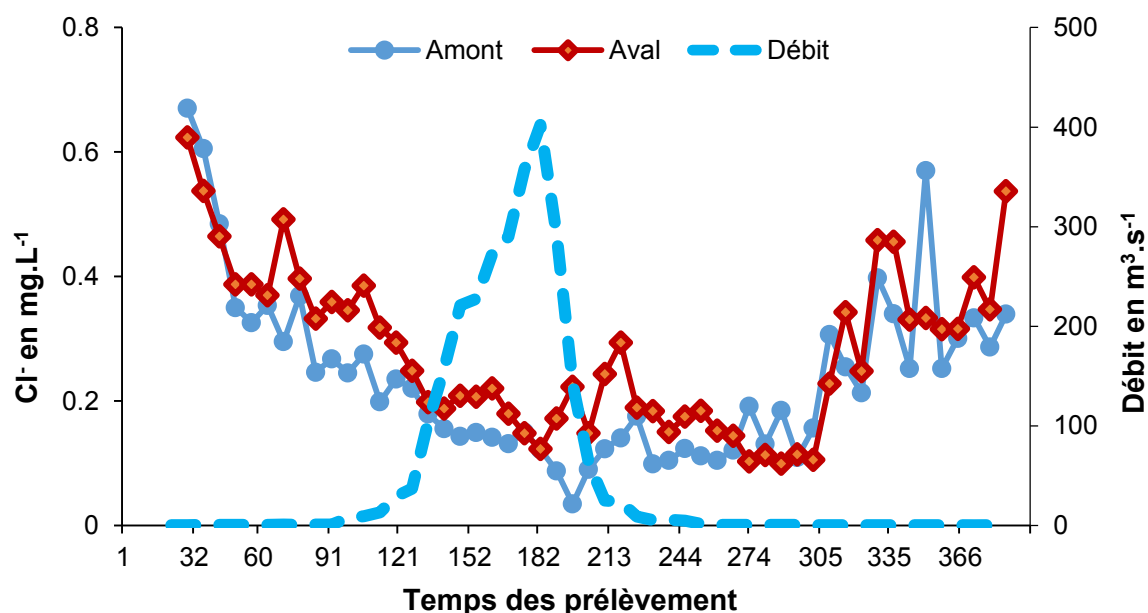


Figure 101 : Variabilité temporelle des teneurs en chlorures et du débit du Milo au cours du cycle hydrologique 2014 – 2015 aux stations amont (courbe bleue) et aval (courbe rouge) de la ville de Kankan

II.5.3. Corrections atmosphériques des transports fluviaux d'éléments dissous

La correction des apports atmosphériques (tableau 30) sera effectuée sur les transports fluviaux mesurés à la station située en amont de la ville de Kankan pour éviter les éventuels rejets anthropiques lors de la traversée de la ville. Pour les chlorures et les sulfates les

pourcentages d'apport atmosphériques sont les plus élevés (37 et 35%, respectivement). L'apport en K aussi est tout à fait remarquable et représente 24% des transports fluviaux. Les apports en nitrates et en COD avoisinent les 10%, tandis que pour les autres ions, les apports atmosphériques restent inférieurs à 10%. Seule la silice présente un apport atmosphérique inférieur à 1%. Néanmoins, ces pourcentages élevés par certains ions témoignent de l'importance des apports atmosphériques à la composition ionique des eaux du Milo. La position du bassin versant du Milo qui coule du sud vers le nord, impliquent que les rivières de son bassin versant sont bien soumises à des apports d'éléments chimiques atmosphériques par les précipitations.

Tableau 30 : Correction des apports atmosphériques sur le flux dissous des eaux du Milo (t.an⁻¹)

t.an ⁻¹	Pluie (P)	Milo (R)	Amont	
		Amont	R-P	P/R
HCO ₃ ⁻	2773	47863	45090	6%
Cl ⁻	163	436	273	37%
NO ₃ ⁻	17	133	115	13%
SO ₄ ²⁻	100	283	183	35%
Na ⁺	184	4154	3970	4%
K ⁺	468	1980	1512	24%
Mg ²⁺	70	2277	2206	3%
Ca ²⁺	585	6814	6229	9%
SiO ₂	14	22971	22957	0%
COD	293	2767	2474	11%

III. TYPE D'ALTERATION CHIMIQUE

L'altération chimique naturelle des roches correspond à l'hydrolyse ou à la dissolution des minéraux par l'acide carbonique issu du CO₂ atmosphérique, via la minéralisation de la matière organique des sols qui libère du CO₂ biogénique (Probst et Probst, 2015). Cette minéralisation de la matière organique assurée par les bactéries s'appelle la « respiration du sol » et se matérialise selon l'équation suivante :



Au cours de l'altération, divers processus chimiques sont actifs (Allen et Allen, 2005). L'eau agit comme un solvant qui permet l'hydrolyse et la mise en solution des éléments constitutifs de la roche (Tardy, 1993). Ces éléments sont lessivés puis re-précipités plus bas dans le paysage ou exportés par les rivières dans lesquelles ils constitueront la phase dissoute. Les éléments comme Na, K, Ca et Mg sont mobiles et donc facilement lessivés. D'autres éléments comme la silice, Fe, Mn et Al ont une faible solubilité et sont par conséquent peu mobiles et très peu lessivés. Cette solubilité augmente dans des eaux acides à pH bas. La solubilité de Al est faible, ce qui fait de lui un élément résiduel lors d'une altération poussée (d'Hoore, 1954). Les sols latéritiques les plus riches en aluminium (bauxite) sont marqueurs des altérations les plus intenses. Le fer est plus soluble que l'aluminium mais il est facilement re-précipité. A quelques dizaines de mètres de profondeur, le battement de la nappe phréatique change les conditions oxydo-réductrices et permet d'entretenir la formation de sols. Des conditions réductrices sont favorables à l'altération alors que les conditions oxydantes permettent la formation d'oxydes et d'hydroxydes.

D'autres processus comme l'hydratation et l'hydrolyse acide permettent d'attaquer et de digérer la roche. L'hydratation se fait par absorption d'eau dans le réseau cristallin. Elle permet l'augmentation de la porosité et favorise encore l'altération. Les hydrolyses acides provoquent le remplacement de cations par des ions hydroxydes (H⁺) et la création d'argiles comme la kaolinite ou l'illite. La quantité d'acide disponible dans le sol dépend de la quantité de CO₂ assimilé depuis l'atmosphère ainsi que du type de plantes et microorganismes qui

vont permettre sa synthèse. Toutes ces variables dépendent des précipitations et de la température qui sont modulées par les variations saisonnières (saison sèche et saison des pluies) et les changements climatiques à long-terme, définissant ainsi le type d'argile néoformée (Millot, 1980b ; Summerfield, 1991 ; Thiry, 2000 ; Grimaud, 2014).

Les latérites constituées de kaolinites, d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, de résidus d'illite et de minéraux résistants formés par altération chimique au-dessous du sol, sont organisées en différents niveaux appelés horizons (Grandin, 1976). Les horizons supérieurs s'enrichissent en oxydes tandis que les structures de la roche sont effacées. Les niveaux les plus hauts vont finir par s'indurer pour former des cuirasses. La transformation d'un horizon vers un niveau supérieur implique donc une accumulation d'oxydes qui peut se faire soit par lessivage, par transfert de plasma et précipitation de minéraux. Le plasma inclut les éléments du sol de taille inférieure à 2 µm et des constituants (kaolinite, gibbsite, hématite, goéthite) solubles susceptibles d'être réorganisés, déplacés ou concentrés (Tardy, 1993). Lors d'une altération chimique importante, le profil total peut atteindre une profondeur de 100 m (Grandin, 1976 ; Büdel, 1982; Anderson et Humphrey, 1989).

Pour déterminer le type d'altération dominante sur Milo, le rapport molaire (Re) (SiO₂)/(Al₂O₃) de l'ensemble des minéraux secondaires néoformés dans le profil d'altération proposé par Tardy (1968 et 1969) ; Boeglin & Probst (1998) à partir des concentrations en éléments chimiques des eaux de surface drainant des granites et gneiss corrigés des apports atmosphériques a été utilisé en suivant l'équation ci-dessous:

$$Re = \frac{6Na_2O + 6K_2O + 2CaO - SiO_2}{Na_2O + K_2O + CaO} \dots\dots\dots \text{Equation 21}$$

Qui peut aussi être écrite sous la forme suivante :

$$Re = \frac{3(Na^+) + 3(K^+) + 1,25(Mg^{2+}) + 2(Ca^{2+}) - (SiO_2)}{0,5(Na^+) + 0,5(K^+) + 0,75(Mg^{2+}) + 1(Ca^{2+})}$$

Ce rapport Re est équivalent au rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ dans le produit d'altération. On peut ainsi définir différent type d'altération en fonction de la valeur calculée du Re :

- Re > 2, les smectites apparaissent dans les profils ;
- Re = 2, la kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄) prédomine dans les profils ;
- Re < 2, la gibbsite (Al(OH)₃) apparait dans les profils.

Le tableau 31 présente le résultat des valeurs du rapport Re, calculé à partir des concentrations annuelles sur les 2 stations (amont et aval) du Milo pour la période d'observation (2014 – 2015). Le rapport moyen Re est égal à 2. Ceci montre que sur le bassin versant du Milo à Kankan, c'est la kaolinite qui prédomine avec une possibilité de formation de la gibbsite lors de l'altération des roches sur le bassin versant. A l'échelle mensuelle, on s'aperçoit que le Re varie peu en fonction du débit et la tendance est plutôt favorable à l'apparition des smectites dans les profils (figure 102), notamment en périodes sèches. Ces valeurs sont très proches des celles obtenues par Orange (1992) sur le Milo à Kankan (Re =1,84), sur le Tinkisso à Dabola (Re = 2,07), sur le Niger à Siguiri (Re = 1,92), de Picouet (1999) sur la période 1991 – 1997 sur le Niger à Banankoro (Re = 2,1) ou de Boeglin & Probst (1998) sur la période 1990 – 1992 sur le Niger à Bamako (Re =1,83). Ces valeurs de Re proches de 2 correspondent à la monosiallisation : la kaolinite est alors le minéral dominant dans le sol.

fluvial. Ainsi, dans le Milo, à la station amont de Kankan non impactée par la ville, l'altération des silicates consomme $7,4 \cdot 10^4$ moles.an⁻¹ de CO₂ soit $76 \cdot 10^3$ moles.km⁻².an⁻¹ de CO₂ au cours du cycle hydrologique 2014 – 2015. Ce flux spécifique de CO₂ consommé par l'altération chimique au cours d'un cycle hydrologique complet est relativement faible, mais il reste dans la moyenne des flux de CO₂ mesurés sur les bassins couverts de sols latéritiques (Boeglin et Probst, 1998) pendant une période sèche (figure 103). La figure 104 représente le flux mensuel de CO₂ (10^{-3} moles.km⁻².an⁻¹) consommés par l'altération des silicates par rapport aux débits mensuels (L.km⁻².s⁻¹) écoulés à Kankan. Ce graphique démontre clairement que le flux de CO₂ augmente graduellement avec l'intensité du débit de la rivière. Le flux de CO₂ consommé par l'altération des silicates est ainsi faible en période de basses eaux (ronds gris), plus importants en hautes eaux (ronds noirs) et les numéros 1 à 12 représentent les mois de janvier à décembre. Bien que le débit représente le drainage observé à l'exutoire, à Kankan, sur le Milo, la relation est linéaire entre le flux de CO₂ et le débit et se présente sous la forme :

$$\text{Log Flux CO}_2 = 0,9508 \cdot \text{Log Q} + 0,211. \dots\dots\dots \text{Equation 23}$$

Avec Flux CO₂ en mole.km⁻².an⁻¹ et Q, le débit en m³.s⁻¹

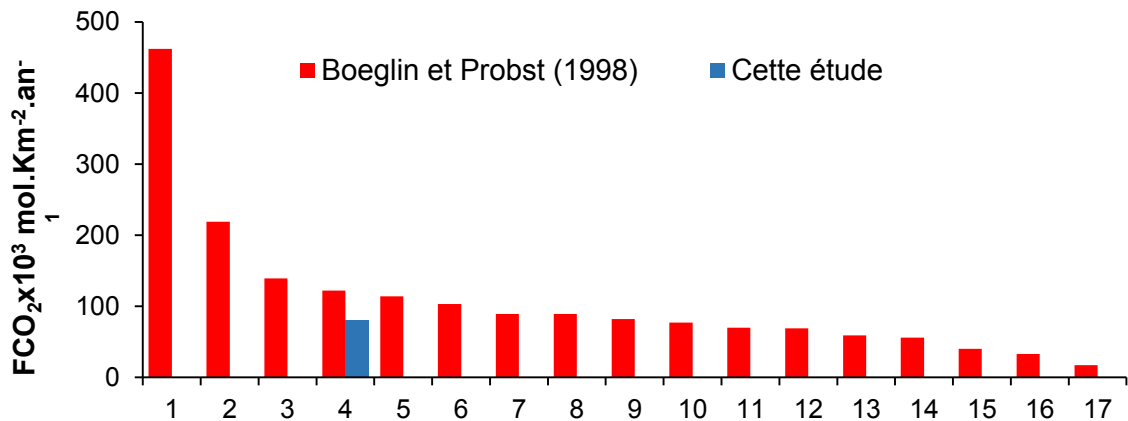


Figure 103 : Comparaison entre le flux spécifique de CO₂ consommé sur le bassin versant du Milo (bleu) à ceux d'autres bassins versants du monde, recouverts en partie ou en totalité de sols latéritiques. 1 Amazone, 2 Orinoco, 3 Jiparana, 4 Milo à Kankan, 5 Tinkisso à Dabola, 6 Parana, 7 Gambie à Kédougou, 8 Ouham à Batangafo, 9 Jamari, 10 Zaire, 11 Niger à Sigouri, 12 Niger, 13 Niger à Bamako, 14 Chari à Logone, 15 Niger à Kémacina, 16 Falémé à Kidira, 17 Sénégal à Dagana

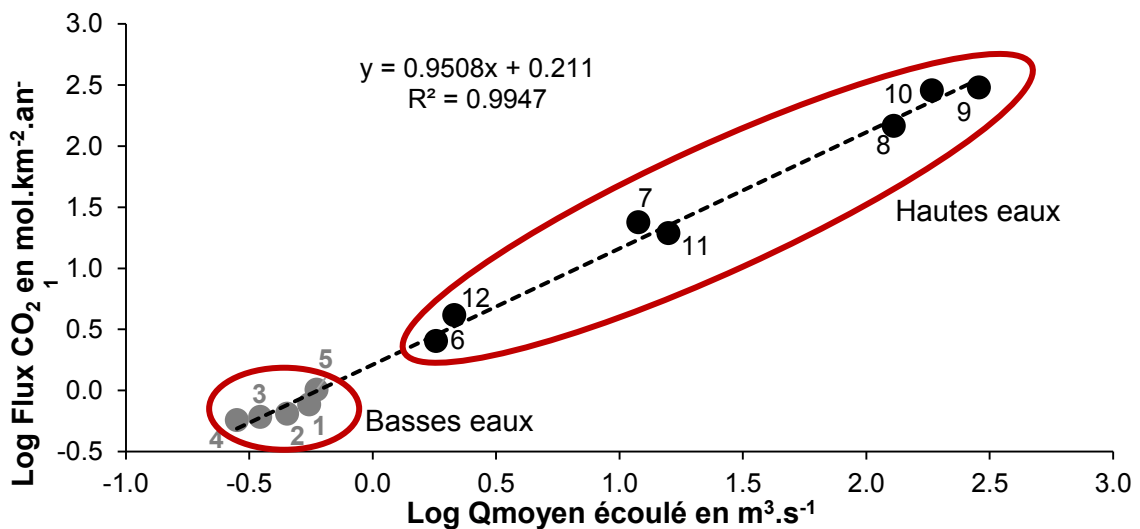


Figure 104 : Relation entre le flux de CO₂ consommé mensuellement et les volumes d'eaux écoulées à la sortie de la ville de Kankan au cours de l'année 2014-2015

La figure 105 ci-dessous, repositionne le Milo au sein de 46 bassins à travers le monde dont 18 bassins latéritiques et 28 bassins non latéritiques. Pour un même drainage, le flux de consommation du CO₂ est plus important dans les bassins non latéritiques par rapport aux bassins latéritiques.

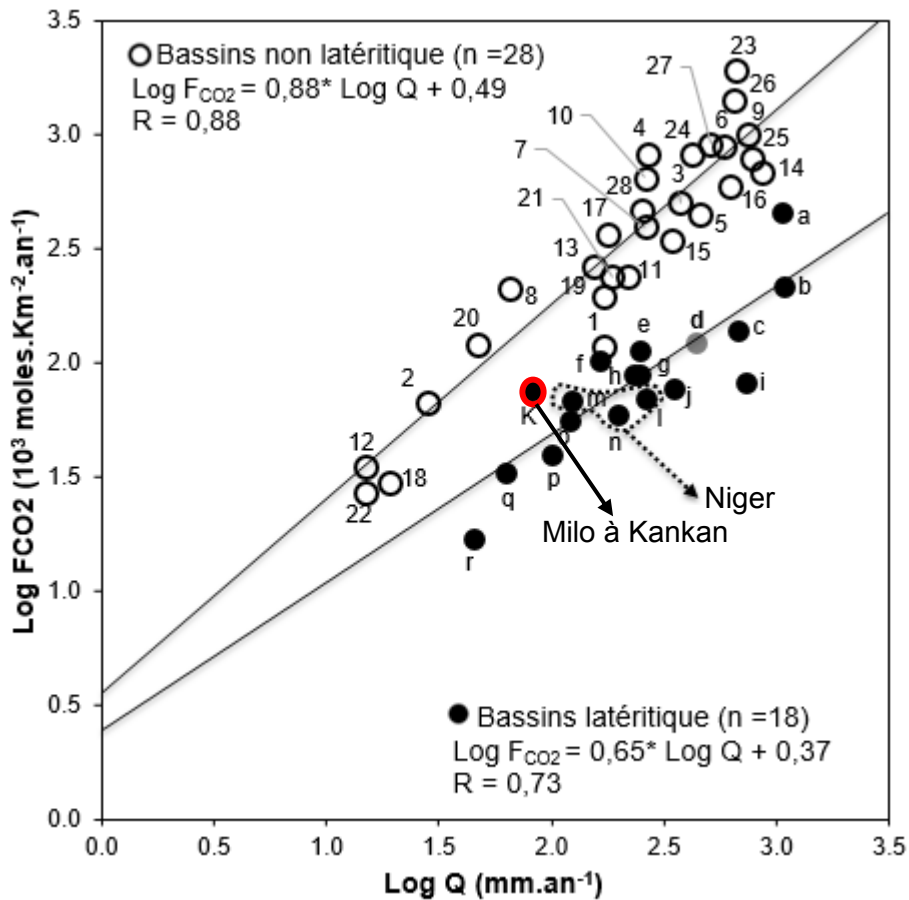


Figure 105 : Relation entre le flux de CO₂ consommé par l'altération des silicates et le ruissellement annuel pour certains bassins fluviaux du monde. En cercles noirs, les bassins latéritiques et les cercles blancs, les bassins non latéritiques. Pour les bassins latéritiques et les cercles blancs, les bassins non latéritiques. Pour les bassins latéritiques, a Amazone, b Orinoco, c Jiparana, d Milo (Orange, 1992), e Tinkisso à Dabola, f Parana, g Gambie à Kédougou, h Ouham à Batangafo, i Jamari, j Zaire, **k Milo (cette étude)**, l Niger à Siguiri, m Niger, n Niger à Bamako, o Chari-Logone, p Niger à Ké-Macina, q Falémé à Kidira, r Sénégal à Dagan ; pour les bassins non latéritique, 1 Amur, 2 Colorado, 3 Columbia, 4 Danube, 5 Fraser, 6 Ganges-Brahm, 7 Godavari, 8 Huanghe, 9 Hungo, 10 Indus, 11 Lena, 12 Limpopo, 13 Mackenzie, 14 Magdalena, 15 Mehandi, 16 Mekong, 17 Mississippi, 18 Murray, 19 Negro, 20 Nile, 21 Ob, 22 Orange, 23 Po, 24 Severnaia Dvina, 25 Susitna, 26 Xi Jiang, 27 Yangtze et 28 Yukon

V. BILAN DE L'ÉROSION CHIMIQUE ET VITESSE D'APPROFONDISSEMENT DES PROFILS DE L'ALTERATION

Après la correction atmosphérique des transports dissous, la définition du type d'altération et le bilan du CO₂ consommé par l'altération chimique, nous présentons dans ce dernier paragraphe le bilan de l'érosion chimique et la vitesse d'approfondissement du profil d'altération de ce bassin.

Les tonnages évacués instantanément en solution, correspondent à une « ablation » de roche, mais aussi à la création d'un matériau nouveau, le sol. Sur le Milo à Kankan, le principal produit argileux de l'altération est la kaolinite. Deux faits le confirment :

- le rapport Re de Tardy (1968, 1969), calculé dans les eaux, témoigne d'une altération monosiallitique dont le caractère est à prédominance de la kaolinite (tableau 32) ;
- l'analyse minéralogique révèle que la kaolinite est le minéral dominant à plus de 60% (Orange, 1990) dans les MES, aucun des autres minéraux n'atteint 10%.

La composition chimique moyenne des roches du bassin du Milo (tableau 32) a été calculée, à partir des valeurs de composition données par Boeglin et Probst (1998) pour les mêmes types de roches dans le bassin du Niger supérieur. La superficie occupée par chaque type de roche a été estimée pour le bassin du Milo à Kankan (superficie totale de 9 704 km²) à partir de la répartition spatiale des différents types de roches dans le bassin.

Tableau 32 : Surface relative (S en %) occupée par chaque type de roche et composition chimique (C en %) de chacune. Estimation de la Composition chimique moyenne du substratum géologique du bassin versant du Milo à Kankan. * Moyenne % = $\sum S\% \times C\%$

Affleurement	Granites	Schistes	Dolerites	Moyenne % *
Composition %	91	7.54	1.45	
SiO ₂	71.8	67.6	52.4	71.2
Al ₂ O ₃	15.2	15.6	15.5	15.2
Fe ₂ O ₃	2.0	6.2	12.5	2.5
Na ₂ O	4.6	3.1	2.3	4.4
K ₂ O	3.0	2.1	1.0	2.9
MgO	0.9	2.6	5.5	1.1
CaO	2.2	2.1	9.4	2.3
TiO ₂	0.3	0.7	1.4	0.4
Total	100	100	100	100

En prenant comme base Tardy (1990), on peut déterminer à partir de la silice dissoute, l'altération chimique susceptible de compenser la perte en kaolinite résultant de l'ablation mécanique. Pour ce faire, on calcul la vitesse de transformation des roches (Vt) en sols latéritiques à l'aide de l'équation de Boeglin et Probst (1998) comme suit :

$$V_{t/Ma} = \frac{1 \text{ m}^3}{(F_1 - F_2)} F_{SiO_2} \times 10^6 \dots\dots\dots \text{Equation 24}$$

Où : F_{SiO₂} représente les pertes en silice (en Kg.m⁻².an⁻¹) mesurées dans le cours d'eau ; F₁ et F₂, les teneurs en silice, respectivement des roches et des sols (en Kg.m⁻³ de roches saines) calculées à partir de leur composition chimique en % et de leur densité moyenne.

La teneur moyenne en silice étant de 71,2% y compris les teneurs en Schistes et Dolérites, pour une densité moyenne de 2,65, la quantité de silice moyenne (F1) dans la roche mère (granite) non altéré sera de 1887 kg.m⁻³.

Le flux spécifique de silice dissoute exporté par le Milo est estimé en moyenne à 2,36.10⁻³ Kg.m⁻².an⁻¹ pour le bassin versant du Milo à Kankan. Le manque de données relative à la

composition des sols du Milo, nous a conduits au choix du profil étudié par Tardy, (1969) sur un substratum granitique en Côte d'Ivoire. Les caractéristiques pour ce profil d'altération sont les suivantes : teneur en SiO₂ 67,3% (incluant les teneurs en quartz 42,4%). Pour une densité de 1,65, la quantité de silice dans le sol (F2) sera de 1110 kg.m⁻³. Le taux d'altération chimique sera alors, le rapport entre la quantité de silice perdue lors l'altération actuelle (F_{SiO2}) qui a été mesurée dans le Milo et la perte de silice F1-F2 pour passer d'un m³ de roche à 1 m³ de sol, soit 1887-1110 kg.m⁻³. Ainsi en appliquant l'équation 24, on obtient pour le bassin versant du Milo à Kankan un taux d'approfondissement moyen du profil de 3,03 m par million d'année.

$$Vt = [1m / (1887-1110) \text{ Kg.m}^{-2}] \times 2,36.10^{-3} \text{ Kg.m}^{-2} \times 10^6 = 3 \text{ m.Ma}^{-1}$$

Cette valeur de 3 m/Ma obtenue à Kankan, est très proche de celles obtenues par Boeglin et Probst (1998) aux stations de Siguiri (4,12m/Ma) et de Bamako (2,68 m/Ma et 4,4 m/Ma en incluant le quartz résiduel) pour la période de 1990-1992, de celles obtenues par Picouet (1999) sur le Niger à Banakoro (4,62 m/Ma) pour la période 1991-1992 et celui de Bani à Douna (3,43 m/Ma) pour la période de 1994-1995.

Mais si on tient compte comme Boeglin et Probst (1998) du quartz résiduel que l'on retrouve dans les profils d'altération et qui est issu des minéraux de quartz des roches mères (plus de 40% de la silice), on peut alors estimer une vitesse d'altération de l'ordre de 4,5 m/Ma en considérant un taux de dissolution du quartz de 15% (Lelong, 1969 ; Tardy, 1969).

VI. COMPARAISON DES VITESSES D'ÉROSION CHIMIQUE ET MÉCANIQUE

Le sol est la résultante d'un équilibre entre l'érosion mécanique et l'érosion chimique. L'érosion chimique correspond en réalité à l'approfondissement des profils d'altération au détriment des roches et s'oppose ainsi à l'érosion mécanique qui tend à réduire l'épaisseur des sols. L'importance relative de ces deux mécanismes concurrentiels va conditionner l'évolution de l'épaisseur des sols. En effet même si les érosions chimique et mécanique s'associent pour évacuer les éléments libérés lors de l'altération des roches, l'érosion chimique forme le sol en profondeur au contact de la roche, augmentant son épaisseur, alors que l'érosion mécanique détruit en surface le sol ainsi formé, réduisant son épaisseur. Certains éléments sont donc évacués en solution vers les eaux souterraines et de surface, d'autres sont retenus dans les sols soit complètement, soit partiellement sous forme de minéraux secondaires ou sous forme de minéraux résiduels. Au fur et à mesure que l'altération chimique progresse en profondeur, les minéraux secondaires et les minéraux résiduels s'accumulent relativement dans les profils d'altération. Le système ainsi constitué est en état stationnaire s'il se forme en un temps Δt autant de sol que l'érosion mécanique en exporte, le sol garde alors une épaisseur constante. S'il existe un déséquilibre en faveur de l'un ou l'autre de ces deux phénomènes, le sol s'approfondit (l'érosion chimique est plus importante que l'érosion mécanique) ou se réduit (à l'inverse, l'érosion chimique est moins importante que l'érosion mécanique).

