



Université de Liège (ULg)  
Faculté des Sciences Appliquées

Département ArGENCo  
Architecture, Géologie, Environnement et Constructions

Secteur GEO<sup>3</sup>  
Géotechnologies, Hydrogéologie, Prospection Géophysique



Université d'Abomey-Calavi (UAC)  
Institut National de l'Eau (INE)

Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA)  
et

Chaire Internationale en Physique Mathématique et  
Applications (CIPMA)

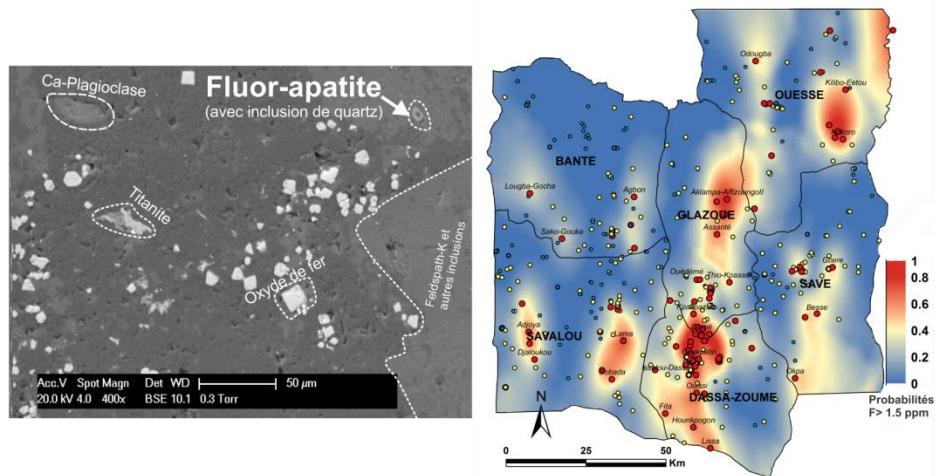
Ecole Doctorale Hydrologie et Gestion Intégrée  
des Ressources en Eau (HGIRE)

## Caractérisation des anomalies fluorées des eaux souterraines du socle cristallin Précambrien du Bénin central (Afrique de l'Ouest)

### Apport des outils hydrogéochimiques, pétrographiques et minéralogiques

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur en  
Sciences de l'Ingénieur (ULg)  
et  
Sciences pour l'Ingénieur (UAC)

par  
**Yao Yélidji Joël TOSSOU**



Thèse défendue le 21 décembre 2016  
devant le jury composé de:

**Prof. Alain DASSARGUES**, Université de Liège (Belgique) – Président

**Dr. Serge BROUYERE**, Université de Liège (Belgique) – Promoteur

**Prof. Moussa BOUKARI**, Université d'Abomey-Calavi (Bénin) – Promoteur

**Prof. Soulémana YESSOUFOU**, Université d'Abomey – Calavi (Bénin) – Membre

**Prof. Jacqueline VANDER AUWERA**, Université de Liège (Belgique) – Membre

**Dr. Philippe ORBAN**, Université de Liège (Belgique) – Membre

**Prof. Vincent HALLET**, Université de Namur (Belgique) – Membre

Université de Liège (ULg)  
Faculté des Sciences Appliquées  
-o-  
Département ArGENCo  
Architecture, Géologie, Environnement et Constructions  
-o-  
Secteur GEO<sup>3</sup>  
Géotechnologies, Hydrogéologie, Prospection Géophysique

Université d'Abomey-Calavi (UAC)  
Institut National de l'Eau (INE)  
-o-  
Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA)  
et  
Chaire Internationale en Physique  
Mathématique et Applications (CIPMA)  
-o-  
Ecole Doctorale Hydrologie et Gestion Intégrée  
des Ressources en Eau (HGIRE)

## **Caractérisation des anomalies fluorées des eaux souterraines du socle cristallin Précambrien de la partie centrale du Bénin (Afrique de l'Ouest)**