La figure 106 résume la dynamique actuelle du profil latéritique moyen dans le bassin du Milo à Kankan en tenant compte des d'érosions mécanique et chimique.

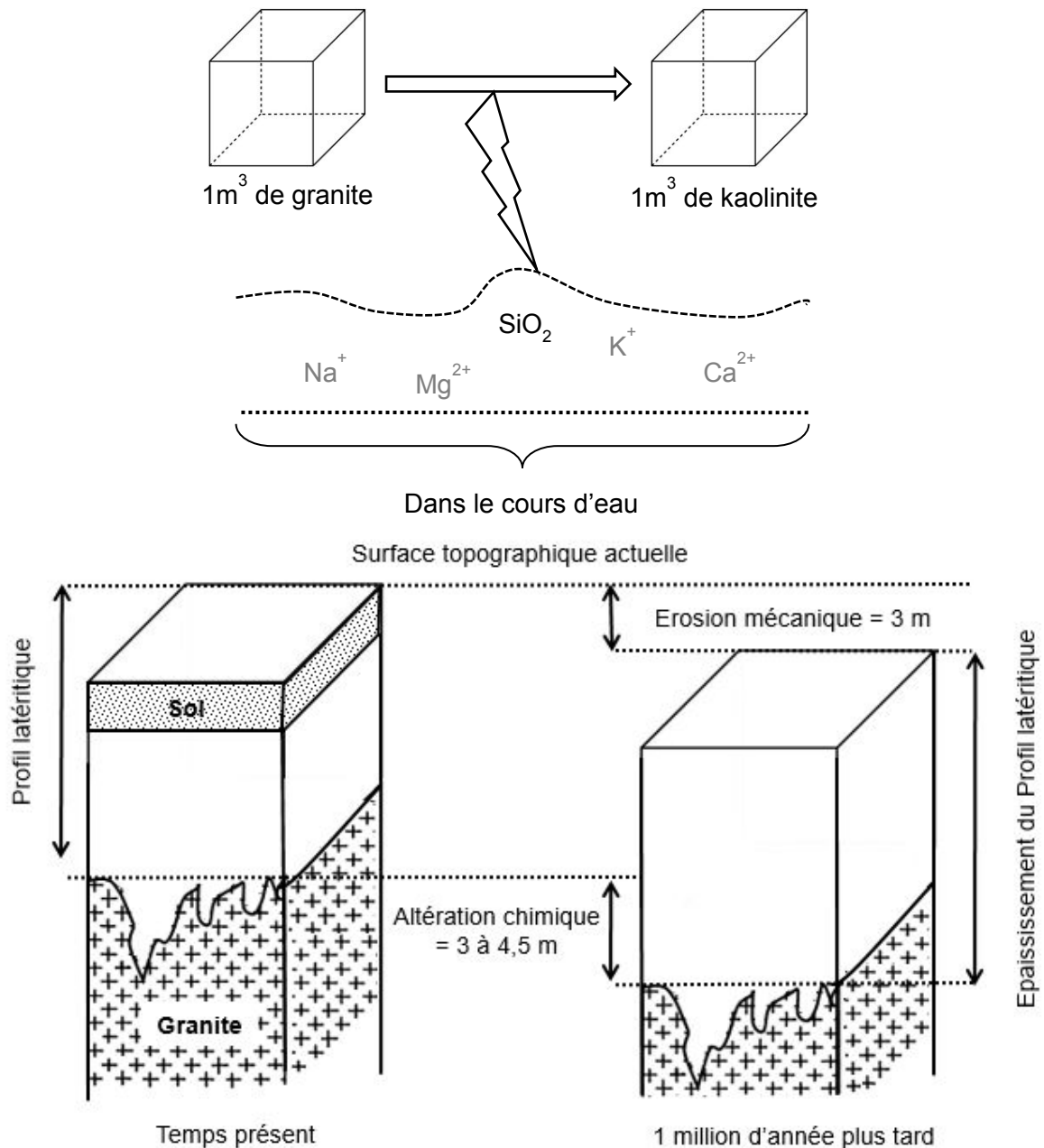


Figure 106 : Schéma du taux d'altération physique et chimique et processus de formation de profil latéritiques dans le bassin du Milo

VII. CONCLUSION

La composition chimique des eaux du Milo s'est révélée être contrôlée par la lithologie, particulièrement par les silicates du fait de la non pollution anthropique. En période de hautes eaux, il a été constaté une dilution des éléments mesurés au cours du cycle hydrologique. Les relations « débits-concentrations » nous ont permis de calculer les flux des différents éléments dissous en utilisant la méthode des bilans partiels. L'essentiel du transport dissous, tout comme le particulaire, est exporté durant la période des hautes eaux avec plus de 98% entre juillet et novembre.

Le type d'altération dominante en fonction du rapport molaire (Re) (SiO₂)/(Al₂O₃) correspond à la monosiallisation avec la kaolinite comme minéral dominant (Re = 2). L'altération des silicates sur le bassin versant du Milo au cours du cycle hydrologique 2014 – 2015 a consommé 7,4.10⁴ moles.an⁻¹ de CO₂ soit 76.10³ moles.km⁻².an⁻¹ de CO₂. La vitesse d'approfondissement du profil d'altération a paru être estimée à 3 - 4,5 mètres par

millions d'années. Cette vitesse d'altération chimique comparée à la vitesse d'érosion mécanique (3 m/Ma) est légèrement supérieure et elle permet donc en moyenne, un approfondissement des profils d'altération.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce manuscrit expose les résultats de travaux d'une thèse préparée à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (France) relevant de l'Ecole Doctorale SDU2E (Sciences de l'Univers de l'Environnement et de l'Espace) en codirection entre EcoLab (UMR 5245 CNRS-UPS-INPT) et le Département de Biologie de l'Université Julius Nyerere de Kankan (Guinée).

I. RAPPEL DES OBJECTIFS DE LA THESE

Cette thèse destinée à évaluer les impacts des activités anthropiques sur la qualité des eaux de surface, des sédiments de fond et des eaux de pluie du bassin du Milo s'était fixée cinq objectifs principaux orientés sur l'origine et la composition de la matière particulaire et dissoute de la rivière Milo (Centre-Est de la Guinée), affluent du Niger amont. Il s'agissait de :

- déterminer pour la première fois, la composition chimique des eaux, des MES et des sédiments du Milo et d'évaluer les niveaux d'enrichissement en contaminants (métaux lourds notamment) ;
- établir les variations saisonnières des concentrations en matières dissoutes et particulaires dans le Milo, en amont et en aval de la ville de Kankan ;
- estimer des bilans précis des flux de matières et les vitesses moyennes d'érosion et d'approfondissement des profils d'altération associées à la station de Kankan pour déterminer l'impact potentiel de cette ville sur ce cours d'eau ;
- identifier les sources potentielles des matières dissoutes et particulaires transportées par le Milo, qu'elles soient organiques, biologiques ou minérales;
- de déterminer les principaux facteurs qui sont susceptibles de contrôler leur transfert vers la rivière et leur transport au sein du continuum fluvial.

Pour atteindre ces objectifs, une série de campagnes de prélèvement d'eau et de sédiments de fond ont été effectuées sur 24 stations distribuées sur l'ensemble du bassin versant du Milo entre Kérouané et la confluence avec le Niger et sur l'exutoire des principaux affluents en juin 2013. D'autre part, des échantillonnages réguliers furent réalisés au niveau des stations amont et aval de la ville de Kankan entre avril 2014 et mai 2015 associés au prélèvement des eaux de pluie pendant la saison pluvieuse de 2015.

La caractérisation des fractions fines (inférieures à 63 μ m) des sédiments de fond a été effectuée par micro-granulométrie laser, et par analyse des teneurs en éléments majeurs et traces et des terres rares. Pour les échantillons d'eau, les analyses ont porté sur les ions majeurs, les éléments traces, l'alcalinité, le COD et les isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène (^2H , ^{18}O). Au-delà de la comparaison entre les stations amont et aval, elles ont permis d'évaluer la provenance des sédiments de fond (notamment grâce aux terres rares) entre autres, et de dégager les principales tendances.

II. SYNTHÈSE DES RESULTATS

II.1. Etats de surface et variables hydro-climatiques du bassin versant

Pour la caractérisation du bassin versant du Milo, ont été utilisées les bases de données de l'IGN, du CERE, du SENASOL et du CRAB (informations concernant les cartes lithologiques, hydrologiques, pédologiques, de la végétation, du relief et des MNT) ainsi que les données climatiques du Service météorologique régional de Kankan. Ces éléments ont permis d'établir un SIG à l'échelle du bassin versant permettant la caractérisation de celui-ci.

Le débit du Milo est alimenté principalement par les précipitations de la saison pluvieuse, les écoulements de surface en période de hautes eaux et par les apports de ses principaux affluents. La lithologie du bassin versant est largement dominée par le complexe granito-gneissique (64%) et celui des schistes-quartzites (31%). Ils représentent à eux seuls 94% de la lithologie du bassin. Les 6% restants sont représentés par les micaschistes birimiens et la dolérite. Les divers sols ferrallitiques et hydromorphes représentent respectivement 78 et 22% des sols dans ce bassin. Ces sols à sesquioxydes sont caractéristiques de la région soudano-guinéenne (Liéno, 2007). Ils sont très souvent associés aux sols peu évolués.

II.2. Teneurs des sédiments de fond en REE, éléments majeurs et traces

La texture des sédiments de fond du bassin du Milo est essentiellement sableuse en août et septembre ; elle évolue vers une texture argilo-limoneuse en saison sèche. La proportion des sables est généralement supérieure 45 % à l'exception de l'exutoire et il atteint seulement 9% par endroit. Les limons (14 à 35%) et les argiles (5 à 34%) varient dans les mêmes proportions et oscillent autour de 20%.

La composition chimique en éléments majeurs a mis en évidence une variation très significative allant d'un pôle Si (>75%) vers un pôle Al (<20%), avec des teneurs en Fe (<10%) qui varient moins.

La concentration des REE dans les sédiments de fond varie de la même manière selon l'ordre d'abondance suivant : Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Yb > Er > Eu > Ho > Tb > Lu et Tm avec un fractionnement entre les terres rares légères et lourdes.

A l'échelle du bassin versant, les valeurs extrêmes des REE ont été observées sur le Wassa à Fabala. La valeur maximale concerne Ce ($302,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) et la valeur minimale Tm ($0,396 \mu\text{g.g}^{-1}$). Au niveau des stations amont et aval de la ville de Kankan, la valeur maximale est observée en août au niveau de la station aval (Ce = $195,7 \mu\text{g.g}^{-1}$) et la valeur minimale en septembre à l'aval (Tm = $0,4 \mu\text{g.g}^{-1}$). Les teneurs moyennes des REE varient de $0,58 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Tm à $135,09 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Ce pour le bassin versant. Cette évolution de moyenne est de $0,57 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Tm à $128,49 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Ce en amont et de $0,49 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour Tm à $125,10 \mu\text{g.g}^{-1}$ à l'aval.

A l'image des REE, les ET présentent des distributions analogues. L'ordre d'abondance des ET dans les sédiments du bassin du Milo est le suivant : Zr > Ba > Cr > V > Sr > Hf > Zn > Ni > Rb > Y > Cu > Th > Nb > Ga > Co > Pb > Sc > As > U > Ta > Sn > W > Cs > Mo > Be > Cd > Ge > Sb > Bi > In. En moyenne le métal le moins abondant est l'In ($0,07 \mu\text{g.g}^{-1}$), alors que Ba et Zr présentent de loin les concentrations les plus élevées 1049 et $3526 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivement.

La concentration des ET varie très peu au cours du cycle hydrologique. Une légère augmentation est observée en période de saison sèche, probablement dû à l'état hydrologique du cours d'eau (évaporation). Durant cette période de l'année où les processus de lessivage et/ou de re-suspension des particules les plus fines sont moins importants.

Al, Sc et Ti se sont révélés être les éléments les plus appropriés pour le calcul du facteur d'enrichissement car ils sont peu ou pas impactés par les activités anthropiques et ils sont

essentiellement localisés dans les phases résiduelles. En fixant le seuil d'enrichissement à 2, les FE observés diffèrent selon le normalisant utilisé. Les valeurs obtenues avec l'aluminium sont plus élevées que celles obtenues à partir du Scandium. Le titane donne les FE les plus bas.

La normalisation des REE montre des profils de distribution presque identiques pour toutes les stations. La linéarité des profils suppose que les REE des sédiments du Milo se trouvent dans les mêmes proportions les uns par rapport aux autres ainsi que dans les matériaux de référence que sont le PAAS et l'UCC. La tendance légère à l'accroissement des profils en allant du La au Lu indique un fractionnement entre LREE et HREE, montrant un enrichissement des HREE par rapport au PAAS et l'UCC. On observe une anomalie positive en Ce et Eu. Le fractionnement est quasiment identique sur l'ensemble du bassin. Le rapport $(La/Yb)_N$ varie de 0,32 à 1,62 avec une moyenne de 1,1. Ce résultat sur les REE met en évidence la représentativité des sédiments des cours d'eau par rapport à la nature du substratum géologique, à la nature des sols latéritiques et à l'état environnemental des horizons de surface des sols, par qui transitent ou sont accumulés bon nombre de contaminants. Il donne également du crédit au choix des sédiments de fond pour évaluer l'état environnemental à une échelle régionale car l'action des paramètres physico-chimiques et des activités anthropiques sur ce fractionnement des REE dans les sédiments du Milo n'est pas assez significative pour être perceptible.

La distribution des ET entre la phase labile et la phase résiduelle (non extractible à l'EDTA) dans les sédiments de fond du bassin du Milo présentent une extractibilité très faible pour les métaux primaires, légèrement faible pour d'autres et très élevée pour le phosphore et les oxydes d'aluminium, de fer, Sur l'ensemble du bassin du Milo, 90% des éléments traces mesurés ne présentent pas de contamination, et seulement pour 10% une contamination modérée. Ces fractions extractibles sont plus importantes pendant la saison des pluies (érosion mécanique) entre juillet et octobre. Cette part labile généralement faible pour Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd et Pb témoigne de la très faible contamination anthropique du Milo. Par contre, l'enrichissement significatif observé pour Zr et Hf est plutôt d'origine lithique.

II.3. Flux de matières dissoutes et particulaires exportées et vitesses d'érosion et d'altération associées

II.3.1. Les eaux de pluie

Les précipitations de Kankan ne sont pas considérées comme des pluies acides. Le pH laboratoire moyen est proche de 6,2 avec une fourchette de variation allant de 5,7 en juillet et août (milieu de la saison des pluies) et 7,7 en avril (début de la saison). La conductivité moyenne est de 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Parmi tous les majeurs, les ions bicarbonates sont de loin les plus abondants avec des valeurs comprises entre 92 et 865 $\mu\text{eq.l}^{-1}$. Les fortes concentrations sont enregistrées avec les premières pluies, traduisant l'importance de la source atmosphérique. Ils sont suivis de l'ion calcium dont les concentrations évoluent de 67 à 481 $\mu\text{eq.l}^{-1}$ témoignant l'importance non négligeable de la source terrigène.

Il y a de fortes corrélations entre les ions bicarbonates et Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} ; entre l'ion chlorure et SO_4^{2-} ; et entre l'ion sulfate et Ca^{2+} .

Les ET évoluent en moyenne de 0,002 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour U à 190,45 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour Zn. De bonnes corrélations existent entre La et Y ; Sr et Mg, Zr ; Al et Fe.

Les précipitations enregistrées à Kankan sont des eaux bicarbonatées et calciques. Le flux annuel en solution apporté par les eaux de pluie est estimé à 2773 t.an^{-1} de bicarbonates et 585 t.an^{-1} de calcium. Ces deux espèces chimiques représentent près de 70% du flux des précipitations.

II.3.2. Les eaux du Milo

Les eaux du Milo sont caractérisées par un pH neutre tamponné compris entre 6,5 et 7,9. Les valeurs de ces pH, sont liées à la nature lithologique de la région, plutôt qu'à une quelconque action anthropique. La conductivité électrique augmente légèrement de l'amont vers l'aval, montrant une contribution croissante de la dissolution ou de l'hydrolyse des différents minéraux provenant de la roche mère.

Le pouvoir tampon dans les eaux de surface du Milo est confirmé par la prédominance des ions HCO_3^- et Ca^{2+} . Ces éléments représentent environ 61% du total des sels dissous et ont des concentrations évoluant de 0,398 à 1,048 meq.l⁻¹ pour la station amont contre 0,396 à 0,918 meq.l⁻¹ à l'aval pour le bicarbonate et 0,184 à 0,502 et 0,185 à 0,472 meq.l⁻¹ respectivement pour les deux stations (amont et aval). Ces deux ions ont des évolutions identiques et leurs teneurs sont largement dominées par les apports d'origine lithogénique.

Dans ce cours d'eau, des fortes corrélations sont observées entre sodium et magnésium, sodium et calcium, magnésium et calcium, chlorures et potassium.

Pour le COD et les chlorures, malgré des concentrations relativement faibles, les écarts de concentrations en % ($\Delta\%$) entre les stations amont et aval de la ville de Kankan, sont souvent positifs pouvant atteindre 40 à 70%, respectivement en fonction des périodes hydrologiques. Ceci témoigne de l'importance des rejets domestiques de la ville dans le Milo et de divers apports anthropiques notamment durant la période de hautes eaux.

Les teneurs en éléments traces de la phase dissoute du Milo varient en moyenne de 0,002 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour Cd à 165,46 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour Fe. De façon générale, ces valeurs sont largement plus basses que les limites recommandées dans les normes françaises, européennes et de l'OMS pour l'alimentation en eau potable (INERIS-DRC, 2006) d'une part, et intègrent les valeurs établies pour les eaux de rivière naturelles du monde d'autre part. Ces observations ont permis de soutenir que les eaux Milo sont faiblement ou pas du tout contaminées. L'influence des activités anthropiques se limiterait uniquement à la traversée de la ville de Kankan.

Les eaux du Milo sont bicarbonatées siliceuses et calciques. Les concentrations sont plus élevées en période de basses eaux et chutent avec le maximum de crue. Le flux de matériaux exportés en solution après correction des apports atmosphériques est de 45 090 t.an⁻¹ de bicarbonates, 22 957 t.an⁻¹ de silice et 6 229 t.an⁻¹ de calcium en amont de Kankan, non impacté par la ville. Les bicarbonates représentent à eux seuls 53% du transport en solution du Milo. Il est à noter que pour chacune des deux stations (amont et aval de la ville de Kankan), 93% du transport se produit en période de hautes eaux (mois d'août à octobre). Septembre et octobre totalisent un peu plus de 75% du total annuel.

L'évolution des signatures $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ présente des allures similaires et sont en relation inverses avec celle des débits.

L'altération des roches silicatées qui couvrent la quasi-totalité du bassin versant s'effectue au cours du cycle hydrologique 2014 – 2015 à une vitesse de 3 à 4,5 mètres par million d'année, selon la prise en compte ou non du quartz résiduel dans les profils d'altération. Cette altération consomme un flux de CO_2 typique des régions latéritiques qui est de l'ordre de $7,4 \cdot 10^4$ moles.an⁻¹ soit $76 \cdot 10^3$ mol.km⁻².an⁻¹.

De même, selon nos calculs, les flux particuliers évoluent de 61 849 t.an⁻¹ en amont de la ville de Kankan à 76 759 t.an⁻¹ en aval. Il ressort de ces valeurs de transport particulaire du Milo une augmentation de 20% entre l'amont et l'aval représentant les rejets de la ville de Kankan et de l'érosion du lit du cours d'eau entre Bordo et Karifamoriah distant de 12 Km. Les flux spécifiques sont faibles et de l'ordre de 6 à 8 t.km⁻².an⁻¹ entre l'amont et l'aval de la ville. Ils sont à la base d'une érosion mécanique moyenne calculée de 3 mètres par millions d'année.

La comparaison des vitesses d'altération chimique (3 à 4,5m/Ma) et d'érosion mécanique (3 m/Ma) nous permet de conclure qu'en moyenne, on assiste plutôt actuellement à un approfondissement des profils d'altération.

La caractérisation de la composition physico-chimique des sédiments de fond et des eaux du Milo a permis d'établir pour la première fois, une base de données non seulement pour la compréhension scientifique du fonctionnement biogéochimique du Milo et des flux de matières qui en sortent, mais aussi la détermination de l'état actuel de sa pollution, jetant ainsi les bases pour la mise en place d'un observatoire ainsi que pour de futures études comparatives.

II.4. Degré de contamination des sédiments, des eaux et variation spatio-temporelle

L'état de pollution d'un environnement s'évalue généralement par l'ampleur des apports anthropiques comparés à ceux issus des processus naturels. Cette comparaison est couramment effectuée en calculant un facteur d'enrichissement (FE). Pour cela, le choix du matériel de référence et de l'élément normalisant est incontournable. Dans le cas du Milo, le PAAS et l'UCC ont été retenus comme matériaux de référence. Al, Cs et Ti ont été sélectionnés comme éléments normalisant pour le calcul du FE des ET dans les sédiments de fond du bassin versant du Milo. Le seuil d'enrichissement a été fixé à 2 pour tenir compte de la variabilité naturelle des concentrations dans les sédiments.

Les résultats des FE des ET avec un enrichissement modéré ($2 < FE < 5$) sont synthétisés dans le tableau 20. Les plus faibles valeurs des FE sont observées pour Be, Sr, Cd, In, Cs et Bi. L'enrichissement significatif observé au niveau de Zr et Hf est d'origine naturelle. Seules les stations de Kounankoro (14) et de Dèbékoro (16) présentent des enrichissements significatifs à modérés en As et Sb selon le normalisant, Al ou Sc respectivement.

Dans l'ensemble, les FE calculés sont plus élevés entre juin et août qu'entre octobre et mars. Ces résultats démontrent que :

- la plupart des ET dans les sédiments du bassin versant du Milo sont principalement d'origine lithologique, montrant ainsi que l'exploitation artisanale des ressources minières n'a pas d'impact sur les niveaux de concentration en ET dans les sédiments de fond des cours d'eau de cette région ;
- les activités anthropiques de la ville de Kankan ont peu ou pas d'impact sur les concentrations en ET dans les sédiments à l'exception de As et Sb.

L'analyse des paramètres physique et de la composition chimique des eaux dans la phase dissoute (éléments majeurs et traces) a permis de montrer qu'elles sont bicarbonatées-calciques. L'importance relative de la source atmosphérique des bicarbonates est liée au lessivage de l'atmosphère lors des premiers événements pluvieux (80% du total des anions).

III. PERSPECTIVES

Ces résultats ont permis d'évaluer l'état actuel de contamination des eaux de pluie, de surface, des sédiments de fond du bassin versant du Milo ainsi que la disponibilité et des teneurs en éléments majeurs et traces dans ces compartiments. Toutefois, ces résultats bien que précis ne nous permettent pas de connaître, malgré la faible disponibilité des métaux traces, leurs impacts et leurs conséquences sur les organismes dans la chaîne trophique et *in fine* sur les populations humaines. C'est pourquoi, afin de mieux compléter cette étude, il serait souhaitable d'approfondir ultérieurement les recherches dans les domaines suivants, notamment sur les sites où les fractions non-résiduelles étaient les plus importantes et pour les éléments les plus impactés par les activités anthropiques comme As et Sb :

- extraction séquentielle sur les sédiments afin de pouvoir connaître avec précision la répartition exacte dans les différentes fractions non résiduelles des sédiments, la part de la fraction soluble et de la fraction réellement échangeable (disponible pour les organismes) : fraction acido-soluble, fraction réductible et fraction oxydable ;
- recalculer les facteurs d'enrichissements sur la base de cette étude en utilisant une des stations les moins concentrés en amont du bassin comme matériel de références afin de déterminer d'éventuels enrichissements dus aux impacts anthropiques dont l'activité minière ;
- écotoxicologie approfondie pour évaluer l'action de ces contaminants sur les écosystèmes aquatiques de cette région de la Guinée ;
- composition chimique des MES afin de pouvoir déterminer le coefficient de distribution (K_d) entre les fractions particulaires et les fractions dissoutes, notamment en périodes de crue ; suivre les fluctuations saisonnières puis comparer cette évolution avec la qualité des eaux ;
- analyse critique de la distribution spatiale de la qualité des eaux et des MES sur l'ensemble du bassin du Milo, afin de voir si certains ET peuvent servir d'indicateurs (de proxy) d'usages de la pollution qui viendra bien un jour ;
- d'élargir cette étude sur l'état des eaux des bassins versants dans les autres régions de la Guinée.

De même, il serait intéressant d'étendre la détermination du flux de CO_2 atmosphérique consommée par l'érosion chimique à l'échelle du pays afin de pouvoir estimer l'apport de la Guinée en Afrique de l'Ouest. Enfin il serait important de déterminer les minéraux des roches et des sols qui sont responsables de l'origine de Zr et Hf afin de pouvoir expliquer les enrichissements significatifs observés pour ces deux éléments.

D'un point de vue opérationnel, nous pensons qu'il serait important de mettre sur place un système de suivi de l'évolution de la composition chimique des eaux du Milo et de surveillance de la qualité de ces eaux. A moyen et à long terme, cela permettra aussi de mieux cerner les mécanismes de transferts et notamment la contribution des différents écoulements (ruissellement superficiel, écoulement hypodermique et écoulement de nappe) à la charge du cours d'eau en matières dissoutes et en contaminants. Ces données serviront également de base à la simulation et à la modélisation sur les transferts et flux de matières, de consommation de CO_2 , d'occupation des sols, ... Ce sont autant de paramètres dont la maîtrise est importante pour une meilleure compréhension du fonctionnement de la Zone Critique dans cette région bioclimatique d'Afrique de l'Ouest, notamment en cette période de bouleversement et de changement climatique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abernethy C., 1990.** The use of river and reservoir sediment data for the study of regional soil erosion rates and trends. Paper presented at the International Symposium on Water Erosion, Sedimentation and Resource Conservation. Dehradun, India.
- Abi Ghanem C., 2008.** Spéciation de trois éléments traces, mercure, plomb et cadmium dans les sédiments marins des zones côtières Libanaises. Thèse de doctorat de l'Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (Agro Paris Tech), 313 p.
- Ablain F., 2002.** Rôle des activités lombriciennes sur la redistribution des éléments traces métalliques issus de boue de station d'épuration dans un sol agricole, Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 152 p.
- Abrassart J., 1995.** Analyse de la sensibilité des bassins versants à la pollution nitratée des eaux. Mémoire de DEA de géographie Rennes, Université de Rennes, 72 p.
- Abril G., 1999.** Dynamique du Carbone dans les estuaires européens : Processus de minéralisation et transfert continent – océan – atmosphère. Thèse de doctorat université Bordeaux I, 294 p.
- Ackermann F., 1980.** A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.*, 1: 518-27.
- Adeline A., 2011.** Décontamination métallique et capacités de récupérations de deux composantes biologiques d'un hydrosystème naturel - biofilms diatomiques et bivalves filtreurs - après remédiation d'un site industriel, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 378p.
- Afnor NF T 90-513, 1996.** Dosage des matières en suspension. Méthode par filtration sur filtre en fibre de verre.
- Agbri L., Bamba B.S., Doumouya I. & Savané I., 2010.** Bilan des flux de matières particulaires et dissoutes du Sassandra à Gaoulou pont (Côte d'Ivoire). *Sciences & Nature*, 2: 107-118.
- Agnan Y., 2013.** Bioaccumulation et bioindication par les lichens de la pollution atmosphérique actuelle et passée en métaux et en azote en France : sources, mécanismes et facteurs d'influence. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (INPT), 306 p.
- Alibo D. S., and Nozaki Y., 1999.** Rare earth elements in seawater : particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 363-372.
- Allan J.D., 2004.** Landscapes and riverscapes : the influence of land use on stream ecosystem. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 35: 257-284.
- Allan J.D., and Flecker A.S., 1993.** Biodiversity conservation in running waters. *Bioscience*, 43: 32-43.
- Allen R.G., Pereira L.S., Raes D., Smith M., 1998.** Crop Evapotranspiration – Guidelines for Computing Crop Water Requirements, Irrigation and Drain, Paper N° 56 FAO, Rome, Italy, 300 pp.
- Allen P. A., and Allen J. R., 2005.** Basin Analysis - Principles and Applications (2nd Edition), 549 p., Blackwell Publishing.
- Alvarez E., Fernandez Marcos M.L., Vaamonde C. et Fernandez-Sanjurjo M.J., 2003.** Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. *Science of The Total Environment*, 313 (1-3): 185-197.
- Amiotte-Suchet P., Probst J.L., Ludwig W., 2003.** Worldwide distribution of continental rock lithology: implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and Alkalinity River transport to the ocean. *Global Biogeochemical Cycles*, 17 (2): GB1038
- Anderson R. S., and Humphrey N. F., 1989.** Interaction of weathering and transport processes in the evolution of arid landscapes, in *Quantitative Dynamic Stratigraphy*, edited by T. Cross, pp. 349-361, Prentice Hall.
- Appelo C. A. J., and Postma D., 1993.** Geochemistry, Groundwater & pollution. A.A. Balkema ed. 536p.
- Arndt N., et Ganino C., 2010.** Ressources minérales : nature, origine et exploitation. Dunod. 173 p.
- Arthur D.P., 2017.** Dossier enjeux des Géosciences. Ed janvier www.brgm.fr : les terres rares, disponibles sur www.brgm.fr/sites/default/files/dossier-actu_terres-rares.pdf, visité le 8 janvier 2018.

- Assaker A., 2016.** Hydrologie et biogéochimie du bassin versant du fleuve Ibrahim : un observatoire du fonctionnement de la zone critique au Liban. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (INPT), 255 p.
- Aubert D., Stille P., Probst A., 2001.** REE fractionation during granite weathering and removal by water and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 387-406.
- Aubreville A., 1950.** Flore forestière soudano-guinéenne ; société d'éditions géographiques, maritimes et coloniales, 17 rue Jacob, 75-Paris (6^e), France. 532 pages.
- Auzet A.-V., Boiffin J., Ludwig B., 1995.** Concentrated flow erosion in cultivated catchments: influence of soil surface state. *Earth Surf. Processes Landforms*, 20: 759-767.
- Azzaoui S., El Hanbali M., Leblanc M., 2002.** Copper, lead, iron and manganese in the Sebou drainage basin; sources and impact on surface water quality. *Water Quality Research Journal Canada* 37 (4): 773-784.
- Baioumy, H., and Gilg, H.A., 2011.** Pisolitic flint kaolin from Kalabsha, Egypt: A laterite-derived facies. *Sedimentary Geology*. 236, 141-152.
- Baize D., 1997.** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Editions, Paris, 408 p.
- Balakrishna K., and Probst J. L., 2005.** Organic carbon transport and C/N ratio variations in a large tropical river: Godavari as a case study, India. *Biogeochemistry* 73: 457-473.
- Baldé A.K., 2014.** Exploitation de l'agro-biodiversité des plateaux du terroir de Tintioulenkörö dans le contexte du changement climatique en République de Guinée. Thèse de doctorat de l'Université des Sciences des Techniques et des Technologies de Bamako (USTTB), 114 p.
- Bamba S. B., Abé J., Affian K., Metongo B.S. & Adingra A., 2004.** Transport particulaire et dissous d'un fleuve intertropical : le Bandama (Côte d'Ivoire). In : *Bioterre, Revue International Science de la Vie et de la Terre*, volume 4. Édition universitaire de Côte d'Ivoire, pp. 37-58.
- Bamba F., Mahé G., Briquet J.P., Olivry J.C., 1996.** Changements climatiques et variabilité des ressources en eau des bassins du Haut Niger et de la cuvette lacustre. In : *XII^{es} Journées hydro.* ORSTOM, Paris, IRD.
- Banks D., Yardley B., Campbell A., Jarvis K., 1994.** REE composition of an aqueous magmatic fluid - a fluid inclusion study from the Capitan pluton, New-Mexico, USA. *Chemical Geology* 113: 259-272.
- Baqué D., 2006.** Perturbations anthropique du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates. Thèse de doctorat Université de Toulouse III, 482 p.
- Barry A., 1980.** Etude détaillée de reconnaissance des sols de la vallée du Milo à Kankan, Université de Kankan 65 – 67.
- Barry M.H., 2009.** L'eau, source de conflits : cas de la Guinée, quelles approches de solutions ? Mémoire de Master II, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement GIRE, 41 p.
- Benabdelkader, A., Talebb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., and Probst, A., 2018.** Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): A multi-indices approach. *Science of the Total Environment*. 626, 899-914.
- Benedetti M.F., Mounier S., Filizola N., Benaim J. and Seyler P., 2003.** Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. *Hydrological Processes*, 17: 1363-1377.
- Berner E., & Berner R., 1987.** *The global water cycle: geochemistry and environment.* Prentice-Hall, Englewood Cliffs (USA), 397 p.
- Bertreau I., Martin S., Vassiliadis A. 1993.** Le curage des cours d'eau lorsque les sédiments contiennent des éléments-traces toxiques. *Le courrier de l'environnement de l'INRA*, 20 : 27-35.
- Blaney H.F., and Criddle W.D., 1950.** Determining water requirements in irrigated areas from climatologically and irrigation data. USDA (SCS) TP 96 48.
- Bluth G.J.S., and Kump L.R., 1994.** Lithologic and climatologic controls of river chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (10) : 2341-2359.
- Boeglin J.L., Braun J.J. et Ndam J.R., 2000.** « Les transferts de matières en zone tropicale humide : exemple de quelques bassins versants du Centre et du Sud-Cameroun ». *Bulletin du Réseau Érosion*, 20 : 39-46. IRD, Paris.
- Boeglin J.L., and Probst J. L., 1998.** Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger basin. *Chemical Geology*, 148: 137 – 156.

- Boeglin J.L., Mortatti J., et Tardy Y., 1997.** Erosion chimique et mécanique sur le bassin amont du Niger (Guinée, Mali). Bilan géochimique de l'altération en milieu tropical. C.R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la terre et des planètes, 325 : 185-191.
- Boeglin J.L., and Probst J.L., 1996.** Transports fluviaux de matières dissoutes et particulaires sur un bassin versant en région tropicale : le bassin amont du Niger au cours de la période 1990–1993. Sci. Géol. Bull., Strasbourg 49 : 7–23.
- Bonnard M., Eom Ig-C., Morel J.L., and Vasseur P., 2009.** Genotoxic and reproductive effects of an industrially contaminated soil on the earthworm *Eisenia fetida*. Environmental and Molecular Mutagenesis, 50: 60-67.
- Bonnet C., 2000.** Développement de bio-essais sur sédiments et applications de l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse de l'Université de Metz, 326 p.
- Borrego J., Lopez-Gonzalez N., Carro B., Lozano-Soria O., 2004.** Origin of the anomalies in light and middle REE in sediments of an estuary affected by phosphogypsum wastes (southwestern Spain). Marine Pollution Bulletin 49, 1045-1053.
- Boubakar Hassane A., 2010.** Aquifères superficiels et profonds et pollution urbaine en Afrique : Cas de la communauté urbaine de Niamey (Niger), Thèse de doctorat de l'Université Abdou Moumouni de Niamey, 198 p + annexes.
- Bounouira H., 2007.** Etude des qualités chimiques et géochimiques du bassin versant du Bouregreg. Thèse de doctorat Université Ibn Tofail, 274 p.
- Bourcart J., 1941.** Essai d'une classification raisonnée des matériaux meubles, in Bull. Soc. Géol. Fr., t. XI, no 46, p. 117
- Bourrié G., 1978.** Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré, application aux granites des Vosges et de la Margeride. Thèse Doc. Ing; Univ. Strasbourg Mém. Sei. Géol., Strasbourg, 52, 174 p.
- Bowell R.J., and Bruce, I., 1995.** Geochemistry of iron ochres and mine waters from Levant Mine, Cornwall. Applied Geochemistry, 10 (2): 237 – 250.
- Bowen H.J.M., 1979.** Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London.
- Brabant P., 2008.** Activités humaines et dégradation des terres : indicateurs et indices. Planète terre. Géosciences au service de l'Humanité, 365 p. IRD, Paris.
- Brabant P., 1991.** Le sol des forêts claires du Cameroun. Exemple d'étude d'un site représentatif en vue de la cartographie et de l'évaluation des terres. Tome 1, 544 p. Tome 2, 278 p. IRD, Paris.
- Bravard J.-P., et Petit F., 2000.** Les cours d'eau. Dynamique du système fluvial. Armand Colin éd. 222 p.
- Brouwers M., 2000.** Expertise formation en agro et morphopédologie appliquée à la recherche de développement en Haute Guinée, Rapport de mission CIRAD-CA 27 p.
- Brunet R.C., et Gazelle F., 1995.** Alternance des phénomènes d'érosion et de rétention de la matière dans la zone inondable de l'Adour au cours d'une saison hydrologique. Acta Oecologica, 16 (3) : 331-349.
- Brunet-Moret Y., Chaperon P., Lamagat J.P., Molinier M., 1986.** Monographie hydrologique du fleuve Niger. Tome I- Niger supérieur. Monographie hydrologiques, ORSTOM, Paris, 8, 396 p.
- Büdel J., 1982.** Climatic Geomorphology, 443 p., Princeton University press, Princeton, New Jersey.
- Bustillo V., 2005.** Biogéochimie et hydroclimatologie appliquée à l'aménagement des bassins fluviaux. Modèles de mélanges. Diagnostic et prévision. Cas du Niger, de l'Amazone et de la Garonne. Thèse de Doctorat de l'Institut Polytechnique de Toulouse, spécialité : Sciences Agronomiques, 243 pp.
- Camail M., Mahamane M., Pucci B., et Rigaud J.P., 1987.** Analyses chimiques des eaux du fleuve Niger à Niamey. Premiers résultats d'une campagne annuelle de mesures. Hydrol. Continent., 2 (2) : 87-99
- Campy M., et Macaire J.J., 2003.** Géologie de la surface : érosion, transfert et stockage dans les milieux continentaux. Dunod, 2ème édition, Paris, 440 p.
- Cao X., Chen, Y., Wang, X., Deng, X., 2001.** Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. Chemosphere 44, 655-661.
- Carignan J., Hild P., Mevelle G., Morel J., Yeghicheyan D., 2001.** Routine analyses of trace element in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of geochemical reference materials BR, DRN, UB-N, AN-G and GH. Geostandards Newsletter, 25: 187-198.

- Carlson L., Bigham J.M., Schwertmann U., Kyek A., and Wagner F., 2002.** Scavenging of As from Acid Mine Drainage by Schwertmannite and Ferrihydrite: A Comparison with Synthetic Analogues. *Environmental Science and Technology*, 36 (8): 1712-1719.
- Casenave A., et Valentin C., 1989.** Les états de surface de la zone sahélienne. Influence sur l'infiltration. ORSTOM, Paris, coll. Didactiques. 229 p.
- Castaing P., et Jouanneau J.M., 1987.** Les apports sédimentaires actuels d'origine continentale aux océans. *Bll. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, 41: 53-65.
- Chamley, H., 2000.** Bases de sédimentologie (2ème Edition). Ed. Dunod, Paris, 178 p.
- Chen C.W., Kao C.M., Chen C.F., Dong C.D., 2007.** Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan; *Chemosphere* 66: 14-31.
- Chester R., and Stoner J.H., 1973.** Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature* 245: 27-8.
- Chevallier P., 1988.** Complexité hydrologique du petit bassin versant. Exemple en savane humide, Booro-Borotou (Côte d'Ivoire). Thèse Doctorat, Université de Montpellier, 331 p.
- Cissé S., Condé S., Fofana S., 1982.** Classification des sols de Guinée. 3^{ème} approximation et leur évaluation en vue d'une utilisation agricole. In *Bulletin SENASOL N° 9*, République de Guinée. 34 P.
- Compton J.S., White R.A., Smith M., 2003.** Rare earth element behavior in soil and salt pan sediment of semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chemical Geology*, 201: 239-255.
- Condie K.C., 1991.** Another look at REEs in shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55: 2527-2531.
- Coryell C.G., Chase J.W., Winchester J.W., 1963.** A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.* 68: 559-566.
- Cosandey C., et Robinson M., 2000.** Hydrologie continentale, A. Colin, Paris. 360 p.
- Costanza R., Groot R., Sutton P., van der Plorg S., Anderson S.J., Kubiszewski I., Farber S., and Tuner R.K., 2014.** Change in the global value of ecosystem services. *Global Environmental Change*, 26: 152-158.
- Costanza R., d'Arge R., Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neil R.V., Paruelo J., Raskin R.G., Sutton P. et van den Belt M., 1998.** The value of ecosystem services: putting the issues in perspective. *Ecological Economics*, 25: 67-72.
- Costanza R., d'Arge R., Groot R., Farber S., Grasso M., Hannon B., Limburg K., Naeem S., O'Neil R.V., Paruelo J., Raskin R.G., Sutton P. et van den Belt M., 1997.** The value of the world's ecosystem services and natural capital. *Nature*, 387: 253-260.
- Coyne et Bellire, Sir Alexander Gibb & Partners en association avec Euro consult 1983.** Plan général d'aménagement hydraulique de la Haute Guinée. Volume 1. Rapport général Pp 3/3 – 4/4.
- Craig H. 1961.** Isotopie variations in meteoric water. *Sciences*, 133: 1702-1703.
- Cullers Barrett R., Carlson R., Robinson B., 1987.** REE and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA, *Chem. Geol.* 63: 275-297.
- Cummins K.W., Sedell J.R., Swanson E.J., Minshall G.W., Fisher S.G., Cushing C.E., Petersen R.C. & Vannote R.L., 1983.** Organic matter budgets for stream ecosystems: problems in their evaluation. In: *Stream Ecology: Application and testing of general ecological theory* (Barnes J.R. & Minshall G.W., eds.): 299-353. Plenum Press, New York.
- Cushing C. E., Minshall G. W., and Newbold J. D., 1993.** Fine particulate organic matter transport dynamics in two Idaho streams. *Limnol. Oceanogr.* 38: 1101-1115.
- Daily G.C., 1997.** *Nature Services: Societal Dependence on Natural Ecosystems*. Island Press, Washington, DC.
- Dante Y.N.T., 1994.** Etude des problèmes d'environnement dans le district de Bamako (Mali). Service de la Coopération canadienne. CST-94-15. Projet 608-14342.
- Darboux F., 1999.** Modélisations numériques et expérimentales du ruissellement : effets de la rugosité sur les distances de transfert. Thèse de Doctorat, Université Rennes, 170 p.
- Daveau S., 1971.** Les Monts Loma dans la dorsale guinéenne. In : *Le massif des Monts Loma* (Sierra Leone), fascicule I, Mém. IFAN, Dakar, 86, p.11 – 53.
- Decroix I., Mahé G., Lebel T., Favreau G., Galle S., Gautier E., Olivry J.C., Albergel J., Amogu O., Cappelaere B., Dessouassi R., Diedhiou A., Le Breton E., Mamadou I., Sighomnou D., 2009.** Spatio-temporal variability of hydrological regimes around the boundaries between Sahelian and Sudanian areas of West Africa: A synthesis. *Journal of Hydrology*, 375: 90-102.

- Delmotte S., 2007.** Rôle de la bioturbation dans le fonctionnement biogéochimique de l'interface eau-sédiments : Modélisation de la diversité des transports biologiques et effet sur la diagenèse précoce des sédiments d'une retenue. Thèse de doctorat. Université Toulouse III Paul Sabatier, 282 p.
- Devallois V., 2009.** Transferts et mobilité des éléments traces métalliques dans la colonne sédimentaire des hydrosystèmes continentaux. Thèse de doctorat de l'Université de Provence, 277 pages.
- Devey Malu Malu M., 2009.** La Guinée. Nouvelle édition revue et augmenté aux éditions Karthala, 47 p.
- D'Hoore J., 1954.** L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux, Pub. INEAC, 62, 132.
- Diakité M., et Doumbouya N., 2000.** Zones agro-écologiques de la Haute Guinée, CRA/Bordo, IRAG, Programme Recherche/Systèmes, 62 – 43 – 49.
- Diallo D., 2000.** Erosion des sols en zone soudanaise au Mali, transfert des matériaux érodés dans le bassin versant de Djitiko (haut Niger). Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I, France, 200 p.
- Diop M.E., 2000.** Caractéristiques spatio-temporelles de reproduction de quelques espèces de poissons d'Afrique de l'ouest. Thèse de doctorat de l'Institut Supérieur de Formation et des Recherches Appliquée (ISFRA), 239 p.
- Direction Nationale des Eaux et forêt/PRSE, 1992 :** Présentation des premiers éléments du dépouillement du recensement du cheptel national 1990.
- Direction Nationale de l'Hydraulique 2010.** Transition vers la Gestion Intégrée des Ressources en Eau, version provisoire (juillet 2010)
- Dold B., and Fontbote L., 2001.** Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, 74 (1-3): 3-55.
- Domergue J.L., 1980.** Contribution à l'étude des aérosols atmosphériques d'origine naturelle en Afrique de l'Ouest. Thèse Sciences, Physique, Univ. Toulouse, 165 p.
- Doorenbos J., and Pruitt W.O., 1997.** **Guidelines** for predicting crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage paper 24.
- Douglas I., 1968.** The effects of precipitation chemistry and catchment area lithology on the quality of river water in selected catchments in Eastern Australia. *Earth Sci. J.*, 2:126-144.
- Droux J.P., Mietton M., Olivry J.C., 2003.** Flux de matières particulaires en suspension en zone de savane soudanaise : l'exemple de trois bassins versants maliens représentatifs. In: Géomorphologie : relief, processus, environnement, Avril-juin, 9 (2): 99-110. Disponible sur http://www.persee.fr/doc/morfo_1266-5304_2003_num_9_2_1172, visité le 9 octobre 2015.
- Droux J.P., 1999.** Hydrologie et flux de matières solides particulaires et dissoutes sur petit bassin versant du bassin du fleuve Niger au Mali. Thèse de Doctorat Université Louis Pasteur Strasbourg I, 251 p.
- Droux J.P., Mietton M., Olivry J.C., 1997.** Transport de matières en suspension sur petits bassins versants au Mali : influences des surfaces cultivées. In: Human Impact on Erosion and sedimentation, IAHS Publ., 245 : 57-64.
- Duce R.A., Hoffman G.L., Zoller W.H., 1975.** Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites-pollution or natural ?. *Science*, 187: 339-342.
- Duchaufour P., 2001.** Introduction à la science du sol. Sol, végétation, environnement. 6ème édition de l'Abrégé de pédologie. Dunod ed. 331p.
- Duchemin M., 2000.** Approche géomatique pour simuler l'érosion hydrique et le transport des sédiments à l'échelle des petits bassins versants agricoles. Thèse de doctorat, Québec, INRS-Eau, 317 p.
- Dunne T., 1978.** Field studies of hillslope flux processes. In: Kirkby, M.J. (Ed), Hillslope Hydrology. John Wiley and Sons, New-York, pp. 227-293.
- Dupré B., Gaillardet J., Rousseau D., Allegre J.C., 1996.** Major and trace elements of riverborne material : The Congo Basin. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 60 (8): 1301-1321.
- Dupré Schiano P., Polvé M., Joron J.L., 1994.** Variability : a new parameter which emphasizes the limits of extended rare earth diagrams. *Bull. Soc. Géol. France* 165, 3-13.
- Durand P., Neal C., Lelong F., 1992.** Anthropogenic and natural contributions to the rainfall chemistry of a mountainous area in the Cevennes national park (Mont Lozère, Southern France). *Journal of Hydrology*, 130 (1-4): 71-85.

- Edmond J.M., Palmer M.R., Measures C.I., Grant B. and Stallard R.F., 1995.** The fluvial geochemistry and denudation rate of the Guayana Shield in Venezuela, Colombia, and Brazil. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (16): 3301-3325.
- Etat Unis, E.P.A., 2012a.** Rare Earth Elements : A Review on Production, Processing, Recycling, and Associated Environmental issues, Office of Research and Development, EPA 600/R-12/572 December 2012 Revised.
- Esmaily D., Rahimpour-Bonab, H., Esna-Ashari, A., and Kananian, A., 2009.** Petrography and Geochemistry of the Jajarm Karst Bauxite Ore Deposit, NE Iran : Implications for Source Rock Material and Ore Genesis. *Turkish Journal of Earth Sciences*, 19: 267-284.
- FAO 1993.** Les raisons du succès ou de l'échec des projets de conservation des sols. Bulletin Pédologique N° 64. FAO, Rome, 70 p. Version anglaise: A study of the reasons for success or failure of soil conservation projects, 65 p.
- Ferguson R.I., 1986.** River loads underestimated by rating curves. *Water Resources Research*, 22: 74-76.
- Ferrat M., Weiss D. J., Strekopytov S., Dong S., Chen H., Najorka J., Sun Y., Gupta S., Tada R., Sinha R. 2011.** Improved provenance tracing of Asian dust sources using rare earth elements and selected trace elements for palaeomonsoon studies on the eastern Tibetan Plateau. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75: 6374-6399.
- Ferry L., 2009.** Le bassin versant du Niger Hydrologie et usages de l'eau.
- Fiandino M., et Martin C., 2004.** Quantification des flux de matières en suspension de trois fleuves côtiers méditerranéens (bassin de l'Etang de Berre) : approche méthodologique. *Etudes de Géographie Physique*, XXXI : 71-86.
- Fofana I., 2012.** Evaluation du prélèvement de pêche en fonction de la décrue dans la rivière Milo. Master 2, Université Julius Nyerere de Kankan, 35 p. + annexes.
- Förstner U. 2004.** Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 23: 217-236.
- Förstner U., et Müller, G., 2001.** Heavy metal accumulation in River Sediments: A response to environmental pollution. *Geoforum*, 14: 53-61.
- Foucault A., Raoult J.F., 1980.** Dictionnaire de géologie. Editions Masson, Paris, ISBN 2-225-654661-1.
- Freydier R., Dupré B., Dandurand J.L., Fortune J.P. & Sigha Nkamdjou L., 2002.** Trace elements and major species in precipitation at Africa Stations: concentrations and sources. *Bull. Soc. Géol. France*, 173 (2): 129-146.
- Freydier R., 1997.** Chimie des précipitations en Afrique intertropicale : cations et anions majeurs, éléments traces et acides organiques. Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, 233 p.
- Gäbler H.E., 1997.** Mobility of heavy metals as a function of pH of samples from an overbank sediment profile contaminated by mining activities. *Journal of Geochemical Exploration*, 58: 185-194.
- Gac J.Y., & Orange D., 1990.** Cadre naturel du haut bassin-versant du fleuve Sénégal. Rapp. ORSTOM Dakar. Projet CEE/EQUESEN No.TS-2-0-198-F-EDB, 150 p.
- Gac J.Y., et Kane A., 1986b.** Le fleuve Sénégal. I : Bilan hydrologique et flux continentaux de matières particulaires à l'embouchure. *Sc. Géol., Bull., Strasbourg*, 39 (1) : 99-130.
- Gac J.Y., et Kane A., 1986a.** Le fleuve Sénégal. II : Flux continentaux de matières dissoutes à l'embouchure. *Sci. Géol., Bull.*, 39 (2) : 151-172.
- Gac J.Y., 1986.** Le fleuve Sénégal - I. Bilan hydrologique et flux continentaux de matières particulaires à l'embouchure. *Sciences Géologique Bulletin*, 39 (1): 99-130.
- Gac J.Y., 1980.** Géochimie du bassin du lac Tchad : Bilan de l'altération de l'érosion et de la sédimentation. *Travaux et Documents ORSTOM*, Paris, 123, 251 p.
- Gac J.Y., et Pinta M., 1973.** Bilan de l'érosion et de l'altération en climat tropical humide. Estimation de la vitesse d'approfondissement des profils. Etude du bassin versant de l'Ouham (Rép. Centre Africaine). *Cah. ORSTOM, Sér. Géol.*, 5 (1): 83-96.
- Gaiero D.M., Probst J.L., Depetris, P.J., Bidart, S.M. and Leleyter, L., 2003.** Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochim Cosmochim Acta* 67: 3603-23.
- Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C. J., 1999b.** Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical Geology*, 159 (1-4): 3-30.
- Gaillardet J., Dupré B., Allegre C. J., Negrel P., 1997.** Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chemical geology*, 142 (3-4): 141-173.