**Apport des outils hydrogéochimiques, pétrographiques et  
minéralogiques**

**Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de  
Docteur en Sciences de l'Ingénieur (ULg)  
et  
Docteur en Sciences pour l'Ingénieur (UAC)**

par  
**Yao Yélidji Joël TOSSOU**

**Thèse défendue le 21 décembre 2016**  
devant le jury composé:

**Prof. Alain DASSARGUES**, Université de Liège (Belgique) – Président  
**Dr. Serge BROUYERE**, Université de Liège (Belgique) – Promoteur  
**Prof. Moussa BOUKARI**, Université d'Abomey-Calavi (Bénin) – Promoteur  
**Prof. Soulémana YESSOUFOU**, Université d'Abomey-Calavi (Bénin)-Membre  
**Prof. Jacqueline VANDER AUWERA**, Université de Liège -Membre  
**Dr. Philippe ORBAN**, Université de Liège (Belgique)-Membre  
**Prof. Vincent HALLET**, Université de Namur (Belgique) – Membre

*Je dédie chaleureusement cette thèse à mes  
défunts grands-parents maternels, qui m'ont  
élevé et qui ont assuré la plus importante et  
délicate part de mon éducation*

## Résumé

---

Au Bénin, les eaux souterraines sont beaucoup exploitées pour l'approvisionnement en eau potable des communautés. Dans la partie centrale du pays (département des Collines), ces ressources sont localisées dans des aquifères discontinus granito-gneissiques d'âge Précambrien, peu productifs et contaminés. Les problèmes de qualité des eaux souterraines de la région concernent surtout les teneurs hors normes en fluorure (jusqu'à 7 mg/L) et en nitrate (supérieures à 350 mg/L). Dans cette région du pays, la fluorose dentaire reste endémique.

Le présent travail a pour but d'expliquer les processus hydrogéochimiques gouvernant la minéralisation des eaux souterraines de la région ainsi que d'identifier l'origine des fortes teneurs en fluorure enregistrées afin de proposer les solutions appropriées pour mieux contrôler cette situation. Il est essentiellement basé sur deux approches complémentaires: d'une part, une étude hydrogéochimique et d'autre part, une étude pétrographique, minéralogique et géochimique des formations aquifères.

Les résultats des investigations hydrogéochimiques montrent que la minéralisation des eaux est surtout contrôlée par l'interaction eau-roche, notamment l'hydrolyse des minéraux silicatés, même si les apports externes influencent énormément les teneurs en certains éléments comme le nitrate et le chlorure. Les concentrations en fluorure des eaux sont principalement liées à l'hydrolyse des ferromagnésiens comme la biotite et la muscovite. Les phénomènes d'échanges anioniques ( $\text{OH}^-/\text{F}^-$ ) semblent aussi avoir une certaine contribution à la libération de fluorure dans les eaux.

Les investigations géochimiques indiquent que les teneurs en fluor des roches aquifères, varient entre 60 et 2900 ppm avec une moyenne de 1170 ppm. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues dans d'autres régions du monde caractérisées par des contextes géologiques semblables et confrontées aux fortes teneurs en fluorure des eaux souterraines. Plusieurs minéraux susceptibles de contenir le fluor ont été identifiés. Il s'agit notamment de la biotite, de la fluorine, de la muscovite, de l'apatite, des amphiboles, du sphène, du fluor-allanite. Même si la fluorine et l'apatite sont les minéraux qui concentrent le plus le fluor, la biotite est le minéral qui contribuerait de façon prépondérante à sa présence dans la roche. Les zones à forte charges cationiques des eaux et ayant de fortes teneurs en fluorure sont celles situées dans les régions où les réservoirs rocheuses présentent de fortes teneurs en fluor. Dans ces zones, les signes d'altérabilité des roches sont également plus visibles.

Une modélisation géostatistique des données collectées a permis de proposer des supports d'aide à la décision à travers la réalisation de cartes d'estimation des concentrations en fluorure et de probabilités de dépassement de la norme dans les eaux souterraines du département des Collines.

**Mots-clés:** qualité des eaux souterraines, aquifère de socle précambrien, fluorure, hydrogéochimie, Bénin, département des Collines.

## Abstract

---

In Benin, groundwater is widely used for drinking-water supply for the populations. In the central part of the country (département des Collines) characterized by hard Precambrian rocks, aquifers are unproductive and the water quality is affected by contamination. Groundwater quality problems concern particularly high fluoride concentration (up to 7 m/L) and nitrate concentration (up to 350 mg/L). Dental fluorosis is also endemic in the area.

This work aims to explain the hydrogeochemical processes which govern mineralization of groundwater and the origin of high fluoride concentration. It will finally help for a better management and control of this environmental issue.