- Gaillardet J., Dupré B., Allègre C.J., 1995.** A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin Rivers: erosion rates and continental crust composition. *Geochim Cosmochim Acta* 59: 3469-85.
- Gallaire R., 1995.** Données sur les transports du Niger moyen entre Kandadji et Niamey. In *Grands bassins fluviaux périalatins*, J.C. Olivry & J. Boulegue (Eds), Edition QRSTOM, 317-332.
- Galloway J.N., Likens G.E., Keene W.C. & Miller J.M., 1982.** The composition of precipitation in the remote areas of the world. *J. Geophys. Res.* 87 (11): 8771-8786.
- Galuszka A., and Migaszewski, Z.M., 2011.** Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia*, 42 (1): 7-17.
- Gandois L., 2009.** Dynamique et bilan des Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les écosystèmes forestiers français. Modélisation, Spéciation et Charges Critiques. Thèse de doctorat, Toulouse III (UPS), 245 p.
- Garzanti E., Sergio A., France-Lanord C., Giovanni V., Censi P., Galy V., and Najman Y., 2010.** Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments Bedload sand (Ganga–Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science, Letters*, 299: 368-381.
- Garrels R.M., Mackenzie F.T. and Hunt C., 1975.** Chemical cycle and the Global Environment, Assessing Human Influences, 3rd ed., 1-206. W. Kaufmann, Inc., Los Altos, Calif.
- Gibbs R.J., 1967.** The geochemistry of the Amazon river system: 1. The factors that control the salinity and the composition and the concentration of the suspended solids. *Geol.Soc. Amer. Bull.* 78: 1203-1232.
- Gimbert F., 2006.** Cinétiques de transfert de polluants métalliques du sol à l'escargot, Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté, 192p.
- Gleick P.H., 1993.** *Water in Crisis: A guide to the World's freshwater resources.* New York, USA: Oxford University Press.
- Goldstein D.G., and Jacobsen S.B., 1988.** Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89: 35-47.
- Goonan T. G., 2011.** Rare earth elements – end use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report.
- Gordeev V.V., 1983.** Apport fluviaux à l'océan et leurs caractéristiques chimiques, Sciences Ed., Moscou, 160 p.
- Gorham E., 1955.** On the acidity and salinity of rain. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7: 231-239.
- Gorham E., Martin F.B., Litzau J.T., 1984.** Acid rain: Ionic correlations in the eastern United States, 1980-1981. *Science* 225, 407 – 409.
- Gourcy L., 1996.** Le delta central du fleuve Niger agit-il comme un piège à éléments dissous et particulaires ? *Sci. Céol., Bull.*, 49 : 47-69.
- Gourcy L., 1994.** Fonctionnement hydrogéochimique de la cuvette lacustre du fleuve Niger (Mali). Thèse Doct. Sciences, Univ. Paris XI, Orsay, 271 p.
- Grandin G., 1976.** Aplatissements cuirassés et enrichissement des gisements de manganèse dans quelques régions d'Afrique de l'Ouest, *Mém. ORSTOM*, 82, 276 p.
- Grassl H., Maierreimer E., Degens E.T., Kempe S., Spitz A., 1984.** CO₂, carbon-cycle and climate interactions: 1. Global carbon evaluation. *Naturwissenschaften* 71 (3): 129-136.
- Grimaud J.L., 2014.** Dynamique long-terme de l'érosion en contexte cratonique : l'Afrique de l'Ouest depuis l'Eocène. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (UT3 Paul Sabatier), 300 p.
- Gromet L. P., and Silver L. T., 1983.** Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47: 925-939.
- Grousset F.E., Quétel C.R., Thomas B., Donard O.F.X., Lambert C.E., Guillard F., 1995.** Anthropogenic vs. lithologic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar Chem*; 48: 291-310.
- Hadley R.F., and Shown L.M., 1976.** Relation of erosion to sediment yield. In: *Proceeding of the Third Federal Inter-Agency Sedimentation Conference.* US Water Resour. Council, Washington, D.C., pp. 1-132 – 1-139.
- Haley P.J., 1991.** Pulmonary toxicity of stable and radioactive lanthanide. *Health Phys.* 61: 809-820.
- Hall G.E.M., Vaive J.E., McConnell J.W., 1995.** Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare earth elements in surface waters. *Chem. Geol.* 120: 91-109.
- Hargreaves G.H., Samani Z.A., 1985.** Reference crop evapotranspiration from temperature. *Appl. Eng. Agric.* 1 (2): 96-99.

- Hartmann J., 2009.** Bicarbonate-fluxes and CO₂-consumption by chemical weathering on the Japanese Archipelago — application of a multi-lithological model framework. *Chemical Geology* 265 (3–4): 237–271.
- Hartmann J., Jansen N., Dürr H. H., Kempe S. and Köhler P., 2009.** Global CO₂ consumption by chemical weathering: what is the contribution of highly active weathering regions? *Glob. Planet. Chang.*, 69 (4): 185-194.
- Haubert M., 1975.** Bilan hydrochimique d'un bassin versant de moyenne montagne : la Dranse de Bellevaux, Haute – Savoie. Thèse 3^e cycle, Centre Rech. Géodyn. Thonon – les Bains, 331p.
- Hem J.D., 1970.** Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geol. Surv. Water Supply Paper 1473, 363 p.
- Henderson P., 1984.** Rare earth element geochemistry. Elsevier, Amsterdam. 530 p.
- Hendry C.D., Berish C.W., Edgerton E.S., 1984.** Precipitation chemistry at Turrialba. Costa Rica. *Water Resource Research*, 20 (11): 1677-1684.
- Hernandez L., Probst A., Probst J.L., Ulrich E. 2003.** Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ.* 312: 195-219.
- Hijmans R.J., Cameron S.E., Parra J.L., Jones P.G., Jarvis A., 2005.** Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 25: 1965-1978.
- Hilkert A.W., Douthitt C.B., Schluter H.J., Brand W.A., 1999.** Isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry of D H by high temperature conversion isotope ratio mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 13(13): 1226-1230.
- Hirano S., and Suzuki K. T., 1996.** Exposure, metabolism, and toxicity of rare earths and related compounds. *Environmental Health Perspectives* 104: 85.
- Hissler C., Stille P., Krein A., Geagea M.L., Perrone T., Probst J.L. and Hoffmann L., 2008.** Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina*. *The Science of the Total Environment*, 405: 338-344
- Hissler C., Probst J.L., 2006.** Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci. Total Environ.* 361:1–3.
- Hjulström F., 1935.** Studies on the morphological activity of rivers as illustrated by the River Fyris. *Bull. Geol. Inst., Univ. of Uppsala*, 25, 221-227.
- Hollis G., 1975.** The effects of urbanisation on floods of different recurrence interval. *Water Resources research*, 11 (3): 431-435.
- Horbe A.M.C., and Da Costa, M.L., 1999.** Geochemical evolution of a lateritic Sn–Zr–Th–Nb–Y–REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas – Brazil. *Journal of Geochemical Exploration.* 66: 339-351.
- Horton R.E., 1933.** The role of infiltration in the hydrological cycle. *Trans. Of the American Geophysical Union*, 14: 446-460.
- Hudson-Edwards K.A., Schell C. et Macklin M.G., 1999.** Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14 (8): 1015-1030.
- Ichihashi H., Morita H., Tatsukawa R. 1992.** Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environmental Pollution* 76: 157-162.
- INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a, 28/08/2006.** Rapport d'étude : Eléments traces métallique. Guide méthodologique. Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines, 119 p + Annexes.
- Irion G., 1991.** Minerals in rivers. In Degens E.T., Kempe S., Richey J.E. (eds). *Biogeochemistry of major world rivers*, SCOPE 42. Wiley. 265-281.
- Jantzi H., Carozza J.M., Probst J.L., et Valette P., 2017.** Geomorphological adjustments of channel of the middle Garonne River downstream of Toulouse over the last 200 years (South West, France). *Géomorphologie: Relief, Processus, Environnement*, 23 (2): 139-153
- Jones C.J., Lawton J.H. et Schachak M., 1994.** Organisms as ecosystem engineers. *Oikos* 69: 373-386.
- Juste C., 1994.** Matières organiques et comportement des éléments traces dans le sol. Actes 4^{ème} journées de l'analyse de la terre (GEMAS) : matières organiques et agricultures. 115-123.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1991.** Trace elements in soils and plants, CRC Press Boca Raton eds. United States, 365 p.

- Karambiri H., 2003.** Crues et érosion hydrique au sahel : étude et modélisation des flux d'eau et de matières sur un petit bassin versant pastoral au Nord du Burkina Faso. Thèse Doc. Univ. Paris VI. 341 p.
- Karickhoff S.W., 1979.** Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water. Res.*, 13: 241-248.
- Kattan Z., 1989.** Géochimie et hydrologie des eaux fluviales des bassins de la Moselle et de la Mossig. Transport dissous et particulaires. Cycles biogéochimiques des éléments. These, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg. 218 p
- Kattan Z., Gac J.Y., Probst J.L., 1987.** Suspended load and mechanical erosion in Senegal basin. Estimation of the surface runoff concentration and relative contributions of channel and slope erosion. *Journal of hydrology*, 92: 59-76.
- Keasler K.M., and Loveland W.D., 1982.** Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.* 61: 68-72.
- Kempe S., 1979.** Carbon in the rock cycle. In: Bolin B., Degens E.T., Kempe S., Ketner P. (Eds.), *The Global Carbon Cycle - Scope 13. Scientific Committee on Problems on the Environment (SCOPE)*, Old Woking, pp. 343-375
- Kempe S., and Degens E.T., 1985.** An early soda ocean. *Chemical Geology* 53 (1-2): 95-108.
- Kennedy V.C., and Malcolm, R.L., 1977.** Geochemistry of the Mattole River in Northern California. U.S. Geological Survey, 78-205.
- King D., et Le Bissonnais Y., 1992.** Rôle des sols et des pratiques culturales dans l'infiltration et l'écoulement des eaux. Exemple du ruissellement et de l'érosion sur les plateaux limoneux du Nord de l'Europe. *C.R.Académie Agriculture FR.*, 78 (6): 91-105.
- Knighton D., 1998.** *Fluvial Forms and Processes*. Arnold, London, 383p.
- Koepfenkastro D., De Carlo E.H., Roth M., 1991.** A method to investigate the interaction of rare earth elements in aqueous solution with metal oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 152: 337-3346.
- Kümmerer K., and Helmers E., 2000.** Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 34: 573-577.
- Laberge C., Cluis D., Saulnier G.M., 1994.** Analyses directionnelles multivariées de la qualité des précipitations sur la région de Québec. *Revue des sciences de l'eau*, 7 (3): 269-284.
- Laborde J.P., 2009.** Eléments d'hydrologie de surface. Document de cours correspond essentiellement aux enseignements dispensés à Polytech'Nice (Cycle ingénieur et Master Hydroprotech), à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy (Institut National Polytechnique de Lorraine) et à l'Ecole National du Génie de l'Eau de Strasbourg. Certaines parties sont également aux programmes de multiples enseignements de formation initiale (Licences et Master. de l'Université de Nice – Sophia Antipolis) et de formation continue (C.N.F.P.T., Centre International de l'Eau de Nancy, Office International de l'Eau ...).
- Lacaux J.P., Loemba-Ndembi J., Lefeuvre B., Cros B. & Delmas R., 1992 b.** Biogenic emissions and biomass burning influences on the chemistry of the fogwater and stratiform precipitations in the african equatorial forest. *Atmos. Environ.* 26, A (4): 541-551.
- Lacaux J.P., Servant J., Baudet J.G.R., 1987.** Acid rain in the tropical forests of the Ivory Coast. *Atm. Env.*, 21 (12): 2643-2647.
- Lamachère J.M., 2000.** Transports solides à l'exutoire d'un bassin versant sahélien (région de Bidi, Burkina Faso). *Bulletin réseau érosion* 20: 112-126.
- Langmur D., 1997.** *Aqueous environmental geochemistry*. Ed. Prentice-Hall. 600 p.
- Laouali D., Galy-Lacaux C., Diop B., Delon C., Orange D., Lacaux J.P., Akpo A., Lavenu F., Gardrat E., Castera P., 2012.** Long term monitoring of the chemical composition of precipitation and wet deposition fluxes over three Sahelian savannas. *Atmospheric Environment*, 50: 314-327. IF= 3.281.
- Laraque A., Bricquet J.-P., Pandi A. and Olivry J.-C., 2009b.** A review of material transport by the Congo River and its tributaries. *Hydrol. Process.*, 23: 3216-3224.
- Laraque A., Bricquet J.P., Olivry J.C., Berthelot M., 1995.** Transports solides et dissous du fleuve Congo (bilan de six années d'observation). In "Grands Bassins Fluviaux" (J.C. Olivry et J. Boulègue Ed. Sci.), Actes du Colloque PEGI, 22-24 Novembre 1993. Colloques et Séminaires ORSTOM, pp. 133-145.
- Laveuf C., and Cornu S., 2009.** A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma* 154: 1-12.
- Laveuf C., Cornu S., Juillot F., 2008.** Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *C. R. Geoscience* 340: 523-532.

- Lawrence M. G., Greig A., Collerson K. D., Kamber B. S., 2006.** Rare earth element and yttrium variability in South East Queensland waterways. *Aquatic Geochemistry* 12: 39-72.
- Le Bissonnais Y., Benkhadra H., Chaplot V., Gallien E., Eimberck M., Fox D., Martin P., Ligneau L., Ouvry J.-F., 1996a.** Genèse du ruissellement et de l'érosion diffuse des sols limoneux : analyse du transfert d'échelle du m² au versant. *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 3: 51-64.
- Lecerf A. 2005.** Perturbations anthropiques et fonctionnement écologique des cours d'eau de tête de bassin : Etude du processus de décomposition des litières. Thèse de Doctorat, Toulouse III, 159 P.
- Lecomte P., 1998.** Les sites pollués : Traitement des sols et des eaux souterraines. TEC & DOC, Lavoisier, Paris.
- Lefrançois J., 2007.** Dynamiques et origines des matières en suspension sur de petits bassins versants agricoles sur schiste. Thèse de doctorat de l'université de Rennes1, 261 p.
- Leleyter L., Rousseau C., Biree L., et Baraud F., 2012.** Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments, *Geochem. Explor.* 116: 51-59
- Leleyter L., Probst J.L., Depretris P., Haida S., Mortatti J., Rouault R., Samuel J. 1999.** REE distribution pattern in river sediments: partitioning into residual and labile fractions. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences- Series IIA- Earth and Planetary Science*, 329: 45-52.
- Leleyter L., et Probst J.L., 1998.** A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. *Intern. J. Environ. Anal.*, 73 (2): 109-128.
- Leleyter L. et Baraud F., 2005.** Evaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la vire. (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles. *Geosci.* 337 : 571-579.
- Lelong F., 1969.** Nature et genèse des produits d'altération de roches cristallines sous climat tropical humide (Guyane française) *Mém. Sci. Terre, Nancy* 14, 188 p.
- Lenoir F., 1972.** Exportation d'un bassin intertropical : le Bandama (Côte d'Ivoire). Influence des conditions hydrologiques. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Nice, 375 pp.
- Lenton T.M., and Britton C., 2006.** Enhanced carbonate and silicate weathering accelerates recovery from fossil fuel CO₂ perturbations. *Global Biogeochemical Cycles* 20 (3): GB3009.
- Lepori F., Palm D., et Malmqvist B., 2005.** Effects of stream restoration on ecosystem functioning: detritus retention and decomposition. *J. Appl. Ecol.* 42: 228-238.
- Lerman A., Wu L. and Mackenzie F.T., 2007.** CO₂ and H₂SO₄ consumption in weathering and material transport to the ocean, and their role in the global carbon balance. *Marine Chemistry*, 106 (1-2): 326-350.
- Letouzey R., 1969.** Manuel de botanique forestière en Afrique tropicale, tome1 ; centre technique forestière tropical, 45 bis, Av. de la Belle-Gabrielle, 94 – Nogent s/Marne, 189 pages.
- Lettenmaier D.P., Hooper E.R., Wagener C., Faris K.B., 1991.** Trends in stream quality in the continental United States, 1978 – 1987. *Water Resources Research*, 27: 327-339.
- Lewis W.M., 1981.** Precipitation chemistry and nutrient loading by precipitation in a tropical watershed. *Water Res. Res.*, 17: 169-181.
- Leybourne M.I., Goodfellow W.D., Boyle D.R. et Hall G.M., 2000.** Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15 (6): 695-723.
- Li C.S., Shi X.F.A., Kao S.J., Liu Y.G., Lyu H.H., Zou J.J., Liu S.F.L., Qiao S.Q., 2013.** Rare earth elements in fine-grained sediments of major rivers from the high-standing island of Taiwan. *Journal of Asian Earth Sciences* 69: 39-40
- Li K.Y., Coe M.T., Ramankutty N., De Jong R. 2007.** Modeling the hydrological impact of land-use change in West Africa. *Journal of Hydrology* 337: 258-268.
- Lienou G., 2007.** Impacts de la variabilité climatique sur les ressources en eau et les transports de matières en suspension de quelques bassins versants représentatifs au Cameroun. Thèse de doctorat. Université de Yaoundé I, 405 p + annexes.
- Lienou G., Mahe G., Olivry J. C., Naah E., Servat E., Sigha-Nkamdjou L., Daniel Sighomnou., Ndam Ngoupayou J. R., Ekodeck G. E., Paturel J. E., 2005.** Régimes des flux des matières solides en suspension au Cameroun: revue et synthèse à l'échelle des principaux écosystèmes ; diversité climatique et actions anthropiques. *Hydrol. Sc. Journal*, 50 (1): 111-123.
- Liu Y.G., Miah M.R.U., Schmitt R.A., 1988.** Cerium : A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1361-1371.

- Livingstone D.A., 1963.** Chemical composition of rivers and lakes. Data of geochemistry : U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440: 1-64.
- Lô H.M., 1994.** Le bassin de la Gambie en amont de Gouloumbou. Contribution à l'hydrologie et à la dynamique fluviales en milieu tropical humide africain. Thèse 3ème cycle, Univ. Nancy II, 396 p.
- Loustau Cazalet M., 2012.** Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques : Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. Thèse de doctorat Université de Lyon, 267p.
- Lövei G.I., 1997.** Global change through invasion. *Nature* 388: 627-628.
- Loye-Pilot M.D., Martin J.M., Morelli J., 1986.** Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the mediterranean. *Nature*, 321: 427-428.
- Ludwig W., Probst J.L., Kempe S., 1996.** Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles*, 10 (1): 23-41.
- Lustig L. K, Ritter D.F., Schumm S. A., and Dury G.H., 1974. The River, *Encyclopedia Britannica*.
- Mahé G., Olivry J.C., Servat E., 2005.** Sensibilité des cours d'eau ouest-africains aux changements climatiques et environnementaux : extrêmes et paradoxes. *AISH Pub.*, 296: 169-177.
- Mahé G., Paturel J.E., Servat E., Conway D., Dezetter A., 2005.** The impact of land use change on soil water holding capacity and river flow modelling in the Nakambe River, Burkina-Faso. *Journal of Hydrology* 300: 33-43.
- Mahé G., Leduc, C., Amani, A., Paturel, J.E., Girard, S., Servat, E., Dezetter, A., 2003.** Augmentation récente du ruissellement de surface en région soudano-sahélienne et impact sur les ressources en eau. In: *Hydrology of Mediterranean and Semiarid Regions. Proceedings of an international symposium held at Montpellier, April 2003* (ed. by Servat E., Najem W., Leduc C. et Shakeel A.), 215-222. *IAHS Publ.* 278.
- Mahé G., Dray, A., Paturel, J.E., Crès, A., Koné, F., Manga, M., Crès, F.N., Djoukam J., Maiga A.A.H, Ouedraogo M., Conway D., Servat E., 2002.** Climatic and anthropogenic impacts on the flow regime of the Nakambe River in Burkina. In: *FRIEND 2002 Regional Hydrology: Bridging the gap between research and practice. Proceedings of the Fourth International FRIEND Conference held at Cape Town, South Africa, March 2002* (ed. by Van Lannen H. et Demuth S.), 69-76. *IAHS Pub.* 274.
- Makkink G. F., 1957.** Testing the Penman formula by means of lysimeters, *J. Institute of Water Engineering*, 11: 277-288.
- Malmqvist B., and Rundle S.D., 2002.** Threats to the running water ecosystems of the world. *Environmental Conservation* 29:134-153.
- Mangin J.P., Lecolle J., Mathieu P., Monnet C., Pinta M. & Sircoulou J., 1966.** Géochimie des eaux naturelles, le transport en solution par un fleuve de Côte d'Ivoire. In : *revue académique scientifique*, Paris 262: 2204-2206.
- Maridet L., Wasson J.G., Philippe M., Amoros C. et Naiman R.J., 1998.** Trophic structure of three streams with contrasting riparian vegetation and geomorphology. *Arch. Hydrobiol.* 144: 61-85.
- Maridet L., 1994.** La végétation rivulaire, facteur de contrôle du fonctionnement écologique des cours d'eau : influence sur les communautés benthiques et hyporhéïques et sur les peuplements de poissons dans trois cours d'eau du Massif Central. **Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard Lyon I, 117p.**
- Mariotti A. 1991.** Le carbone 13 en abondance naturelle, traceur de la dynamique de la matière organique des sols et de l'évolution des paléo-environnements continentaux. *Cah. Orstom*, ser. Pédol, XXVI (4): 299-313.
- Martin C.E., and McCulloch M.T., 1999.** Nd-Sr isotopic and trace element geochemistry of river sediments and soils in a fertilized catchment, New South Wales, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63: 287-305.
- Martin C., Béguin E., Levant M., Quillard J., 1996.** L'érosion hydrique à l'échelle de la parcelle et d'un petit bassin versant après incendie de forêt dans le massif des Maures. *Étude et Gestion des Sols*, 3: 179-192.
- Martin J.M., et Gordeev V.V., 1992.** Composition et comportement des éléments chimiques (nutritifs, majeurs et traces) dans le fleuve et le delta de la Léna (Russie). Programme D.B.T. 1, Rapport INSU.
- Martins O., and Probst J.L., 1991.** Biogeochemistry of major African rivers : Carbon and mineral transport. In *Biogeochemistry of major world rivers*, E.T. Degens, S. Kempe, J.E. Richey (Eds), *SCOPE* 42, Wiley, 6: 129-135.

- Martin J.M., Meybeck M., 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*, 7: 173-206.
- Massa F., 2000.** Sédiments, physico-chimie du compartiment interstitiel et développement embryonnaire de la truite commune (*Salmo trutta*) : étude en milieu naturel anthropisé et en conditions contrôlées. Thèse de doctorat mention Sciences de l'environnement, 198p.
- Masuda A., Nakamura N., Tanaka T., 1973.** Fine structure of mutual normalized rare earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 239-248.
- Masuda A., 1962.** Regularities in variations of relative abundance of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.* 10: 173-187.
- Mathieu A., 2001.** L'agriculture revue et corrigée par Dame Nature, dans l'Agora : des idées, des débats, *La planète Agricole*, 8 (3): 11-14.
- Mathieu P., 1976.** Influence des apports atmosphériques et du pluviollessivage forestier sur la qualité des eaux de deux bassins versants en Côte d'Ivoire. *Cah. ORSTOM, sér. Géol., Paris* 8 (1): 11-32.
- Mathieu P., Monnet C., 1971.** Physico-chimie des eaux de pluie en savane et sous forêt en milieu tropical. *Cah. ORSTOM, sér. Géol., Paris*, 3 (2): 93-114.
- McLennan S. M., 1994.** Rare earth element geochemistry and the « tetrad » effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 2025-2033.
- McLennan S.M., 1989.** Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary process. In: *Geochemistry and Mineralogy of rare earth elements*. Lipin B.R. and McKay G.A. eds., Washington, United States, *Reviews in mineralogy* 21: 168-200.
- Meade H., and Stevens H.H., 1990.** Strategies and equipment for sampling suspended sediment and associated toxic chemical in large rivers – with emphasis on the Mississippi river. *Sci. Total. Environ.*, (97-98): 125-135.
- Meade R.H., Dunne T., Richey J.E., De M.Santos U., Salati E., 1985.** Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon River of Brazil. *Science*, 228: 488-490.
- Megnounif A., Terfous A., Ouillon S., 2013.** A graphical method to study suspended sediment dynamics during flood events in the Wadi Sebdou, NW Algeria (1973–2004). *Journal of Hydrology* 497: 24-36.
- Mérot P., Gascuel-Oudou C., Walter C., Zhang X., Molénat J., 1999.** Influence du réseau de haies de paysages bocagers sur le cheminement de l'eau de surface. *Revue des sciences de l'eau*, 12 (1): 23-44.
- Meybeck M., 2007.** Global Occurrence of Major Elements in Rivers. *Treatise on Geochemistry*, Chapter 5.08: 207-223.
- Meybeck M., and Ragu A., 1997.** Presenting Gems Glori, a compendium of world river discharge to the oceans. *Int. Ass. Hydrol. Sci. Publ.*, 243: 3-14.
- Meybeck M., Idlafkih Z., Ragu A., 1996c.** Les réseaux de flux. In: *Mesurer l'eau, Colloque de Montbard*, Agence de l'eau Seine-Normandie, 27 et 28 juin 1996, pp. 196-205.
- Meybeck M., Pasco A., Ragu A., 1996b.** Evaluation des flux polluants dans les eaux superficielles. *Etude inter-Agence de l'eau, Ministère de l'Environnement*, 3 tomes.
- Meybeck M., Friedrich G., Thomas R., Chapman D., 1996a.** Rivers. In : *Water quality assessments, a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. Ed. Deborah Chapman, second edition, UNESCO/WHO, UNEP. pp.243-318.
- Meybeck M., Pasco A., Ragu A., 1993.** Etablissement des flux polluants dans les rivières : pourquoi, comment et à quel prix. 4^{ème} Rencontre de l'agence régionale pour l'environnement. Province-Alpes-Côte d'Azur.
- Meybeck M., Helmer R., 1989.** The quality of rivers: from pristine stage to global pollution. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol, Palaeoecol. (Global Planet. Change Sect)*, 75: 283-309.
- Meybeck M., 1986.** Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Geol. Bull*, 39: 3-77.
- Meybeck M., 1984.** Les fleuves et le cycle géochimique des éléments. Thèse Doct. Etat. Sciences, Univ. P. et M. Curie, Paris XI, 554 p.
- Meybeck M., 1983.** Atmospheric inputs and river transport of dissolved substances. In : *Dissolved loads of rivers and surface water quantity/quality relationships (Proceedings of the Hamburg Symposium)*. IASH Publ. 141: 173-192.
- Meybeck M., 1982.** Carbon nitrogen and phosphorus transport by world rivers. *American Journal of Science*. 82: 401-450.

- Meybeck M., 1979.** Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 21 (3): 215-246.
- Michel A., 2002.** Arbres, arbustes et lianes des zones sèches d'Afrique de l'Ouest. 2^{ème} édition. CIRAD, MNHN, Paris. Pp 14-18.
- Millennium Ecosystem Assessment, 2005.** Summary for decision makers. In *Ecosystems and Human Well-being : Synthesis*, 1-24.
- Milliman J.D., and Syvitski J.P., 1992.** Geomorphic/ tectonic control of sediment discharge to the ocean: the importance of small mountainous rivers. *Journal of Geol.*, 100: 301-322.
- Milliman J.D. and Meade R.H., 1983.** World-Wide delivery of river sediment to the oceans. *Journal of Geology*, 91 (1): 1-21
- Millot G., 1980b.** Apport de la pédologie à la géologie de surface, *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, 18 (3-4): 179-182.
- Monnet C., 1972.** Contribution à l'étude de la dynamique et de la nature des suspensions d'un fleuve intertropical, le Bandama, Côte d'Ivoire. Evolution des éléments chimiques des eaux de son estuaire. Thèse de Doctorat d'Etat. Université de Nice, 416 pp.
- Moon S., Chamberlain C.P. et Hilley G.E., 2014.** New estimates of silicate weathering rates and their uncertainties in global rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 134: 257-274.
- Moore F., Forghani G., and Qishlaqi A., 2009.** Assessment of heavy metal contamination in water and surface sediments of the Maharlu saline lake, SW Iran. *Iranian Journal of Science & Technology, trans. A*, 33 (A1): 43-55.
- Moquet J.S., 2011.** Caractérisation des flux d'altération des contextes orogéniques en milieu tropical. Cas des bassins andins et d'avant pays de l'Amazonie; Thèse de doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 394 p.
- Moran R. E., and Wentz D.A., 1974.** Trace element content of a stream affected by metal mine drainage, Bonanza, Colorado, International symposium on water-rock interaction, Prague, pp. 22.
- Moukolo N., 1993.** Transport en solution et en suspension par le Congo (Zaire) et ses principaux affluents de la rive droite : synthèse des travaux. *Hydrological Sciences Journal*, 28 (2): 133-145.
- Musy A., 2005.** Cours hydrologie générale, section SIE et GC, 4^{ème} semestre.
- N'Guessan Y. M., Wango T. E., Adapo K.L., Probst J.L., Probst A., 2016.** Caractéristiques géochimiques des eaux de surface dans un environnement agricole : cas des bassins versants de la Gascogne (Région Midi Pyrénées, S-W de la France). *International Journal on Innovation and Applied Studies* 17: 394-406.
- N'Guessan Y.M., Probst J.L., Bur T., Probst A., 2009.** Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): Where do they come from? *Science of the total environment* 407: 2939-2952.
- N'Guessan Y. M., 2008.** Dynamique des éléments traces dans les eaux de surface des bassins versants agricoles de Gascogne. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (INPT), 204 p.
- Naiman R.J., and Decamps H., 1997.** The ecology of interfaces: Riparian Zones. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 28: 621-658.
- Nakamura N., 1974.** Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geoch. Cosmochim. Acta* 38: 757-775.
- Nasseh A., Texier H., Lacroix M., Verague J., 1996.** Variabilité saisonnière des flux géochimiques dans un petit bassin versant tempéré : l'exemple de l'Orne (Calvados, France). In : *Géomorphologie : relief, processus, environnement*, 2 (3): 75-92.
- Nations Unies, 2002.** Rapport du sommet mondial pour le développement durable. Publication des Nations Unies, A/CONF.199/2002.
- Nazih I., Fekhaoui M., El Blidi S., Al Abidi A. et Serghini A., 2009.** Approche méthodologique de la mise en évidence des éléments traces métalliques biodisponibles dans les rizières de la plaine du Gharb. *Bulletin de l'Institut scientifique, Rabat, section Sciences de la Vie* 31 (2): 115-121.
- Ndam Ngoupayou J.R., Apouamoun R., Youego Sihon J.R., Ngnike P.M., Boeglin J.L., Bedimo J.P., 2007.** Transferts d'eau et de matières dans un écosystème forestier urbanisé en Afrique : le bassin versant de la Mefou au Sud du Cameroun. *Actes des JSIRAUF*.
- Négre P., and Deschamps P., 1996.** Natural and anthropogenic budgets of a small watershed in the Massif Central France: Chemical and strontium isotopic characterization of water and sediments. *Aquat. Geocem.* 2: 1-27.

- Negrel P., Allegre J.C., Dupré B., Lewin E., 1993.** Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 120: 59-76.
- Négre P., 1992.** Utilisation des isotopes du Strontium, des alcalins et alcalino-terreux pour la détermination des bilans des éléments chimiques dans les fleuves : Apports Atmosphériques, Altération des roches. Exemple du Bassin du Congo. Thèse de l'Université de Paris XII, 250p. + annexes.
- Nesbitt H.W., MacRae N.D., Kronberg B.I., 1990.** Amazon deep-sea fan muds : Light REE enriched products of extreme chemical weathering, *Earth Planet. Sci. Lett.* 100: 118-123.
- Nilsson C., and Berggren K., 2000.** Alterations of riparian ecosystems caused by river regulation. *Bioscience* 50: 783-792.
- Nkoue Ndong G.R., 2008.** Le cycle du carbone en domaine tropical humide : exemple du bassin versant forestier du Nyong au sud Cameroun. Thèse de Doctorat Université de Toulouse III – Paul Sabatier, 279 p.
- Nkounkou R.R., and Probst J.L., 1987.** Hydrology and geochemistry of the Congo river system, *Mitt. Geol. Paläont. Inst. Univ. Hamburg SCOPE/UNEP Sonderband Heft 64 S.* 483-508.
- Olivry J.C., Gourcy L. et Toure M., 1995b.** Premiers résultats sur la mesure des flux de matières dissoutes et particulaires dans les apports du Niger au Sahel. In "Grands Bassins Fluviaux" (J.C. Olivry et J. Boulègue Ed. Sci.), Actes du Colloque PEGI, 22-24 Novembre 1993. Colloques et Séminaires ORSTOM, pp. 281-292
- Olivry J-C., Bricquet J-P., Thiebaut J-P., 1989.** Bilan annuel et variations saisonnières des flux particulaires du Congo à Brazzaville et de l'Oubangui à Bangui. *La Houille Blanche*, 3-4: 311-315.
- Olivry J.C., Bricquet J.P., Thiebaut J.P., et Nkamdjou S., 1988.** Transport de matière sur les grands fleuves des régions intertropicales : les premiers résultats des mesures de flux particulaires sur le bassin du fleuve Congo. In: *Sediment Budgets*, IAHS Pub. 174: 509-521.
- Orange D., Olivry J.C. & Censier C., 1996.** Variations et bilans des flux de matières particulaires et dissoutes de l'Oubangui à Bangui (de 1987 à 1992), Rapport ORSTOM, 12 p.
- Orange D., 1995.** Transport de matières dans un bassin fluvial tropical humide en zone de forêt : l'Uélé au Zaïre. *Sciences Géologiques Bulletin*, 49 (1-4): 71-88.
- Orange D., Gac J.Y., Diallo, M.I., 1993.** Constituent composition of Harmattan dust and geochemical balance of atmospheric depositions in continental West Africa. In: *Tracers in Hydrology (Proceedings of Yokohama)*, IAHS Publ., 215: 303-312.
- Orange, D., 1992.** Hydroclimatologie du Fouta Djallon et dynamique actuelle d'un vieux paysage latéritique (Afrique de l'Ouest). *Sciences Géologiques, Mémoire*, 93, Strasbourg, 206 p.
- Orange D., & Gac J.Y., 1990a.** Bilan géochimique des apports atmosphériques en domaine sahélien et soudano-guinéen d'Afrique de l'Ouest (bassins supérieurs du Sénégal et de la Gambie). *Géodynamique*, 5 (1): 51-65.
- Orange D., Gac J-Y., 1990.** Reconnaissance géochimique des eaux du Fouta Djallon (Guinée), flux de matières dissoutes et en suspension en Haute-Gambie. *Géodynamique*, ORSTOM, Paris, 5 (1) : 35-49.
- Orange D., 1990.** Hydrologie du Fouta Djallon et dynamique actuelle d'un vieux paysage latéritique. Thèse de doctorat Université Louis Pasteur de Strasbourg, 220 p.
- Ouafo Mendo M., 2006.** Etude comparée des transports particulaires dans deux écosystèmes forestiers du Cameroun : les bassins versants du Ntem à Ngoazik et du Nyong à Mbalmayo. *Mém.DEA.Univ.de Yaoundé I*, 75 p.
- Pang X., Li D., Peng A., 2002.** Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environmental Science and Pollution Research* 9: 143-148.
- Peijnenburg W.J.G.M., Zablotzkaja M. & Vijver M.G., 2007.** Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 67: 163-179.
- Pekey H., 2006.** The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52: 1197-208.
- Penman H.L., 1948.** Natural Evaporation from Open Water, Bare Soil, and Grass, *Proc. R. Soc. London, A* 193: 116-140.
- Petrenchuk O.P., & Selezneva E.S., 1970.** Chemical composition of precipitation in regions of the Soviet Union. *J. Geophys. Res.*, 75 (18): 3629-3634.
- Picouet C., 1999.** Géodynamique d'un hydrosystème tropical peu anthropisé, le bassin supérieur du Niger et son delta intérieur. *Hydrology. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc*, 386 p.

- Pimm S.L., Russel G.J., Gittleman J.L. et Brooks T.M., 1995.** The future of biodiversity. *Science* 269: 347 – 350.
- Power M.E, Tilman D., Estes J.A., Menge B.A., Bond W.J., Mills S. Daily G., Castilla J.C., Lubchenco J. et Paine R.T., 1996.** Challenges in the quest of keystones. *Bioscience* 46: 609-620.
- Preston R. J., Hole M. J., Still J. 2000.** Exceptional REE-enrichment in apatite during the low pressure fractional crystallisation of alkali olivine basalt; an example from the British Tertiary Igneous Province. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh-Earth Sciences* 90: 273-285.
- Priestley C.H.B. and Taylor R.J., 1972.** On the Assessment of Surface Heat Flux and Evaporation Using Large Scale Parameters, *Monthly Weather Review*, 100: 81-92.
- Prieto G., 1998.** Geochemistry of heavy metals derived from gold-bearing sulphide minerals in the Marmato District (Colombia). *Journal of Geochemical Exploration*, 64 (1-3): 215-222.
- Probst A., Lelong F., Viville D., Durand P., Ambroise B., and Fritz B., 1995.** Comparative hydrochemical behavior and element budgets of the Aubure (Vosges massif central) and Mont-Lozère (southern massif central) Norway spruce forested catchments. In Landmann G., Bonneau M., (eds), *Forest decline and atmospheric deposition effects in the French mountain*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 461p., 203225.
- Probst A., Viville D., Fritz B., Ambroise B., and Dambrine E., 1992.** Hydrochemical budgets of a small forested granitic catchment exposed to acid deposition: the Strengbach catchment case study (Vosges massif, France). *Water, Air, and Soil Pollution* 62: 337-347.
- Probst A., Dambrine E., Viville D., and Fritz B., 1990.** Influence of acid atmospheric inputs on surface water chemistry and mineral fluxes in a declining spruce stand within a small granitic catchment (Vosges massif, France). *Journal of Hydrology*, 116: 101-124.
- Probst J. L., et Probst A., 2015.** Composition chimique des eaux et variabilité naturelle. In: *l'Eau à découvert. (A découvert)*. CNRS Editions, France, pp. 206-207. ISBN 978 2 271 08829 1.
- Probst J. L., 2005.** The role of continental erosion and river transports in the global carbon cycle. *The 15th Annual Goldschmidt Conference: A voyage of discovery, Moscow, Idaho, USA, 20 (Conférence invitée)*.
- Probst J.L., Messaïfa, A., Krempp, G., Behra, P., 1999.** Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France): Partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. *Environmental Science. Mercury Contaminated Site* (ed. By R. Ebinghaus et al.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 502-520.
- Probst J.L., 1992.** Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années. *Mémoires Sciences Géologiques* 94. Strasbourg, 167 pp.
- Probst J.L., Nkounkou R.R., Kremp G., Bricquet J.P., Thiebaut J.P. and Olivry J.C., 1992.** Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangui rivers during the period 1987-1989. *J. Hydrology*, 135: 237-257.
- Protano G., and Riccobono F., 2002.** High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu-Pb-Zn mining area. *Environmental Pollution* 117: 499-514.
- Quevauviller P., 2006.** Métrologie en chimie de l'environnement. Lavoisier, 2^{ème} édition, 277p.
- Ramade F. 2002.** Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement (2ème Edition). Ed. Dunod, Paris, pp.1075.
- Ramade F. 1998.** Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA. 785 p.
- Raymond P.A., McClelland J. W., Holmes R. M., Zhulidov A. V., Mull K., Peterson B. J., Striegl R. G., Aiken G. R. and Gurtovaya T. Y., 2007.** Flux and age of dissolved organic carbon exported to the Arctic Ocean: A carbon isotopic study of the five largest arctic rivers. *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 21, GB4011, p 9.
- Reimann C., and De Caritat P., 2005.** Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337: 91-107.
- Revel J.C., 1982.** Formation des sols sur marnes. Etude d'une chronoséquence et d'une toposéquence complexe dans le terrefort Toulousain. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, 250p.
- Riou C., 1999.** Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes : Application du traçage hydrologique. Thèse de l'Université de Rennes. 340p.
- Robert M., 1996.** Le sol, interface dans l'environnement. Ed Masson, Paris, 244p.

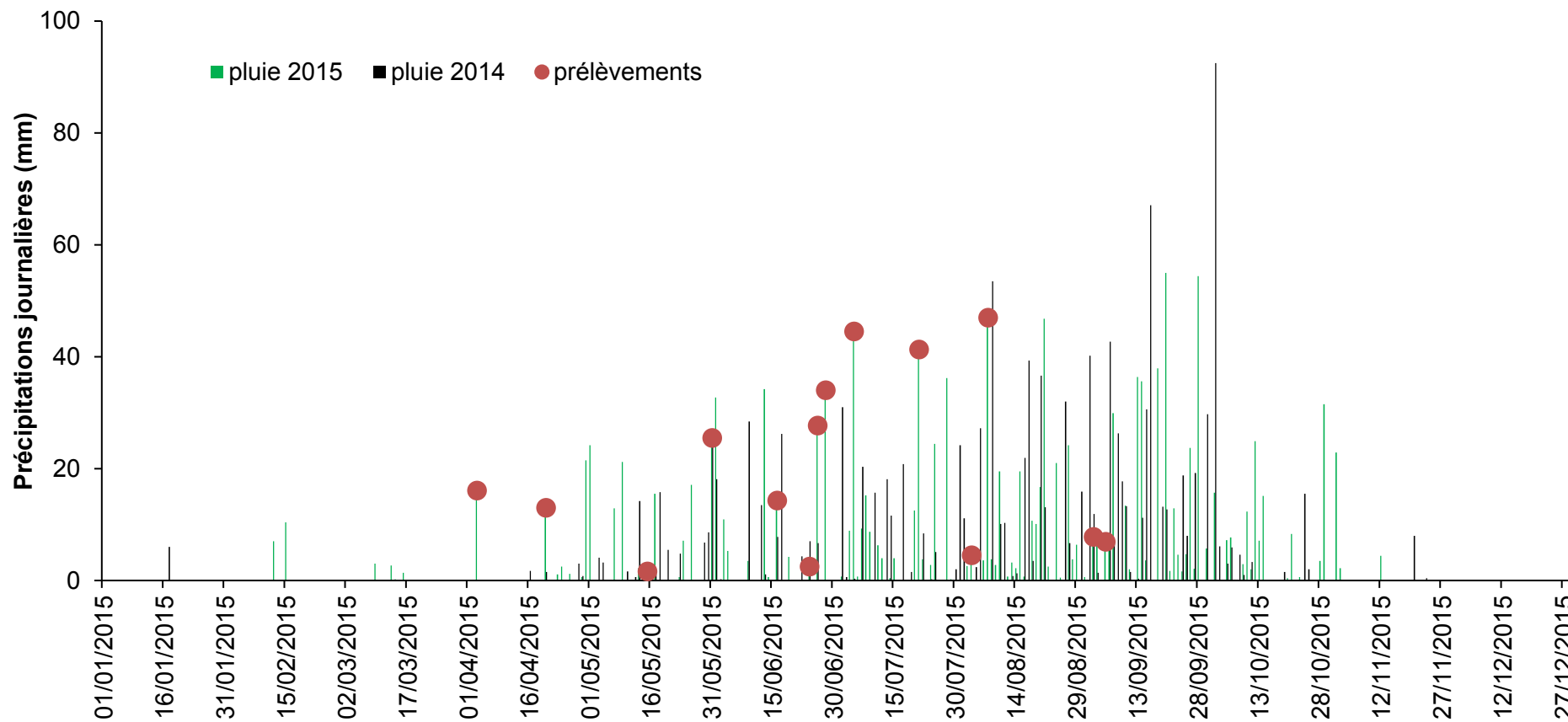
- Roose E., 1994.** Introduction à la gestion conservatoire de l'eau, de la biomasse et de la fertilité des sols (CGES). Bulletin pédologique N° 70. FAO, Rome, 420 p.
- Roose E., 1977.** Erosion et ruissellement en Afrique de l'ouest. Vingt ans de mesure en parcelles expérimentales. Travaux et Documents ORSTOM 78, Paris. 107 p.
- Roose E., 1973.** Dix-sept années de mesures expérimentales de l'érosion et du ruissellement sur un sol ferrallitique sableux de basse Côte d'Ivoire. Thèse doctorat Ingénieur, Fac. Sci., Abidjan. 125 p.
- Roussiez, V., 2006.** Les éléments métalliques. Traceurs de la pression anthropique et du fonctionnement hydro-sédimentaire du golfe du Lion. Thèse Université de Perpignan. 247p
- Roussiez V., Ludwig W., Probst J.L., Monaco A., 2005.** Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on ¹³³Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ Pollut.* 138:167-77.
- Sabater F., Guasch H., Martí E., Armengol J. & Sabater S. 1995.** The Ter: A Mediterranean river case-study in Spain. In: River and stream ecosystems. C. E. Cushing, K. W. Cummins, and G. W. Minshall (eds.): 419-438. Elsevier. Amsterdam.
- Salomons W., and Förstner, U., 1984.** Metals in the hydrocycle. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-york, Tokyo, 350 p.
- Salomons W., Förstner, U., 1980.** Trace metal analysis on polluted sediments. II: Evaluation of environmental impact. *Environment Technology Letters* 1: 506-517.
- Salomons W., and Förstner, U., 1980.** Trace metal analysis on polluted sediments. I: Assessment of Sources and Intensities. *Environment Technology Letters* 1: 494-505.
- Salvarredy-Aranguren M.M., Probst A., Roulet M., Isaure M.P., 2008.** Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): mineralogical and hydrological influences. *Applied Geochemistry*, 23: 1299-1324.
- Salvarredy-Aranguren M.M., 2008.** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III-Paul Sabatier, 381 p + annexes.
- Sangaré O., 2010.** La production cotonnière en Haute Guinée. Edition Harmattan, Pp 100/235
- Saunders D.L., Meeuwig J.J., and Vincent A.C.J., 2002.** Freshwater protected area: strategies for conservation. *Conservation Biology*. 16: 30-41.
- Schiff K.C., and Weisberg S.B., 1999.** Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar Environ Res.* 48: 161-76.
- Schneider G., 2001.** Boues de curage des cours d'eau. Le Courrier de l'Environnement de l'INRA, 43: 146-147. <http://www.inra.fr/dpenv/curage.htm#1A>
- Sessions A.L., Burgoyne T.W., Hayes J.M., 2001a.** Correction of H-3(+) contributions in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 (2): 192-199.
- Sessions A.L., Burgoyne T.W., Hayes J.M., 2001b.** Determination of the H-3 factor in hydrogen isotope ratio monitoring mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73 (2): 200-207.
- Seydou S., 2004.** Programme de lutte contre l'ensablement dans le bassin du Niger. Communication présentée à l'atelier de lancement programme de lutte contre l'ensablement dans le BN ; ABN/BAD Ckry. 29 nov – 03 déc. 2004.
- Shepard F., 1954.** Nomenclature based on sand-silt-clay ratios. *Journal of sedimentary Petrology* 24, 151-158.
- Shiklomanov I.A., and Rodda J.C., 2003.** World water resources at the beginning of the 21st century, Cambridge Univ. Press (Royaume Uni), 435 pp.
- Sholkovitz E.R., 1995.** The aquatic geochemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.* 1: 1-43.
- Sholkovitz E.R., Landing W.M., Lewis B.L., 1994.** Ocean particle chemistry: the fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59: 1567-1579.
- Sholkovitz E.R., 1992.** Chemical evolution of rare earth elements: Fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water, *Earth Planet. Sci. Lett.* 114 : 77-84.
- Sigg L., Behra P., Stumm W., 2006.** Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. (4^{ème} édition), Dunod : Paris, 564 p.
- Sigg A., Fuhrer K., Anklin M., Staffelbach T., Zurmühle D., 1994.** A continuous analysis technique for trace species in ice cores. *Environmental Science & Technology*, 28 (2): 204-209.
- Sigha Nkamdjou L., Sighomnou D., Liénou G., Ayissi G., Bédimo J.P., Naah E., 1998a.** Variabilité des régimes hydrologiques des cours d'eau de la bande méridionale du plateau sud-camerounais. In: *Water Resources Variability in Africa during the XXth century.*

- Proceeding of Abidjan 98 Conference held at Abidjan, Côte d'Ivoire, Novembre 1998 (ed. by Servat E., Hughes D., Fritsch J.M. et Hulme M.), 323-337. IAHS Publ. 252.
- Sigha Nkamdjou L., Sighomnou D., Lienou G., Ndam Ngoupayou J. R., Bello M., Kamgang R., Ekodeck G. E., Ouafu M. R., Mahe G., Paturel J. E. & Servat E., 2005.** Impact des modifications climatiques et anthropiques sur les flux de matières de quelques bassins fluviaux du Cameroun. In «S1: Sediments budgets. VIIth. IAHS Scientific Assembly, Foz do Iguacu (Brazil) ». IAHS Publ. 291
- Sigha Nkamdjou L., Galy-Lacaux C., Pont V., Richard S., Sighomnou D. & Lacaux J.P., 2003.** Rainwater chemistry and wet deposition over the Equatorial forested ecosystem of Zoétélé (Cameroun), *Journal of Atmospheric Chemistry*, pp. 173-198.
- Sighomnou D., 2004.** Analyse et redéfinition des régimes climatiques et hydrologiques du Cameroun : perspectives d'évolution des ressources en eau. Thèse Doc d'Etat, Univ de Yaoundé I, Cameroun, 290 p.
- Silva M.M.V., Cabral Pinto, M.M.S., and Carvalho, P.C.S., 2016.** Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). *Journal of African Earth Sciences* 115: 203-217.
- SNSA 1999 :** Enquête agricole 1997-1998 : Résultats Projet PNSA /Crédit 2839 Gui Composante Appui Institutionnel.
- Sondag F., Guyot J.L., Moquet J.S., Laraque A., Adele G., Cochonneau G., Doudou J.C., Lagane C. and Vauchel P., 2010b.** Suspended sediment and dissolved load budgets of two Amazonian rivers from French Guiana : Maroni and Oyapock rivers. *Hydrological processes*, 24: 1433-1445.
- Soto-Jimenez M.F., and Paez-Osuna F., 2001.** Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuar Coast Shelf Sci.* 53: 259-74.
- Sow M.A., Payre-Suc V., Julien F., Camara M., Baque D., Probst A., Sidibe K., Probst J.L., 2018.** Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city, Kankan ? Submitted in *Journal of African Earth Sciences*
- Sow M.A., 2012.** Etude des relations entre débit, matières en suspension et phytoplancton dans la rivière Milo à Kankan. Master 2, Université Julius Nyerere de Kankan, 30 p. + annexes.
- Stallard R.F., Edmond J.M., 1987.** Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *Journal of geophysical Research*, 92 (8): 8293-8302.
- Stallard R.F., Edmond J.M., 1983.** Geochemistry of the Amazon: 2. The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of geophysical Research*, 88: 9671-9688.
- Stallard R.F., Edmond J.M., 1981.** Geochemistry of the Amazon: 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. *J. Geophys. Res.*, 86 (C10): 9844-9858.
- Stille P., Pierret M.-C., Steinmann M., Chabaux F., Boutin R., Aubert D., Pourcelot L., Morvan G. 2009.** Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chemical Geology* 264: 173-186.
- Stille P., Steinmann M., Pierret M.-C., Gauthier-Lafaye F., Chabaux F., Viville D., Pourcelot L., Matera V., Aouad G., Aubert D. 2006.** The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70: 3217-3230.
- Stocking M. A. and Murnaghan N., 2001.** Handbook of the Field Assesment of Land Degradation. Earth scan Publications, London 169 p.
- Strahler A.N., 1957.** Quantitative analysis of watershed geomorphology. *Trans. amer. Geophys. Union*, 38: 913-920.
- Suchel J.B., 1987.** Les climats du Cameroun. Th. Doc. d'Etat Univ. Bordeaux III, 4 vol. 1186 p.
- Summerfield M. A., Hulton N. J., 1994.** Natural controls of fluvial denudation rates in major world drainage basins. *Journal of geophysical research*, 99 (B7): 13871-13883.
- Summerfield M. A., 1991.** Global geomorphology; an introduction to the study of landforms, 537 p., Longman Scientific & Technical, Harlow, UK.
- Sutherland R.A., 2000.** Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ Geol.* 39: 330-341.
- Suzuki Y., Hikida S., Furuta N. 2011.** Cycling of rare earth elements in the atmosphere in central Tokyo. *Journal of Environmental Monitoring* 13: 3420-3428.

- Tahri M., Benyaich F., Bounakhla M., Bilal E., Gruffat J.J., Moutte J., Garcia D., 2005.** Multivariate Analysis of Heavy Metal contents in soils, sediments and water in the region of Meknes (Central Morocco). *Environmental Monitoring and Assessment*, 102: 405-417.
- Tam N.F.Y., and Yao M.W.Y., 1998.** Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci. Total Environ.* 216: 33-39.
- Tardy Y., Bustillo V., Boeglin J.L., 2004.** Geochemistry applied to the watershed survey: hydrograph separation, erosion and soil dynamics. A case study: the basin of the Niger River, Africa. *Geochemistry* 19: 469-518.
- Tardy Y., 1993.** *Pédrologie des latérites et des sols tropicaux*, 459 p., Masson, Paris, France.
- Tardy Y., 1990.** L'érosion. *Encyclopedia Universalis*, 8: 615-627.
- Tardy Y., 1986.** Le cycle de l'eau. *Climats, paléoclimats et géochimie globale*. Masson, Paris, 338 p.
- Tardy Y., 1969.** Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Annales de Géographie*, t. 82, 452: 482-484.
- Tardy Y., 1968.** Une méthode de détermination des types d'altération actuels par l'étude des eaux en pays granitiques et gneissiques. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 278, série D, pp.1999-2002.
- Tavares J.P., 2010.** Erosion des sols au Cap vert : Etude des processus et quantification à l'échelle de trois bassins versant de l'île de Santiago. Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne, 226 p.
- Taylor S.R., Mc Lennan S.M., 1995.** The geochemical evolution of the continental crust, *Rev. Geophys.*, 33: 241-265
- Taylor S.R., Mc Lennan S.M., 1985.** *The continental crust: its composition and evolution*. Blackwell Scientific publications, Oxford, pp 312
- Tessier E. 2012.** Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, 273 p.
- Thébé B., 1987.** Hydrodynamique de quelques sols du Nord-Cameroun. Bassins versants de Mouda. Contribution à l'étude des facteurs d'échelle. Thèse d'université des Sciences et Techniques du Languedoc. Montpellier, 238 p. + annexes.
- Thiry M., 2000.** Palaeoclimatic interpretation of clay minerals in marine deposits; an outlook from the continental origin, *Earth-Sci. Rev.*, 49 (1-4) :201-221.
- Tobias C., et Megie C., 1981.** Les lithométéores au Tchad, premiers résultats concernant la nature, la composition et l'importance des aérosols transportés par voie atmosphérique dans la région de N'Djamena (Tchad). *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, Paris, XVIII: 71-81.
- Turc L., 1961.** Estimation of irrigation water requirement, potential evapotranspiration: a simple climatic formula evolved up to date. *Ann. Agron.*, 12: 13-49.
- Vannote R.L., Minshall G.W., Cummins K.W., Sedell J.R., and Cushing C.E., 1980.** The River continuum concept. *Can J. Fish. Aquat. Sci.* 37: 130-137.
- Vernières J., Joron J. L., Treuil M., Coulon C., Dupuy C., 1977.** Coefficient de partage de quelques éléments en trace entre plagioclase et verre dans les ignimbrites: implications pétrogénétiques. *Chemical Geology* 19: 309-325.
- Vessy E., Colas C., Etcheber H., Maneux E., Probst J. L., 1996.** Transports fluviaux de carbone organique par la Garonne à l'entrée de l'estuaire de la Gironde. *Sci. Géol., Bul.*, 49: 1-4.
- Vital H., and Stattegger, K., 2000.** Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. *Chemical Geology* 168: 151-168.
- Vitousek P.M., Mooney H.A., Lubchenco J., and Melillo J.M. 1997.** Human domination of Earth's ecosystems. *Science* 277: 494-499.
- Vogt J., 1959.** Aspect de l'évolution morphologique récente de l'Ouest Africain. *Ann. Géogr; Fr.*, 367: 193-206.
- Voice T.C., and Weber W.J., 1983.** Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids. *Water Res.*, 17: 1433-1441.
- Vrel A., 2012.** Reconstitution de l'histoire des apports en radionucléides et contaminants métalliques à l'estuaire fluvial de la Seine par l'analyse de leur enregistrement sédimentaire. Thèse de l'Université de CAEN Basse-Normandie, 178 p.
- Walling D.E., and Fang D., 2003.** Recent trends in the suspended sediment loads of the world's rivers. *Global and Planetary Change*, 39: 111-126.
- Walling D.E., and He Q., 1999.** Improved models for estimating soil erosion rates from Cesium-137 measurements. *Journal of Environmental Quality*, 28 (2): 611-622.

- Walling D.E. and Probst J.L., 1997.** Human impact on erosion and sedimentation. IAHS Publication n°245, IAHS Press, Wallingford, UK, 311 p.
- Walling D.E. and Webb B.W., 1996.** Erosion and sediment yield : a global overview. In: IAHS (Editor), Erosion and sediment Yield : global and regional perspectives. 236, Exeter, pp. 3-19.
- Walling D. E., 1983.** The sediment delivery problem. *Journal of Hydrology*, 65: 209-237.
- Walling D.E., and Webb B.W., 1981.** The reliability of suspended sediment load data. In : Erosion and Sediment Transport Measurement, Florence. IAHS Publ. 133: 177-194.
- Wasson J.G., Malavoi J.R., Maridet L., Souchon Y., Paulin L., 1995.** Impacts écologiques de la chenalisation des rivières. Rapport Cemagref-Epteau pour la Direction de l'Eau, Ministère de l'Environnement, 168 p.
- Wear J.I., and Evans C.E., 1968.** Relationships of zinc uptake of corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Soil Sci. Am. Proc.*, 32: 543-546.
- Webster K.E., Newell A.D., Baker L.A. and Brezonik P.L., 1990.** Climatically induced rapid acidification of a soft water seepage lake. *Nature* 347: 374-376.
- Weill D. F., and Drake M. J., 1973.** Europium anomaly in plagioclase feldspar: experimental results and semiquantitative model. *Science* 180: 1059-1060.
- Wentworth C.K., 1922.** A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology* 30: 377-392.
- Western D., 2001.** Human-modified ecosystems and future evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 98: 5458-5465.
- Windom H.L., Schropp S.J., Calder F.D., Ryan J.D., Smith R.G., Burney L.C., 1989.** Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ Sci Technol* 23: 314-20.
- Yang S.Y., Jung H.S., Choi M.S., Li C.X., 2002.** The rare earth element compositions of Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 201: 407-419.
- Younger P.L., 2000.** Nature and practical implications of heterogeneities in the geochemistry of zinc-rich, alkaline mine waters in an underground F-Pb mine in the UK. *Applied Geochemistry*, 15(9): 1383-1397.
- Zaimes G.N., Schultz R.C., Isenhardt T.M., Mickelson S.K., Kovar J.L., Russell J.R., Powers W.P., 2005.** Steam bank erosion under different riparian land-use practices in northeast Iowa. AFTA 2005 Conference Proceedings.
- Zhang J., Liu C.-Q. 2004.** Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: natural and anthropogenic sources. *Chemical Geology* 209 : 315-326.
- Zhang C.S., Wang L.J., Zhang S., 1998.** Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of Yangtze River, China. *Applied Geochemistry* 13 (4): 451-462.
- Zhou J., 2009.** Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments. Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université de Lille I UMR Géosystèmes.
- Zoller W. H., Gladney, E. S. and Duce R. A., 1974.** Atmospheric concentrations and sources of trace metals at South Pole. *Sci.* 183: 198-200.

Annexe II : Graphique de toutes les pluies journalières 2014 – 2015 et des pluies échantillonnées en 2014



Annexe III: Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city, Kankan?

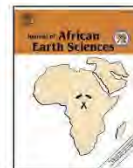
Journal of African Earth Sciences 145 (2018) 102–114



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of African Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jafrearsci



Geochemical composition of fluvial sediments in the Milo River basin (Guinea): is there any impact of artisanal mining and of a big African city, Kankan?



M.A. Sow^{a,b}, V. Payre-Suc^a, F. Julien^a, M. Camara^b, D. Baque^a, A. Probst^a, K. Sidibe^b, J.L. Probst^{a,*}

^a EcoLab, University of Toulouse, CNRS, Toulouse INP, UPS, Campus ENSAT, Avenue de l'Agrobiopole, 31320 Castanet Tolosan, France

^b Department of Biology, Julius Nyerere University, Kankan, Guinea

ARTICLE INFO

Keywords:

Bed sediments
Major and trace elements
REE
Labile fractions
Enrichment factors
Spatial variations
Seasonal variations
Milo river
Kankan
Guinea

ABSTRACT

For the first time, the bed sediments of the Milo River and its tributaries were sampled and analyzed to characterize their geochemical signature in terms of major, trace and rare earth elements and to determine the potential impacts of artisanal mining and of the anthropogenic activities of Kankan city. 24 sites have been sampled along the Milo river from upstream to downstream and on its tributaries during one sampling campaign to assess the spatial variations of the geochemical signature. During one year, the bed sediments have been sampled monthly on the Milo river upstream and downstream Kankan to determine the seasonal variations of their chemical composition and to investigate the potential impacts of Kankan on the fluvial sediment quality. The geochemical signatures of the sediments are mainly controlled by the geological substratum and the lateritic soil cover, showing that there is no impact of the artisanal mining and very few impacts of Kankan, except for As and Sb on two small tributaries draining the urban agglomeration. All the sediments are more concentrated and naturally enriched in Zr, Hf, U and Th compared to PAAS, due to the regional geochemical background. REE distribution patterns show LREE and HREE enrichments and positive Ce and Eu anomalies. The La/Yb ratios are positively correlated to Al and Fe-oxides and negatively to silica. The non-residual fractions (labile) extracted with EDTA represent less than 20% of the total concentration, showing that the threats for aquatic ecosystems and human populations are limited. This study can represent a reference with regard to the potential development of industrial mining and increase of population due the abundant mineral resources within this catchment.

1. Introduction

The eastern part of Guinea is drained by the upper Niger river and its tributaries, among them the Milo river is one of the most important on the right side (Fig. 1). Guinea and particularly the Milo river basin have many mineral resources (bauxite, diamonds, gold and iron), which are under-exploited. These nonfuel minerals are mainly extracted by artisanal mining. Moreover the Milo river is flowing through the big urban agglomeration of Kankan which is the largest city in Guinea in land area and the second after Conakry in number of inhabitants (around 200 000).

Nevertheless, no data exists until now on the potential impacts of artisanal mining and of urban activities on the quality of the waters, sediments and aquatic ecosystems of the rivers draining this West African region, particularly on the Milo river which is flowing through this large agglomeration of Kankan. In the Milo river basin, the artisanal mining (Annexes-Fig. 14) mainly concerns the gold extraction

(south-eastern and north-eastern parts of the Milo river basin), the diamonds (south-western of the Milo river basin) and iron exploitation in the upper Milo river basin. These mining activities cause many damages to the environments (deforestation soil erosion, groundwater resources ...) but we do not know if there is any impact of these activities on the river systems, particularly on the quality of suspended matters and bed sediments. Concerning the agglomeration of Kankan, there are few industrial activities, mainly agri-food industry for bottling fruit juices and some artisanal manufactures of bricks (Annexes-Fig. 14). For the rest, there are all the classical activities of a big African city: the domestic effluents are neither collected nor treated, the domestic wastes are little collected and commonly accumulated and burned in the city and around the city, the vehicle traffic is very important and source of many pollutions (from gasoline, motor oil, brake pads, lead batteries ...) and some vegetable crops are cultivated around the city using mineral fertilizers and pesticides.

* Corresponding author.

E-mail address: jean-luc.probst@ensat.fr (J.L. Probst).

<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2018.05.009>

Received 6 March 2018; Received in revised form 3 May 2018; Accepted 21 May 2018

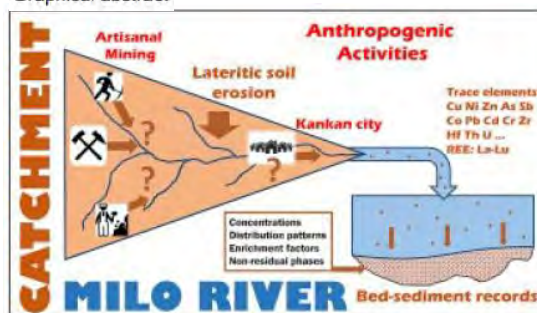
Available online 22 May 2018

1464-343X/© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Highlights

- First data on major, trace and rare earth elements for Milo river bed sediments.
- Zr, Hf, U and Th enrichments controlled by geological substratum and lateritic soils.
- No evidence of the artisanal mining impact on trace element and REE concentrations.
- Few impacts of Kankan city activities on the Milo bed sediments, except As and Sb.
- Low % of labile trace elements in bed sediments : no threat for aquatic

Graphical abstract



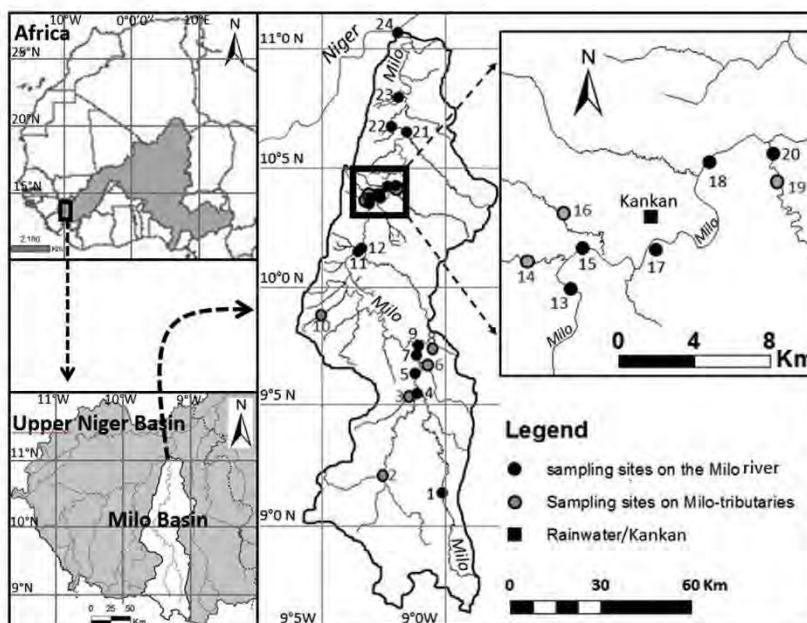


Fig. 1. Geographic situation of the Milo drainage basin and location of the main discharge gauging station at Kankan and of the sampling stations along the Milo river main channel and on the different tributaries (see also Annexe-Table 5).

Moreover, Guinea is a sub-saharan region of Africa regularly affected by the climate change, particularly by severe droughts in the last century (Aguilar et al., 2009), but we do not know the impact of such hydro-climatic fluctuations on the river water and sediment quality.

Then it was interesting to investigate this area to have a picture of the present situation and to get a geochemical reference before the potential development of industrial mining and consequently, of the population increase in this region, particularly around the city of Kankan.

As shown previously in different regions of the world (Casas et al., 2003; Gaiero et al., 2004; Singh et al., 2005), one of the best way to assess the potential contamination of rivers and aquatic ecosystems is first to analyse the fluvial sediments deposited in the main channel. These bed sediments are integrators of the geochemical signature of the different soils and rocks and of what is happening in the river basin, as found by Cabral Pinto et al. (2016, 2017). Indeed, they are good recorders of various pollution sources from domestic, agricultural or industrial activities developed within the catchment (Valette-Silver, 1993; Singh et al., 2002; Wildi et al., 2004; N'Guessan et al., 2009; Benabdelkader et al., 2018). The stream bed sediments are mainly originating from the physical erosion of the soils, even if the bank erosion could contribute to supply some sediments to the river loads, and their subsequent transport into the hydrographic network by the different rivers draining the upper parts of the catchment. Moreover the finest fractions of the bed sediments present a chemical and mineralogical composition which is very close to the suspended matter transported by the river (Gaiero et al., 2003). Then analysing the bed-sediments is an integrative method to assess the river suspended loads and it is finally a good strategy to get simply and rapidly a first diagnosis of the « health » of the fluvial system.

The main objectives of this study were to make a global geochemical screening of the fluvial sediments in this West African region, to generate first data on the chemical composition (major and trace elements, rare earth elements) of the river bed sediments to establish a basic reference and to get a first diagnosis of the geochemical status of these sediments. Then, it was to assess for the first time:

- The spatial variability of the geochemical signature of the fluvial sediments along the Milo river and its different tributaries from upstream to downstream
- The temporal variability of the chemical composition of the bed sediments deposited upstream and downstream the urban agglomeration of Kankan
- The spatial and temporal variabilities of the Rare Earth Elements (REE) distribution patterns and any positive or negative anomalies, particularly for Ce and Eu, and any fractioning or enrichment in Light (LREE) or Heavy (HREE) REE using La/Yb normalized ratios.
- The enrichment factor to determine any natural or anthropogenic impact on the Trace Elements (TE) concentrations
- For each TE, the distribution of the total content within the residual and the non-residual (labile) fractions of the sediments in order to assess any potential threat for the aquatic ecosystems and for the human populations living along the rivers.

2. Material and methods

2.1. Geological and geomorphological settings, soils, vegetation and cultures

The Milo river is a tributary of the Niger (Fig. 1). It takes its source at 658 m, close to Kerouane village. It flows between two mountains (Langbalma and Traorekonke) going from the South to the North. It drains an area of 13810 km² until the confluence with the Niger, 50 km upstream the city of Siguiiri. At the gauging station of Kankan, the drainage basin covers an area of 9700 km². The Milo drains the upper part of the Niger basin on the right bank. It flows South-North from the high plateaus North East of Macenta and the chain of Simandou-Gbing in the region of Kerouane-Beyla where the Pic de Fon reaches 1656 m.

It crosses the contact area between the granite outcrops and the schist regions. There are also some dolerite outcrops which mark the Southern limit of the « Niandan-Banie » chain (Goloubinow, 1950; Gregoire and Kohl, 1986).

The Milo catchment is included in the Guinean dorsal which is formed by important rolls of highlands with altitude higher than

1000 m. The relief forms are various with gentle slopes covered by ferrallitic soils and rounded croups. Along the rivers, the alluvial plains are covered by hydromorphic soils.

The passage from the granite area (upstream) to the schist area (downstream) is accompanied by a fairly sharp change in the type and density of the vegetation cover which decreases from the South to the North, going progressively from peri-forested areas (due to high altitude and high precipitation) to grassy savannas (Diop, 2000).

Along the rivers, the alluvial plains are cultivated, mainly with cereals, tubers, truck farming and fruit crops. The rice is also cultivated without any specific land use arrangement and the cotton is mainly cultivated in the North-East (Diakité and Doumbouya, 2000). It is also important to note that the itinerant agriculture which is developed in different parts of the basin exposes the soils to the physical erosion, to the fertility decrease and to the acidification. Moreover since 2011, the Guinean government sets up a new agriculture policy to support the use of fertilizers and pesticides without any preliminary study.

2.2. Hydro-climatology

The mean interannual discharge for the Milo River at Kankan averages $170 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, i.e. a specific water discharge of 550 mm y^{-1} , for the period 1938–2015. Nevertheless, the annual discharge fluctuations exhibit a general decreasing trend as seen in Fig. 2. The interannual fluctuations of the mean annual precipitation follow the same pattern, even if one can notice very dry periods from 1970 to 1993 and since 2010, while the mean air temperature increases during the same period.

The hydrological regime of the Milo river is pluvial and the seasonal discharge is greatly variable (Fig. 3), going from 10 to $80 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ during the dry season to 100 – $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ during the wet period, with the maximum occurring in September or October.

2.3. Sampling strategy, field analyses and pre-treatment of the samples

The sampling strategy was based on a spatial and temporal assessment of the chemical composition variability of the fluvial sediments in the Milo river basin. For the spatial variability, we have collected the river bed sediments during the sampling campaign of June–July 2013 (end of the low water period) along the Milo main channel (12 stations) from upstream to downstream (Fig. 1 and annexe-Table 5) and on the different tributaries (12 stations). For temporal variability, we sampled the river bed sediments each month at Kankan (Fig. 3), upstream and downstream the city, during one hydrological year (June 2014–May 2015).

For each sampling station, pH, temperature, conductivity and dissolved oxygen were measured in the field. The river bottom sediments are collected using a polypropylene bottle in the 2 first centimeters of the sediment layers. Then, the samples were dried in the laboratory at 45°C in a clean oven to avoid any contamination during the drying period. For each sample, the aggregates were crushed in an agate

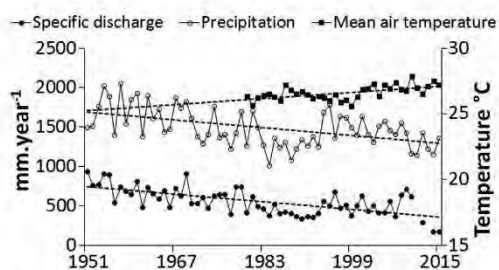


Fig. 2. Interannual fluctuations of mean annual air temperature ($^\circ \text{C}$), annual precipitation ($\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$) and Milo river specific discharge ($\text{mm} \cdot \text{year}^{-1}$) at the station of Kankan for the period 1951–2015.

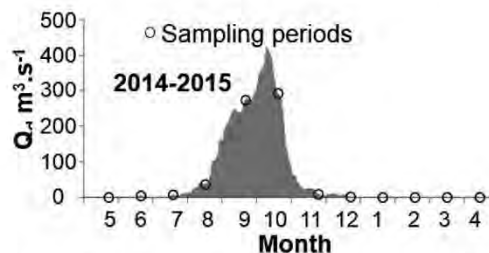


Fig. 3. Annual hydrograph (mean daily discharges, Q_d) of the Milo river at Kankan for the hydrological year 2014–2015 with the position of the monthly sampling periods (white circles) of the bed sediments, upstream and downstream Kankan city.

mortar to separate the grains and then, quartered to extract a representative sub-sample for analyses.

Then, the sediment samples have been sieved at 2 mm , $200 \mu\text{m}$ and $63 \mu\text{m}$ on nylon sieves (to avoid any metal contamination) to separate the different granulometric fractions: clays and silts ($< 63 \mu\text{m}$), fine sands (63 – $200 \mu\text{m}$), coarse sands ($200 \mu\text{m}$ – 2 mm). For each fraction, the grain size distribution has been determined using laser micro-granulometer (HORIBA Partica LA-950V2) going from $0,01 \mu\text{m}$ until $3000 \mu\text{m}$. Before the sediment sample was treated with solution of sodium hexa-meta-phosphate to improve the particle dispersion in the solution.

All the chemical analyses (major and trace elements) have been made on the finest fractions, clays and silts ($< 63 \mu\text{m}$) in order to normalize each sediment sample with regard to their granulometric distribution and because the concentration of trace elements are highest in the finest particles due to their high specific surface area which increases their capacity to adsorb trace elements (Salomons and Förstner, 1980; Horowitz and Elrick, 1987; Probst et al., 1999).

2.4. Chemical analyses of major and trace elements

2.4.1. Total concentrations

For the total content in the river bed sediment, all the chemical analyses have been realized by the National Service of Rock and Mineral Analyses (SARM: <http://helium.cirp.cnr.fr/SARM/>) in Nancy, using ICP-AES and ICP-MS. Before analyse, each sample (at least 200 mg) has been digested using an alcalin fusion technique with lithium metaborate (see Carignan et al., 2001). To verify the recovery rate for each element, 4 international reference materials have been used following the same protocol of digestion: LKSD-3, WQB-1, SUD-1 and SRM 1646-2. For all the material, the recovery rates are very good going for example, from 85% to 110% for LKSD-3 and from 86% to 107% for SRM 1646-2, according to the elements.

2.4.2. Extractable fractions

To get the total extractable fractions which correspond to the non-residual fractions (or labile phases) adsorbed onto the particles, we used a single chemical extraction with EDTA (Wear and Evans, 1968; Leleyter et al., 2012). The protocol is to leached 1 g of sediment with 10 ml of an EDTA solution ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at room temperature with agitating during 1 h . Then the solution is filtrated at $0.22 \mu\text{m}$ to separate the residual fractions on the filter and the non-residual fractions in the filtrate.

Then the chemical analyses of major and trace elements extracted in the solution using EDTA, have been realized using an ICP-MS at the analytical platform of Midi-Pyrenees Observatory (OMP-Toulouse University).

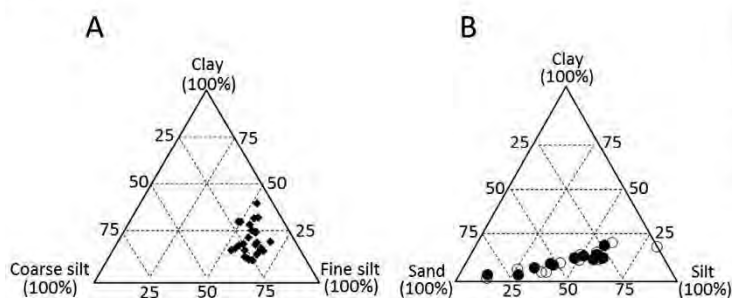


Fig. 4. Granulometric distributions (%) of the particles. A- Ternary diagram for the distribution of the finest fractions (clays < 2 μm , 2 μm < fine silts < 20 μm and 20 μm < coarse silts < 63 μm) in the bed sediments of the Milo river and its tributaries, going from upstream to downstream. B- Distribution of the total fractions (clays < 2 μm , 2 μm < silts < 63 μm and 63 μm < sands < 2 mm) in the bed sediments of the Milo river at Kankan, upstream (black circles) and downstream (white circles) the city.

3. Results and discussion

3.1. Physical characterization and major element composition of the sediments

3.1.1. Particle size distribution

The bed sediments are mainly composed of sand fractions which represent 46%–70% of the total sediment, except for the Milo at the confluence with the Niger. Clays (5–34%) and silts (14–35%) are present in the same proportion and vary around 20% each. Among the finest particles (< 63 μm), the dominant fractions are the fine silts (2–20 μm) (Fig. 4A).

For the two sampling stations of Kankan, located upper and lower the city, the granulometric distributions of the particles are greatly variable according to the seasons (Fig. 4B), going to coarse fractions during the high flow period (August to October) to fine fractions during the low flows (November to July). On the contrary, for the finest fractions (< 63 μm) the distribution is less variable and the most abundant fraction is also the fine silts like for the upper Milo and its tributaries.

3.1.2. Major element composition

The chemical composition of the fluvial sediments reflects that of the lateritic soils which cover the Milo River catchment. They are mainly composed of silica and aluminium and iron oxides (Fig. 5A and B). The cations represent generally less than 10% and their percentages vary few. Spatially (Fig. 5A), the composition varies from the silica pole to the Al and Fe-oxides which can represent until 30%. Concerning the seasonal variations at the station of Kankan (Fig. 5B), it can be seen that the composition is few variable.

3.2. Rare earth element (REE) composition

3.2.1. Total concentrations and distribution patterns

The rare earth element (REE) concentrations are reported in Table 1 and compared to the world average of fluvial sediments and to the chemical composition of the Post Archean Australian Shales (PAAS) and of the Upper Continental Crust (UCC) taken in the literature as references. The REE concentrations are higher in the Milo, particularly for

Table 1

REE concentrations in the fluvial sediments of the Milo catchment compared with some literature references: ^a-World average for the river sediments from Bowen, 1979, ^b-PAAS and ^c-UCC from Taylor and Mc Lennan (1985).

REE $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Sediments of Milo basin (n = 30)				World average ^a	PAAS ^b	UCC ^c
	Min.	Max.	Median	Mean			
La	24.90	86.22	60.70	57.37	41.00	38.20	30.00
Ce	69.16	302.30	135.05	135.09	83.00	79.60	64.00
Pr	6.18	16.23	12.72	12.22	—	8.83	7.10
Nd	22.82	56.30	44.63	42.96	32.00	33.90	26.00
Sm	4.91	10.48	7.95	7.83	6.40	5.55	4.50
Eu	1.03	2.11	1.73	1.69	1.20	1.08	0.88
Gd	4.66	8.82	6.37	6.45	—	4.66	3.80
Tb	0.60	1.46	0.95	0.99	1.00	0.77	0.64
Dy	3.59	9.49	5.65	6.07	—	4.68	3.50
Ho	0.79	2.17	1.20	1.31	—	0.99	0.80
Er	2.34	6.36	3.43	3.70	—	2.85	2.30
Tm	0.40	1.05	0.53	0.58	—	0.40	0.33
Yb	3.04	8.11	4.02	4.27	3.60	2.82	2.20
Lu	0.47	1.40	0.64	0.71	0.70	0.43	0.32

Ce, even if the concentration is greatly variable from one sediment to another. This Ce increase is mainly due to the adsorption of Ce onto Fe-oxides which are abundant in the fluvial sediments eroded from lateritic soils.

If we normalized the REE distribution pattern for each station to the PAAS (Taylor and Mc Lennan (1985)), we can distinguish 4 groups (Fig. 6):

- Group I: the upper Milo main channel until station 13 (stations 1, 5, 7, 9, 11 and 13),
- Group II: the lower Milo river until the confluence with the Niger (stations 15, 17, 18 and 22),
- Group III: the different tributaries going from upstream to downstream (stations 2, 6, 8, 10, 14, 16 and 19)
- Group IV: all the other stations which correspond to a mixing sediments at the confluence between one tributary and the Milo (stations 3, 4, 12, 20, 21, 23) or between the Milo and the Niger (station 24).

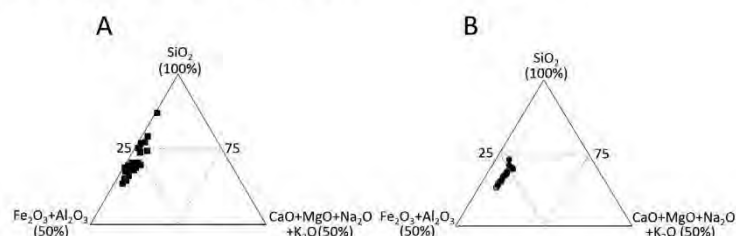


Fig. 5. Ternary diagrams showing the chemical composition of the finest fractions (< 63 μm) of the sediments. A- Spatial variations for the different stations of the Milo and of its tributaries. B- Temporal variations for the stations of Kankan, upstream (black circles) and downstream (white circles).

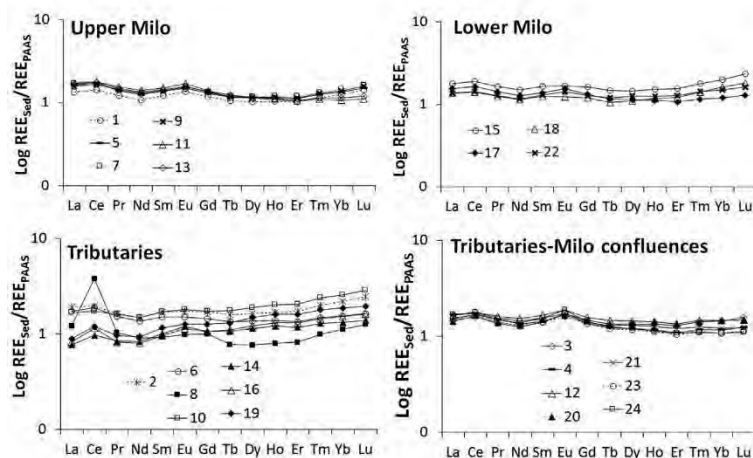


Fig. 6. Distribution patterns of REE concentrations normalized by the PAAS concentrations, in the bed sediments of the Milo river basin at the different stations (1–24). The stations are grouped according to their REE pattern (see text): upper Milo (Group I), lower Milo (Group II), tributaries (Groupe III) and confluence between Milo and its tributaries (Group IV).

For Group I (upper Milo), the REE patterns are close to the PAAS but they are slightly enriched in Light REE (LREE) with positive anomalies for Ce and Eu (see next section). For Heavy REE (HREE), we can observe a slight enrichment for the upper stations (1, 5, 7 and 9) while for the lower stations (11 and 13) there is no HREE enrichment.

For Group II (lower Milo), the patterns are more dispersed but they present the same LREE slight enrichment with Ce and Eu anomalies (see next section). Compared with the upper Milo, the HREE enrichment is more pronounced, particularly for stations 15, 18 and 22.

Most of the tributary sediments (Group III) exhibits HREE enrichments, particularly those produced by the upper tributaries (stations 2 and 10) draining the granitic rocks, except station 6 on the Djassa river on the left side in which the LREE are more enriched. As for the upper and lower Milo, the Ce anomalies are present, except for station 2 and 10, while the Eu presents no anomaly. For the Wassia river (station 8), the Ce anomaly is very important (see next section).

Finally for the last Group, the confluence sediments which are generally a mixing between the Milo sediments and the sediments supplied by the different tributaries, the REE distribution patterns are very close to the Milo sediment patterns.

At Kankan (Annexe-Fig. 12), the REE seasonal concentrations are less variable downstream the city (Station B) than upstream (Station A), but the distribution patterns are the same for both stations, showing a positive anomaly for Eu (see next section) and enrichments for LREE and HREE. This pattern is close to the patterns already described for the other stations of the Milo main channel. There is a very good relationship between REE concentrations measured upstream and downstream the city of Kankan ($Y = 0.976x - 0.1587$ with $R^2 = 1$). Consequently, we can say that there is no impact of Kankan anthropogenic activities on the REE concentrations and pattern distributions which may be recorded downstream the city in the Milo river bed sediments.

Nevertheless, it is interesting to note that between upstream and downstream, there is a slight decrease of the HREE concentrations normalized to PAAS (Fig. 7) probably due to a slight difference of the particle size distribution (finer fractions downstream) and of chemical composition (lower sediments enriched in Al and Fe-oxides).

3.2.2. Ce and Eu anomalies and La/Yb ratios

Among the REE, Eu and Ce are especially interesting to study because they have different oxidation degrees (contrary to the other REE) and then, different ionic radius which allow the substitution of other elements in minerals. For example in reducing conditions, Sr or Ca can be substituted by Eu in feldspars and Ca-plagioclases (McLennan, 1989). The redox conditions can also change their availability for living

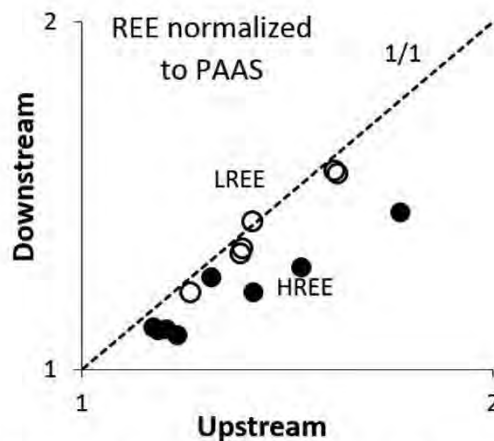


Fig. 7. Relationships between the logarithms of mean REE concentrations normalized by the PAAS concentrations in the Milo sediments at station A (upstream the city) and B (downstream the city) of Kankan (white circles for LREE, black circles for HREE).

organisms. For example, Ce^{4+} is less available than Ce^{3+} in oxidizing conditions (Kabata-Pendias and Pendias, 1992). Consequently, these changes of oxidation states modify their biogeochemical behaviour in the environment and cause positive or negative anomalies of Eu or Ce compared to the other REE. The Eu and Ce anomalies (Ce^* and Eu^*) are calculated as follows (McLennan, 1989; Leleyter et al., 1999) by normalizing the REE concentrations to PAAS values:

$$Ce^* = Ce_N / (2La_N + Nd_N) + 2/3$$

$$Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$$

With X_N = PAAS normalized concentration of the element X.

The anomaly is positive or negative when Ce^* or Eu^* > 1 or < 1 respectively.

The REE fractionation between Light REE (LREE) and Heavy REE (HREE) can be assessed by the normalized ratio $(La/Yb)_N$, classically used by the geoscience community. Then, when the ratio is > 1 there is a LREE enrichment and when the ratio is < 1 there is a HREE enrichment.

As seen in Table 2, almost all the sediments present positive Ce anomalies, mainly due to its very low mobility in such environments

Table 2

Ce and Eu anomalies and La/Yb ratios calculated from REE concentrations normalized to PAAS for the bed sediments of the Milo river and its tributaries (1), and for the upstream (2) and downstream (3) stations of Kankan.

Ce & Eu anomalies and Ratios La/Yb		PAAS Normalization		
		Min	Max	Mean
Ce*	1	0.99	1.80	1.07
	2	1.01	1.06	1.03
	3	1.02	1.04	1.03
Eu*	1	0.99	1.27	1.12
	2	0.98	1.13	1.06
	3	1.04	1.15	1.10
(La/Yb) _N	1	0.32	1.62	1.06
	2	0.85	1.32	1.08
	3	1.05	1.51	1.22

1- Milo and tributaries, 2- Milo at Kankan, upstream the city, 3- Milo at Kankan, downstream the city.

because of its strong adsorption onto Mn and Fe-oxides (Braun et al., 1990; Laveuf et al., 2008). This positive Ce anomaly has been shown already by Leleyter et al. (1999) in the sediments of the Piracicaba river draining also lateritic environments, but they clearly demonstrated also that this Ce anomaly in the total sediment could be attributed to the non-residual fraction of Ce adsorbed onto Fe-oxides.

Eu anomalies are also significant (Table 2), particularly for the bed sediments of the upper Milo river and for some tributaries draining the granitic substratum in the upstream part of the basin. Then Eu anomaly is probably derived from the minerals (plagioclase and

orthoclase) of granitic parent rock as already shown by Aubert et al. (2001), due to a substitution of Ca, Sr and Na by Eu, but also from some residual minerals like zircon (Braun et al., 1993).

Concerning the ratio between LREE and HREE calculated from La and Yb normalized concentrations, one can see in Table 3, that there is on average a fractionning and an enrichment in LREE in the sediments of the Milo river basin. As seen previously there is also a fractionning between Kankan upstream and downstream and then, the La/Yb normalized ratio is lower in the upper station where the sediments are more enriched in HREE than in the lower station.

As seen in Fig. 8, there are very good positive relationships between La/Yb normalized ratios and the percentage of Al and Fe-oxides. On the contrary, this relationship is negative with the percentage of silica and cations, except for the Milo and its tributaries where there is no significant relationship. That means that for the Milo river and its tributaries, when the chemical weathering rate of the sediments derived from lateritic soil erosion increases, i.e the percentage of silica and cations decreases while the percentage of Al and Fe-oxides increases, the sediments are progressively enriched in LREE, relative to HREE. These results are comparable to those obtained by Braun et al. (1990) for lateritic profiles in Cameroon, Silva et al. (2016) for the sediments of the lower Catumbela river in Angola, Li et al. (2013) for the sediments of the rivers draining Taiwan and to those of Leleyter et al. (1999) for the sediments of the Piracicaba river which also drains lateritic soils in the Sao Paulo State, Brazil.

Whereas for the Milo at Kankan, the difference one can observe between the upper and the lower stations can not be attributed to chemical weathering fractionning because both stations are controlling the same drainage basin, but rather, as previously mentioned, to

Table 3

Trace element concentrations (Min, Max, Mean) in the sediments (fractions < 63 µm) of the Milo river and its tributaries, compared to PAAS, UCC and SQGs concentrations.

TE (µg.g ⁻¹)	Sediments (< 63 µm) of the Milo river basin, n = 30			PAAS	UCC	SQGs for TE (µg.g ⁻¹)											
	Min	Max	Mean			TEL	ERL	LEL	MEL	PEL	ERM	SEL	TET	CB PEC			
Be	1.09	2.87	1.97	–	3												
Sc	12.57	19.76	16.42	–	16												
V	78.47	194.80	114.38	–	150												
Cr	80.50	244.00	148.41	110	83	37.3	80	26	55	90	145	110	100	111			
Co	7.07	33.44	18.24	23	17												
Ni	20.23	83.65	44.46	55	44	18	30	16	35	36	50	75	61	48.6			
Cu	22.06	50.96	37.81	50	25	35.7	70	16	28	197	390	110	86	149			
Zn	35.11	93.00	69.12	85	71	123	120	120	150	315	270	820	540	459			
Ga	14.63	34.31	26.80	17.5	17												
Ge	1.32	1.84	1.63	–	1.6												
As	1.51	14.46	2.92	–	1.5	5.9	33	6	7	17	85	33	17	33			
Rb	27.30	76.18	59.32	160	112												
Sr	24.10	139.90	74.01	200	350												
Y	20.95	58.09	35.31	27	22												
Zr	551.30	3526.00	1540.75	210	190												
Nb	18.97	43.47	26.61	19	12												
Mo	0.63	3.18	1.17	–	1.5												
Cd	0.31	2.10	0.91	–	0.98	0.6	5	0.6	0.9	3.53	9	10	3	4.98			
In	0.07	0.09	0.08	–	0.5												
Sn	2.03	4.00	2.73	–	5.5												
Sb	0.21	1.03	0.37	–	0.2												
Cs	1.08	3.49	2.20	15	4.6												
Ba	126.20	1049.00	597.54	650	550												
Hf	13.69	94.94	41.22	–	5.8												
Ta	1.37	4.07	2.21	–	1												
W	0.70	3.87	1.76	–	2												
Pb	12.83	33.19	25.83	20	17	35	35	31	42	91.3	110	250	170	128			
Bi	0.12	0.35	0.18	–	0.13												
Th	13.05	48.43	28.05	14.6	10.7												
U	3.48	13.33	6.50	3.1	2.8												

Sediment Quality Guidelines for sediments (SQGs): TEL-Threshold Effect Level (Smith et al., 1996), ERL- Effects Range Low (Long and Morgan, 1991), LEL-Lowest Effect Level (Persaud et al., 1993), MEL- Minimum Effect Level (MENVIQ/EC,1992), PEL- Probable Effect Level (Smith et al., 1996), ERM-Effect Range Median (Long and Morgan, 1991), SEL-Severe Effect Level (Persaud et al., 1993), TET- Toxic Effect Threshold (MENVIQ/EC,1992), CB PEC-Consensus-Based for Probable Effect Concentrations (MacDonnald et al., 2000).

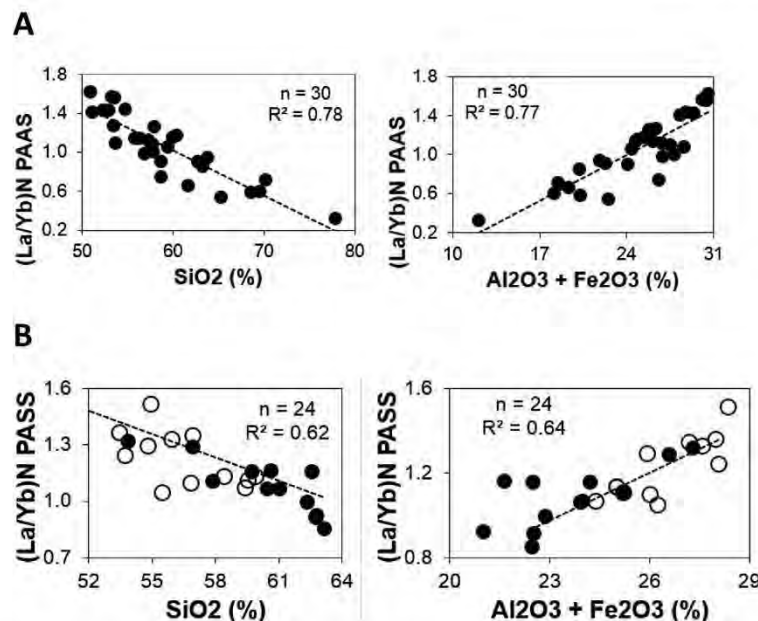


Fig. 8. Relationships between the PAAS normalized ratios La/Yb and the percentages of silica, and aluminium plus iron oxides in the sediments of the Milo river and its tributaries (A) and of the Milo river at Kankan (B), upstream (black circles) and downstream (white circles) the city.

granulometric distribution of the particles which are finer (higher % of clay fractions) downstream than upstream, i.e. lower percentage of silica and higher percentage of Al and Fe-oxides in the lower sediments.

Finally it is important to underline that there is no impact of the anthropogenic activities of Kankan city on the granulometric distribution of the particles in the Milo river bed sediments, even if we have some artisanal sand extraction in the lower station. The differences that can be observed between upstream and downstream the city are mainly due to « natural » sedimentation processes of the finest particles downstream the city. Consequently this difference has also an impact on the REE concentrations and distribution patterns in the sediments, with lower HREE normalized concentrations, higher La/Yb normalized ratios and higher Eu anomalies in the downstream station. It is also well known that in non-carbonated environments, the HREE are preferentially complexed by residual mineral (Cao et al., 2001; Compton et al., 2003) which are more abundant in the upstream station where silica contents in the sediments are higher.

3.3. Other trace element (TE) composition

3.3.1. Total TE concentrations

The TE concentrations in the Milo river bed sediments are greatly variable according to the element and vary from 10^{-2} – $10^3 \mu\text{g g}^{-1}$ (Table 3), the less concentrated being In and the most abundant being Zr and Ba (Fig. 9). If the TE are ranked in decreasing order of their concentrations in the Milo sediments (10 first TE: Zr > Ba > Cr > V > Sr > Zn > Rb > Ni > Hf > Cu > ...) and compared with the PAAS and UCC concentrations (10 first for PAAS: Ba > Zr > Sr > Rb > V > Cr > Zn > Ni > Cu > Y > ...), we can observe that this order of abundance presents some differences, particularly for Zr, Cr, Sr, Rb and Hf. Nevertheless, the Milo sediments present the same patterns (Fig. 9) than the PAAS and UCC distributions, except for some elements like Rb, Sr, Ba and Cs (less abundant), As, Sb, Zr, Hf, Th and U (more abundant).

The same patterns can be observed for upper and lower stations of the Milo at Kankan and there is a very good relationship between upper

TE concentrations and lower ones ($Y = 0.9654 X^{0.9971}$ with $R^2 = 0.9957$), contrary to what we could observe for HREE. That means also that there is no or few impact of the anthropogenic activities of Kankan city on trace element concentrations in the Milo River bed sediments.

3.3.2. TE enrichment factor (EF)

TE in river bed sediments originate mainly from soil/bedrock weathering and anthropogenic sources. The concept of “enrichment factor” (EF) was developed in the seventies (Chester and Stoner, 1973) to evaluate the anthropogenic contribution. Originally applied to atmosphere and sea water, EF was gradually extended to continental environments, such as soils (Hernandez et al., 2003) or river sediments (Tam and Yao, 1998; N’Guessan et al., 2009). It is defined as the concentration ratio of a considered element to a reference element in a given sample, divided by the same ratio in earth’s crust (Chester and Stoner, 1973).

$$EF = (X/Y)_{\text{sample}} / (X/Y)_{\text{reference material}}$$

With X = concentration of the considered TE; Y = concentration of the reference element.

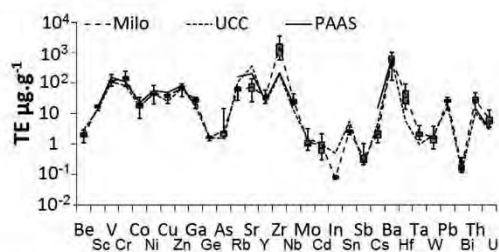


Fig. 9. Trace element concentration patterns for the river bed sediments of the Milo and its tributaries. Comparison with the PAAS and UCC pattern distributions.

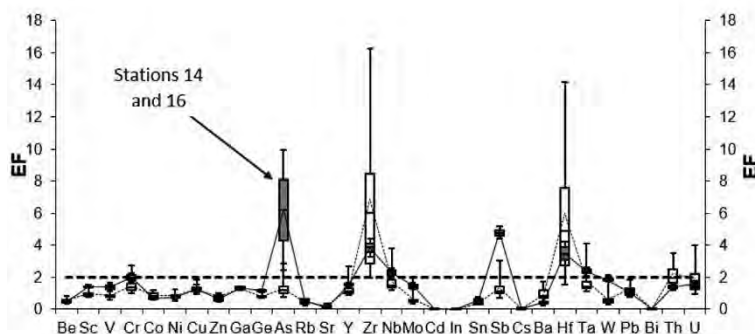


Fig. 10. Distribution patterns of the Enrichment Factor (EF) for all the stations (except 14 and 16) of the Milo river basin (in white) and for 2 tributaries (in grey), the Kounankoro river at station 14 and the Debekoro river at station 16, which drain the urban agglomeration of Kankan. Mean, Min and Max EF are calculated for each TE using PAAS as reference material and Al as reference element. The horizontal dotted line (EF = 2) represents the geochemical naturel background compared to the PAAS.

To normalize TE concentrations, the authors often used the earth crust (UCC from Taylor and Mc Lennan, 1985), as a reference material (Soto-Jimenez and Paez-Osuna, 2001; Pekey, 2006) since it is generally accepted by the scientific community. This normalization is quite correct for large river basins like the Amazon or the Congo river (Gaillardet et al., 1995), where there are various rock outcrops, but for smaller catchments it did not reflect local or regional bedrock chemical composition (Reimann and De Caritat, 2005). Indeed, some authors have tried to circumvent this handicap by using local background values (Hernandez et al., 2003; N'Guessan et al., 2009) and by comparing to calculation using earth crust reference. But, the composition of regional bedrocks is rarely known as it is the case for the river Milo basin. Consequently, it is more appropriate to normalize the Milo river sediments to the composition of shale composites (NASC from Gromet et al. (1984) or PAAS from Taylor and Mc Lennan (1985)) which are classically used for stream sediments (Leleyter et al., 1999; Roussiez et al., 2006; N'Guessan et al., 2009; Benabdalkader et al., 2018) rather than UCC.

The choice of the reference element is constrained by some requirements (Luoma, 1990): (1) the occurrence of a linear relationship between this reference element and the TE; (2) this element must be stable and not submitted to biogeochemical processes such as reduction/oxidation, adsorption/desorption, and diagenetic processes that may alter its concentration (i.e. it must be mainly located in the residual fraction, see section 3.3.3); and finally, (3) it must be of natural origin and its concentration ratio with TE must be conservative during chemical weathering processes. In the literature, Al (Windom et al., 1989; Benabdalkader et al., 2018), Ti (Galuszka and Migaszewski, 2011), Li (Loring, 1990), Cs (Ackermann, 1980; Roussiez et al., 2005; N'Guessan et al., 2009), Sc (Grousset et al., 1995; Hernandez et al., 2003), Fe (Chester and Stoner, 1973; Schiff and Weisberg, 1999), Mn (Zoller et al., 1974) and even organic matter content (Hissler and Probst, 2006), have been used as reference elements, leading to various results from an element to another. The choice of a reference element is thus not universal and depends on geological and physicochemical characteristics of the study area (Reimann and De Caritat, 2005).

In our case study, we used Al, Ti and Sc as reference elements because they mainly originating from natural sources and they are very adapted to such lateritic soil environments where kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) and aluminium oxides are formed by natural weathering processes. Moreover Ti, Al and Sc are mainly in the residual fractions of the sediments as we could see in section 3.3.3 using EDTA extraction to get the non-residual fractions (less than 1% for Ti and Al, less than 10% for Sc).

Then, Ti is often used as a chemically conservative element of soils for mass-balance weathering rate studies (Sudom and St. Arnaud, 1971; Hutton, 1977). Al is particularly adapted for clayey sediments containing phyllosilicate minerals and Sc is structurally combined in clay minerals, particularly in sediments containing Al-silicates (Dias and Prudêncio, 2007).

The degree of enrichment varies according to EF value. It is generally accepted that $\text{EF} < 1.5$ (Soto-Jimenez and Paez-Osuna, 2001; Roussiez et al., 2005) or < 2 (Sutherland 200; Hernandez et al., 2003) reflects natural variability of the chemical and mineralogical composition of the samples. These low EF values can be considered as the natural geochemical background. According to Sutherland (2000), one can classify the degree of enrichment as follows according to EF Values: $2 < \text{EF} < 5$ moderate, $5 < \text{EF} < 20$ significant, $20 < \text{EF} < 40$ very high and $\text{EF} > 40$ extreme.

But if one compares the TE concentrations with a non-local reference material, as it is the case here with the PAAS, the enrichments that we obtained can be of course from anthropogenic sources, but also from natural origin due to regional geochemical background which is enriched in some TE compared to UCC or PAAS.

For the Milo river bed sediments (Fig. 10), EF calculated by normalizing the TE to PAAS and using 3 reference elements (Al, Sc and Ti) are within the range of natural geochemical background, except for Zr and Hf which exhibit moderate to significant EF values, but also moderate for U and Th and moderate to significant for As and Sb in two small tributaries (Stations 14 and 16) which drain the urban agglomeration of Kankan (Fig. 10). For these two stations, the sampling points are located under the bridges of the National road 6 (N6). Then the bed sediments of these two stations are clearly impacted by the important vehicle traffic on this road. EF calculated using Sc and Al as reference elements are very close while EF calculated with Ti are lower, particularly for Zr and Hf.

The enrichments one can observe for Zr, Hf, U and Th when compared with the PAAS concentrations can be considered in that case as reflecting the regional geochemical background. On the contrary, the enrichments observed for As and Sb in stations 14 and 16 are due to anthropogenic activities in the urban agglomeration of Kankan. Nevertheless, these 2 small tributaries have no impact on As and Sb enrichments in the sediments of the Milo river, downstream their confluences. Their sediment contributions are diluted by the sediment fluxes of the Milo River.

The regional enrichments that can be observed for Zr, Hf, U and Th in the Milo river bed sediments are mainly due to the geological substratum and to the lateritic soils which have been formed by chemical weathering processes. The lateritization of soil profile resulted in an intense chemical unbalance between the granitic parent rock and the weathered product which consists largely of clayey material containing quartz (Boeglin and Probst, 1998) and resistant ore minerals enriched in Zr and Th particularly (Horbe and Da Costa, 1999).

Indeed, these TE are associated with heavy minerals as shown by Vital and Stattegger (2000) for the Amazon river sediments. Zr and Hf are derived from Zircon, one of the main weathering-resistant minerals which is accumulated in lateritic soil. Then, there is a very good relationship between Zr and Hf concentrations for all the stations of the Milo river basin ($Y = 35.958 X + 56.755$ with $R^2 = 0.9856$) and for the two stations (upstream and downstream) of Kankan ($Y = 43.543 X -$

Table 4

Average percentages for each TE of the non-residual fractions, ranked by % classes and calculated from the % we got for all the sediments (n = 30 samples) we collected in the Milo river basin.

% non-residual	< 1%	1–5%	5–10%	10–20%
TE	Al, Be, Ti, Cr, Ga, Rb Zr, Nb, Sn, Sb, Cs, Hf Ta, W, U,	V, Fe, Ni, Mo, Cd, Bi, Th	Sc, Zn, Ge, Sr, Ba	Co, Cu, As, Y, Pb

211.16 with $R^2 = 0.9858$).

Then Zr and Hf concentrations are very high in all this kind of weathering profiles like lateritic soils (Horbe and Da Costa, 1999), red bauxites (Esmaily et al., 2009) or even kaolins (Baioumy and Gilg, 2011) which are progressively enriched in less mobile elements (Nb, Th, Zr, Mo, Ga and Cr).

3.3.3. TE distribution between residual and non-residual (labile) fractions

In order to evaluate the distribution of each TE between the residual and the non-residual fractions, we used a single chemical extraction with 10 ml of EDTA (0.05 mol.L^{-1}) on 1 g of sediment (Beckett, 1989; Ghestem and Bermond, 1998; Leleyter et al., 2012). The non-residual fractions represent the sum of the TE which are complexed or adsorbed onto different chemical components and mineralogical phases (clays, carbonates, Mn and Fe-oxides, organic matter) and which could be desorbed/released into the river waters if there is any change of physico-chemical conditions (pH, redox potential, dissolved organic or inorganic ligands ...). Then, these non-residual TE represent a threat for the aquatic ecosystems. On the contrary, the residual fractions include all the TE which are in the mineral lattices or which are very difficult to extract for living organisms, assuming that they represent no threat for the aquatic ecosystems.

There is no relationship between the total concentration of TE and the percentage of its non-residual fraction. Nevertheless, TE released into the river water by anthropogenic activities, are mainly adsorbed, when they are adsorbed, onto the sediments as non-residual phases. Consequently, even if the total TE concentrations are low, it is always important with regard to their potential ecotoxicity in the sediments, to check if the non-residual fractions are important or not. Then, that is the case for the Milo river bed sediments, because one could observe relatively low concentrations when compared to PASS or UCC, except for some elements like Zr, Hf, U and Th which seem to be naturally enriched due to lateritic soil covers and As and Sb for two tributaries close to Kankan city which could originate from anthropogenic activities. It was also important to check and to be sure that the reference elements (Al, Ti and Sc) we used to normalize our sediment concentrations to calculate the enrichment factor, are mainly in the residual fractions.

As seen in Table 4 and Fig. 11, the % of labile fractions is relatively low (< 20%) for all TE, compared with river bed sediments highly impacted by anthropogenic activities like for example, mining activities (Benabdellkader et al., 2018). It is important to note that the reference elements we selected to calculate EF are mainly in the residual fractions (> 99% for Al (Fig. 11) and Ti, > 90% for Sc (Annexe-Fig. 13)). The natural origins of Zr, Hf, U and Th are confirmed by the very low percentages of non-residual fractions (Annexe-Fig. 13). On the contrary, As which is enriched for some tributaries located around the Kankan city agglomeration is relatively more distributed in the non-residual

fractions (10–20%).

As already described previously, the TE from anthropogenic sources are fixed/adsorbed onto the sediments as non-residual phases and they can be desorbed/released into the river water column if the physico-chemical conditions change. Then, Assaker (2016) could observe in the bed sediments of the Ibrahim river in Lebanon, a good positive relationship between the enrichment factor (EF) and the percentage of labile fractions for Co, Ni, Zn and Pb which are mainly originating from anthropogenic activities, while for Zr which is of natural origin, this relationship is negative. For the Milo river, one can observe the same kind of results for the bed sediments in which Zr ($Y = 1.1956x^{-0.463}$ with $R^2 = 0.8997$) and Hf present negative relationships between EF and % labile TE, and positive linear relationships for other TE like Co ($Y = 0.1298x + 0.5178$ with $R^2 = 0.7287$), Sb, Zn, Cd, Pb and Cu.

3.3.4. Comparison with Sediment Quality Guidelines (SQGs) for some TE

Sediment quality issues are important focus in the assessment, protection and management of aquatic ecosystems. Then numerous SQGs have been developed during the last decades to assist regulators in dealing with contaminated sediments. The original SQGs which were compared with a reference or with background, like EF, provided little insight into the potential ecological or ecotoxicological impacts of sediment TE. The new generation of SQGs was developed relying on field sediment chemistry paired with field or laboratory biological effects data. If we compared the TE concentrations in the Milo bed sediments with different SQGs, particularly for Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd and Pb for which SQGs exist in the literature (see the references in Table 2), one can see that, except Cr, our total TE concentrations are lower (Cu, Zn, Cd, Pb) than the SQGs or within the range (Ni, As) of the SQGs.

Moreover, the issue of bioavailability is not well addressed by the empirical SQGs since they are based on total sediment concentrations (Burton, 2002). As seen in the previous section, the non-residual fractions which correspond more or less to the bioavailable fractions which represent a threat to aquatic ecosystems present very low values (see Table 4: less than 20% of the total concentration for Co, Cu, As and Pb, < 10% for Zn, < 5% for Ni and Cd, < 1% for Cr) in the case of the bed sediments of Milo river basin. Then, the total TE concentrations could be divided by 5 for Co to 100 for Cr to get the TE concentrations which indeed represent a real threat for the organisms. Consequently, the non-residual TE concentrations are largely under the SQGs, even for Cr for which the total concentration is over the SQGs.

4. Conclusion

For the first time, the river bed sediments of the Milo drainage basin, upper tributary of the Niger, could be analyzed in this study. The sampling strategy, both spatial and temporal, we set up in this study to assess the variability of the chemical composition of the sediments

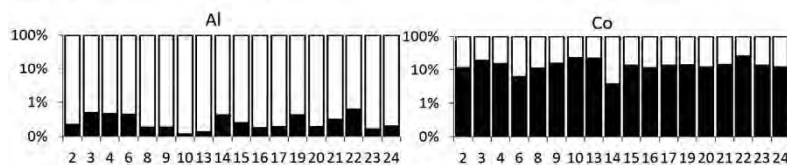


Fig. 11. Distributions (%) of two selected TE (Al and Co) between residual (white) and non residual (black) fractions for the river bed sediments collected at the different stations in Milo river basin. See also Annexe-Fig. 12 for Ti, Zr, U, Zn, Pb and As.

within the catchment during the 2014 campaign and its seasonal variability upstream and downstream the city of Kankan during the hydrological year 2014–2015 allowed us to exhibit some very important results:

- The geochemical signature (major, trace and rare earth elements) of the fluvial sediments is relatively homogeneous within the catchment and highly controlled by the geological substratum (granites and schists) and the lateritic soil cover, even if one can observe some differences between the upper and the lower Milo and its tributaries. Then it appears clearly that there is no impact of any artisanal mining activities on the quality of the fluvial sediments.
- The chemical composition of the Milo river bed sediments is characteristic of a catchment draining lateritic soils with higher concentrations in Zr, Hf, U and Th than the PAAS signature and consequently, high enrichment factors for this TE, due to this regional geochemical background.
- The distribution patterns of REE in the bed sediments are also controlled by the lateritic soils with enrichment in LREE et HREE and lower concentration in MREE, Ce and Eu positive anomalies which are characteristics of fluvial sediments produced by physical erosion of lateritic soils.
- No anthropogenic impact of the Kankan city agglomeration could be measured on the chemical composition of the Milo river bed sediments, except for As and Sb in two small tributaries close to Kankan. Then, there is no enrichment in TE between upstream and downstream the city.
- The seasonal variations one can measure upstream and downstream Kankan city shows that the geochemical signature of the river bed sediments varies few even if the TE concentrations and the granulometric distributions of the particles vary, except for HREE which are impoverished in the lower stations due to finest particles and to higher concentrations in Al and Fe-oxides.

- The percentage of non-residual fractions (i.e. labile phases) for most of TE are relatively low (< 20%) compared with polluted catchment. Consequently these TE concentration levels are globally under the Sediment Quality Guidelines and the enrichment rates represent no threat for the aquatic ecosystems of the Milo River.
- Even if the % of non-residual is low, there is a good positive relationship between this % and the enrichment factor, except for Zr, Hf and Cr for which the relationship is decreasing.

It would be interesting now to measure the chemical concentration of the suspended matter and to follow their seasonal fluctuations in order to estimate their flux contribution to the Niger suspended loads. It would be also important to compare the suspended load with the dissolved load and to calculate for each TE the partitioning coefficient between the two phases and the factors that are controlling this distribution.

Acknowledgements

This study has been realized within the framework of a scientific cooperation between the Department of Biology of the University Julius Nyerere (UJN) in Kankan (Guinea) and EcoLab laboratory (CNRS-Toulouse 3 University Paul Sabatier- Toulouse INP) in France. This work is part of the PhD thesis of Mamadou Alpha Sow (co-tutella UJN Kankan-Toulouse INP), first author of this paper. We thank the Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) of the French Embassy in Guinea. They supported M.A. Sow who got a Campus France fellowship for its 4 stays of 5 months he spent in France at EcoLab during the period 2014–2018. We greatly acknowledge also the Guinean Ministry of Higher Education and Scientific Research, Mr Abdoulaye Yero Balde who supported M.A. Sow for his last stay of 6 months in France to finish his PhD and to defend his doctoral thesis at Toulouse INP.

ANNEXES

Table 5
Characteristics of the different sampling stations on the Milo and its tributaries.

Station number	River	Station name	Altitude m	Latitude °N	Longitude °W
1	Milo	Mamadidou	506	9.12652	9.03064
2	Baoule	Banankoro	670	9.19928	9.28706
3	Milo	Fankono	474	9.53247	9.16906
4	Baoule-Milo*	Fankono	474	9.54542	9.13898
5	Milo	Leckro	462	9.62994	9.14854
6	Djassa	Frankonedoukoro	479	9.66509	9.09596
7	Milo	Komana	467	9.70588	9.14138
8	wassa	Fabala	493	9.73463	9.07252
9	Milo	Lelen	470	9.74692	9.13302
10	Wan	Moribaya	418	9.87582	9.54807
11	Milo	Morigbèdou	376	10.14158	9.39210
12	Diaman-Milo*	Koura kignebala	376	10.15576	9.37590
13	Milo	Boussoura	360	10.34340	9.34395
14	Kounankoro	Kounankoro	373	10.35864	9.36808
15	Milo	Kankan Bordo	370	10.36656	9.33713
16	Debekoron	Kankan Bordo	373	10.38576	9.34831
17	Milo	Kankan	361	10.36540	9.29620
18	Milo	Karifamoriah	368	10.41450	9.26621
19	Limbo	Kotèro	364	10.40375	9.22826
20	Limbo-Milo*	Kotero	373	10.41923	9.23057
21	Djesse	Kobako	361	10.64630	9.18285
22	Milo	Bate Nafadji	358	10.66670	9.24847
23	Koba-Milo*	Bate Kofilani	354	10.78739	9.22181

(continued on next page)

Table 5 (continued)

Station number	River	Station name	Altitude m	Latitude °N	Longitude °W
24	Milo-Niger*	Djelibakoro	348	11.07700	−9.23054

*Confluences between two rivers.

Annexes

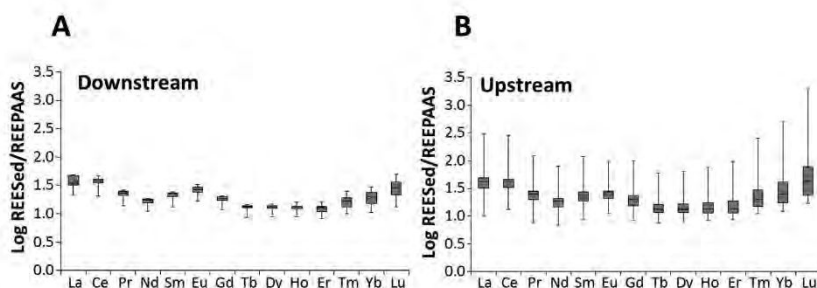


Fig. 12. Average distribution patterns of REE concentrations (monthly samples during one year) normalized by the PAAS concentrations, in the bed sediments of the Milo river basin at Kankan, upstream (A) and downstream (B) the city. Means, medians and standard deviations.

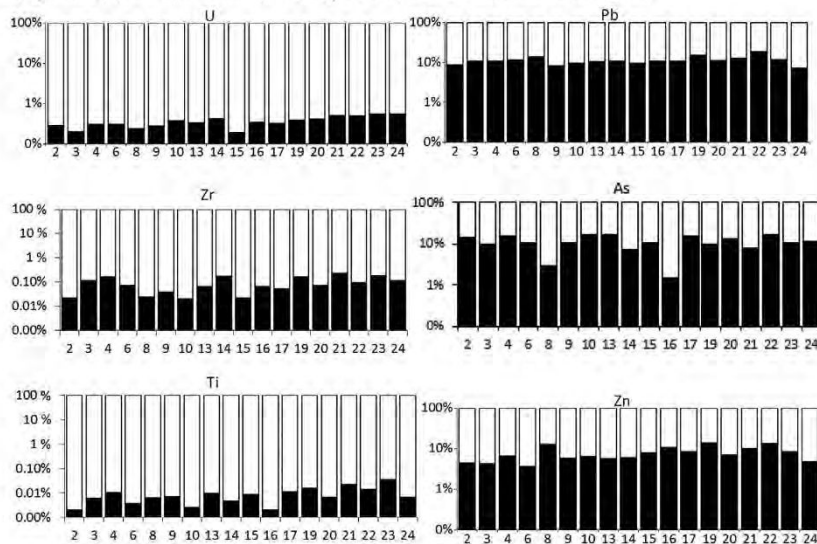


Fig. 13. Distributions (%) of some selected TE between residual (white) and non residual (black) fractions for the river bed sediments collected at the different stations in Milo river basin. Left column: low % for reference element (Ti) and TE from natural origins (Zr and U). Right column: higher % for TE naturally more labile (Zn and Pb) and for TE from anthropogenic activities (As).

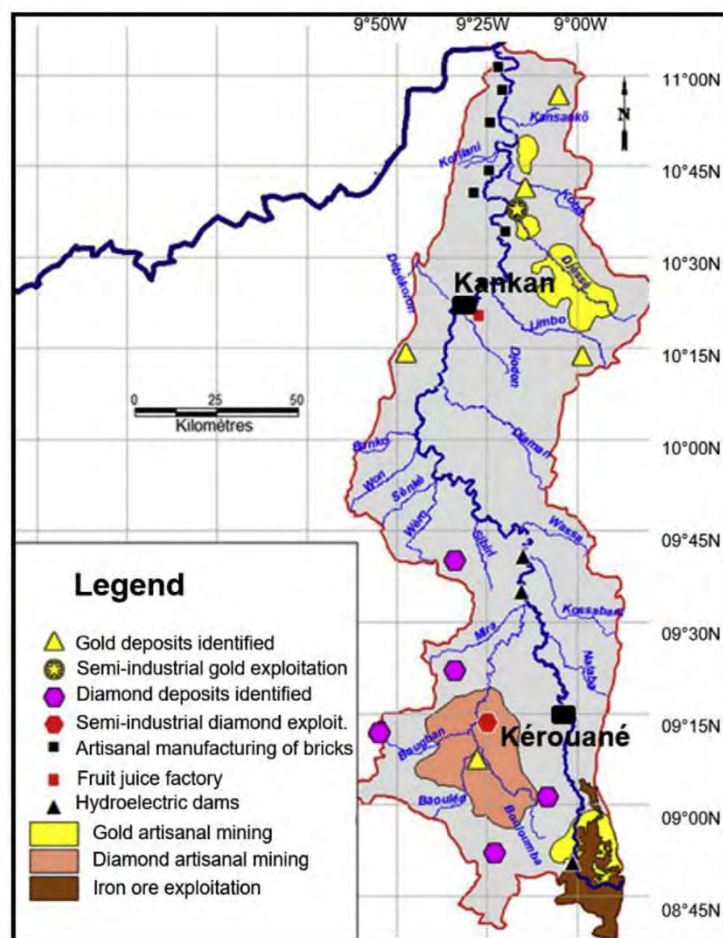


Fig. 14. Location map of mineral resources (mainly gold, diamonds and iron), industrial and artisanal activities, particularly artisanal mining, and hydroelectric dams in the Milo river basin.

References

- Ackermann, F., 1980. A procedure for correcting the grain size effect in heavy metal analyses of estuarine and coastal sediments. *Environ. Technol. Lett.* 1, 518–527.
- Aguilar, E., Barry, A.A., Brunet, M., Ekang, L., Fernandes, A., Massoukine, M., Mbah, J., Mhanda, A., do Nascimento, D.J., Peterson, T.C., Thamba Umba, O., Tomou, M., Zhang, X., 2009. Changes in temperature and precipitation extremes in western central Africa, Guinea Conakry, and Zimbabwe, 1955–2006. *J. Geophys. Res.* 114, D02115. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JD011010>. 2009.
- Assaker, A., 2016. Hydrologie et biogéochimie du bassin versant du fleuve Ibrahim : un observatoire du fonctionnement de la zone critique au Liban. PhD thesis. Université de Toulouse-INP, pp. 255.
- Aubert, D., Stille, P., Probst, A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by water and suspended loads : Sr and Nd isotopic evidence. *Geochem. Cosmochim. Acta* 65, 387–406.
- Baioumy, H., Gilg, H.A., 2011. Pisolithic flint kaolin from Kalabsha, Egypt: a laterite-derived facies. *Sediment. Geol.* 236, 141–152.
- Beckett, P.H.T., 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge treated soils. *Adv. Soil Sci.* 9, 143–176.
- Benabdalkader, A., Talebb, A., Probst, J.L., Belaidi, N., Probst, A., 2018. Anthropogenic contribution and influencing factors on metal features in fluvial sediments from a semi-arid Mediterranean river basin (Tafna River, Algeria): a multi-indices approach. *Sci. Total Environ.* 626, 899–914.
- Boeglin, J.L., Probst, J.L., 1998. Physical and chemical weathering rates and CO₂ consumption in a tropical lateritic environment : the upper Niger basin". *Chem. Geol.* 148, 137–156.
- Bowen, H.J.M., 1979. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London.
- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A., Guillet, B., 1990. Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochem. Cosmochim. Acta* 54, 781–795.
- Braun, J.J., Pagel, M., Herbillon, A., Roisin, C., 1993. Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochem. Cosmochim. Acta* 57, 4419–4434.
- Burton, G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3 (2), 65–76.
- Cabral Pinto, M.M.C., Dinis, P.A., Silva, M.M., Ferreira da Silva, E.A., 2016. Sediment generation on a volcanic island with arid tropical climate: a perspective based on geochemical maps of topsoils and stream sediments from Santiago Island, Cape Verde. *Appl. Geochem.* 75, 114–124.
- Cabral Pinto, M.M.S., Silva, M.M.V.G., Ferreira da Silva, E.A., Dinis, P.A., Rocha, F., December 2017. Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: a case study on the island of Santiago (Cape Verde). *J. Geochem. Explor.* 183 (Part B), 140–151.
- Cao, X., Chen, Y., Wang, X., Deng, X., 2001. Effects of redox potential and Ph value on the release of rare earth elements from soil. *Chemosphere* 44, 655–661.
- Carignan, J., Hild, P., Mevelle, G., Morel, J., Yeghicheyan, D., 2001. Routine analyses of trace elements in geological samples using flow injection and low pressure on-line liquid chromatography coupled to ICP-MS: a study of reference materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH. *Geostand. NewsL.: J. Geostand. Geoanal.* 25 (2–3), 187–198.
- Casas, J.M., Rosas, H., Sole, M., Lao, C., 2003. Heavy metals and metalloids in sediments from the Llobregat basin Spain. *Environ. Geol.* 44, 325–332.
- Chester, R., Stoner, J.H., 1973. Pb in particulates from the lower atmosphere of the eastern Atlantic. *Nature* 245, 27–28.

- Compton, J.S., White, R.A., Smith, M., 2003. Rare earth element behavior in soil and salt pan sediment of semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.* 201, 239–255.
- Diakité, M., Doumbouya, N., 2000. Zones agro-écologiques de la Haute Guinée, CRA/Bordo, IRAG. Programme Recherche/Systèmes 62, 43–49.
- Dias, M.I., Prudêncio, M.I., 2007. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. *Microchem. J.* 88, 136–141.
- Diop, M.E., 2000. Caractéristiques spatio-temporelles de reproduction de quelques espèces de poissons d'Afrique de l'ouest. Thèse de doctorat de l'Institut Supérieur de Formation et des Recherches Appliquée (ISFRA), pp. 239.
- Esmaily, D., Rahimpour-Bonab, H., Esna-Ashari, A., Kananian, A., 2009. Petrography and geochemistry of the jajarm karst bauxite ore deposit, NE Iran : implications for source rock material and ore genesis. *Turk. J. Earth Sci.* 19, 267–284.
- Gaiero, D.M., Depetris, P.J., Probst, J.L., Bidart, S.M., Leleyter, L., 2004. The signature of river- and wind-borne materials exported from Patagonia to the southern latitudes: a view from REEs and implications for paleoclimatic interpretations. *Earth Planet Sci. Lett.* 219, 357–376.
- Gaiero, D.M., Probst, J.L., Depetris, P.J., Bidart, S.M., Leleyter, L., 2003. Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean. *Geochem. Cosmochim. Acta* 67, 3603–3623.
- Gaillardet, J., Dupré, B., Allègre, C.J., 1995. A global geochemical mass budget applied to the Congo Basin Rivers : erosion rates and continental crust composition. *Geochem. Cosmochim. Acta* 59, 3469–3485.
- Galuszka, A., Migaszewski, Z.M., 2011. Geochemical background – an environmental perspective. *Mineralogia* 42 (1), 7–17.
- Ghestem, J.P., Bermond, A., 1998. Extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Journal of Environ. Technol.* 19 (1998), 409–416.
- Goloubinow, R., 1950. Notice explicative sur la feuille Kankan Est (N° NC. 29 NO-E. 26). Grande imprimerie Africaine, Dakar, pp. 28.
- Gregoire, J.M., Kohl, H.G., 1986. Space technology and prediction of the availability of flood water in the Niger River. *IAHS Publ.* 160, 287–293.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L., 1984. The North American Shale Composite : its compilation, major and trace elements characteristics. *Geochem. Cosmochim. Acta* 48, 2469–2482.
- Grousset, F.E., Quétel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X., Lambert, C.E., Guillard, F., 1995. Anthropogenic vs lithologic origins of trace elements (As, Cd, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Zn) in water column particles: northwestern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 48, 291–310.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ.* 312, 195–219.
- Hissler, C., Probst, J.L., 2006. Impact of mercury atmospheric deposition on soils and streams in a mountainous catchment (Vosges, France) polluted by chlor-alkali industrial activity: the important trapping role of the organic matter. *Sci. Total Environ.* 361, 163–178.
- Horbe, A.M.C., Da Costa, M.L., 1999. Geochemical evolution of a lateritic Sn–Zr–Th–Nb–Y–REE-bearing ore body derived from apogranite: the case of Pitinga, Amazonas – Brazil. *J. Geochem. Explor.* 66, 339–351.
- Horowitz, A.J., Elrick, K.A., 1987. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry. *Appl. Geochem.* 2 (4), 437–451.
- Hutton, J.T., 1977. Titanium and zirconium minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environment*. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 673 (1977).
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 1992. *Trace Elements in Soil and Plants*, second ed. CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA, pp. 365.
- Laveuf, C., Cornu, S., Juillot, F., 2008. Rare earth elements as tracers of pedogenetic processes. *C. R. Geoscience* 340, 523–532.
- Leleyter, L., Probst, J.L., Depetris, P., Haida, S., Mortatti, J., Rouault, R., Samuel, J., 1999. REE Distribution Pattern in River Sediments : Partitioning into Residual and Labile Fractions, vol. 329. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris*, pp. 45–52.
- Leleyter, L., Rousseau, C., Biree, L., Beraud, F., 2012. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Geochem. Explor.* 116, 51–59.
- Li, C.S., Shi, X.F.A., Kao, S.J., Liu, Y.G., Lyu, H.H., Zou, J.J., Liu, S.F.L., Qiao, S.Q., 2013. Rare earth elements in fine-grained sediments of major rivers from the high-standing island of Taiwan. *J. Asian Earth Sci.* 69, 39–40.
- Long, E.R., Morgan, L.G., 1991. The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. In: NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, WA, pp. 175 and appendices).
- Loring, D.H., 1990. Lithium a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Mar. Chem.* 29, 156–168.
- Luoma, S.N., 1990. Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. In: Furness, R., Rainbow, P. (Eds.), *Heavy Metals in Marine Environment*. vol. 1990. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 51–66.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31.
- MENVIQ/EC (Ministère de l'Environnement du Québec et Environnement Canada), 1992. Critères intérimaires pour l'évaluation de la qualité des sédiments du Saint-Laurent. Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Em 30–418/1991F. Environnement Canada-Centre Saint-Laurent, Montréal.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks : influence of the provenance and sedimentary processes. In: Lipin, B.R., McKay, G.A. (Eds.), *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*. vol. 21. Reviews in Mineralogy, Washington, US, pp. 169–200.
- N'Guessan, Y.M., Probst, J.L., Bur, T., Probst, A., 2009. Trace elements in stream bed sediments from agricultural catchments (Gascogne region, S-W France): where do they come from? *Sci. Total Environ.* 407, 2939–2952.
- Pekey, H., 2006. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Mar. Pollut. Bull.* 52, 1197–1208.
- Persaud, D., Jaagumagi, R., Hayton, A., 1993. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario. Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, Toronto, pp. 27.
- Probst, J.L., Messaïfa, A., Krempp, G., Behra, P., 1999. Fluvial transports of mercury pollution in the Ill river basin (Northeastern France) : partitioning into aqueous phases, suspended matter and bottom sediments. In: Ebinghaus, R. (Ed.), *Environmental Science. Mercury Contaminated Site*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 501–520.
- Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107.
- Roussiez, Y., Ludwig, W., Monaco, A., Probst, J.L., Bouloubassi, J., Buscail, R., Saragoni, G., 2006. Sources and sinks of sediment-bound contaminants in the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea): a multi-tracer approach. *Contin. Shelf Res.* 26, 1843–1857.
- Roussiez, Y., Ludwig, W., Probst, J.L., Monaco, A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): an approach based on 133Cs normalization and lead isotope measurements. *Environ. Pollut.* 138, 167–177.
- Salomons, W., Förstner, U., 1980. Trace metal analysis on polluted sediments. I. assessment of Sources and Intensities. *Environ. Technol. Lett.* 1, 494–505.
- Schiff, K.C., Weisberg, S.B., 1999. Iron as a reference element for determining trace metal enrichment in Southern California coastal shelf sediments. *Mar. Environ. Res.* 48, 161–176.
- Silva, M.M.V., Cabral Pinto, M.M.S., Carvalho, P.C.S., 2016. Major, trace and REE geochemistry of recent sediments from lower Catumbela River (Angola). *J. Afr. Earth Sci.* 115, 203–217.
- Singh, M., German Müller, G., Singh, L.B., 2002. Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga plain, India. *Water Air Soil Pollut.* 141, 35–54.
- Singh, K.P., Mohan, D., Singh, V.K., Malik, A., 2005. Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments of a tributary of the Ganges, India. *Hydrology* 312, 14–27.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J. Great Lake Res.* 22, 624–638.
- Soto-Jimenez, M.F., Paez-Osuna, F., 2001. Distribution and normalization of heavy metal concentrations in mangrove and lagoonal sediments from Mazatlan Harbor (SE Gulf of California). *Estuar. Coast Shelf Sci.* 53, 259–274.
- Sudom, M.D., St Arnaud, R.J., 1971. Use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies. *Can. J. Soil Sci.* 51, 385–396.
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 330–341.
- Tam, N.F.Y., Yao, M.W.Y., 1998. Normalization and heavy metal contamination in mangrove sediments. *Sci. Total Environ.* 216, 33–39.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Continental Crust: its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific publications, Oxford, pp. 312.
- Valette-Silver, N., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediments. *Estuaries* 16, 577–588.
- Vital, H., Statterger, K., 2000. Major and trace elements of stream sediments from the lowermost Amazon River. *Chem. Geol.* 168, 151–168.
- Wear, J.J., Evans, C.E., 1968. Relationships of zinc uptake of corn and sorghum to soil zinc measured by three extractants. *Soil Sci. Am. Proc.* 32, 543–546.
- Wildi, W., Dominik, J., Loizeau, J.L., Thomas, R.L., Favarger, P.Y., Haller, L., Perroud, A., Peytremann, C., 2004. River, reservoir and lake sediment contamination by heavy metals downstream from urban areas of Switzerland. *Res. Manag.* 9, 75–87.
- Windom, H.L., Schropp, S.J., Calder, F.D., Ryan, J.D., Smith, R.G., Burney, L.C., 1989. Natural trace metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments of the southeastern United States. *Environ. Sci. Technol.* 23, 314–320.
- Zoller, W.H., Gladney, E.S., Duce, R.A., 1974. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at South Pole. *Science* 183, 198–200.