The investigations were essentially based on two complementary approaches: hydrochemistry in one hand and in other hand, petrography, mineralogy and geochemistry study of the crystalline aquifer rock materials.

Results show that the water mineralization is dominated by water-rock interaction, including the hydrolysis of silicate minerals. However, external inputs also greatly influence the concentration of certain chemical elements such as nitrate and chloride. Fluoride concentrations seem to be mainly due to hydrolysis of ferromagnesian minerals like biotite. Ion exchanges ( $\text{OH}^-/\text{F}^-$ ) between groundwater and the rock matrix also contribute to increase fluoride concentrations in groundwater.

Geochemical investigations show that in the crystalline rocks constitutive minerals, fluorine concentrations are in the range of 60 - 2900 ppm with an average of 1170 ppm. Similar values were obtained in similar worldwide geological formations characterized by high concentrations of fluoride in groundwater. Several fluorine bearing minerals have been identified, such as fluorite, biotite, muscovite, apatite, amphibole, sphene, allanite were identified the basement rocks. Despite the fact that fluorite and apatite are the fluorine most concentrating minerals, biotite seems to be the most contributing mineral to fluorine content of the crystalline rocks. Furthermore, groundwater samples with high fluoride concentration are located in area which basement rocks have important F concentration and higher alterability index.

From a geostatistical modeling of the collected data, decision support tools are proposed. Those tools are maps of spatial estimation of fluoride concentrations and probabilities to exceed the guideline value in the groundwater in Collines Department.

**Keywords:** groundwater quality, precambrian hard aquifer, fluoride, hydrogeochemistry, Benin, département des Collines

## Remerciements

---

Durant ce long et délicat parcours de préparation de ma thèse, j'ai forcément sollicité et bénéficié de l'assistance et du soutien tant scientifique, financier, moral et spirituel d'innombrables personnes. Je me dois alors de témoigner au terme de cette épreuve, toutes mes reconnaissances à tous ceux qui ont contribué de quelque manière à son couronnement.

Je remercie tout d'abord **Dr. Serge Brouyère**, promoteur Nord de cette thèse et **Dr. Philippe Orban**. En amont, c'est eux qui ont mis en place le projet de recherche "*Renforcement des capacités relatives à l'exploitation des ressources en eau souterraine au Bénin: Diagnostic de leur qualité et impact de leur contamination sur la santé*", financé par Wallonie Bruxelles International (WBI) et qui a servi de cadre à la présente étude. Ils ont par la suite assuré, de la plus belle manière, l'encadrement scientifique de mes travaux jusqu'à son aboutissement. Je leur dois infiniment reconnaissance pour les conseils avisés, la grande disponibilité, les encouragements et surtout la confiance!

Au Bénin, **Pr. Moussa Boukari** (Promoteur Sud) m'a convenablement accompagné et a toujours répondu avec spontanéité à mes nombreuses sollicitations. J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler à vos côtés. Merci Professeur!

Je tiens à remercier profondément **Pr. Alain Dassargues**, chef du service d'Hydrogéologie et Géologie de l'Environnement au sein duquel j'ai mené ma recherche. Merci pour la lecture pertinente de mon manuscrit et surtout l'honneur de présider mon jury. Je n'oublie pas aussi tous les bienfaits du Cours d'Hydrogéologie en début de thèse.

**Professeurs Jacqueline Vander Auwera (ULg) et Soulémana Yessoufou (UAC)** m'ont orienté dans les investigations géochimiques, de la collecte des échantillons jusqu'à la finalisation du chapitre y afférent. Je n'oublie pas la très importante contribution apportée par Pr. Soulemana Yessoufou sur le terrain pour une meilleure compréhension du contexte géologique de la zone. Ils ont aussi accepté de siéger dans le jury. Merci pour tout, chers Professeurs.

Je suis tout aussi très reconnaissant au **Pr. Vincent Hallet** de l'Université de Namur d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Ma formation doctorale s'est déroulée au Bénin au sein de la Chaire Internationale en Physique Mathématique et Applications (CIPMA) dont je remercie les responsables et particulièrement **Professeur Ezinvi Baloïtcha**, Secrétaire Scientifique de l'institution.

Aux Responsables du Ministère en Charge de l'Eau au Bénin et particulièrement ceux de la Direction Générale de l'Eau, je voudrais dire un grand Merci pour avoir autorisé ma mise en stage pour une si longue durée. C'est le moment de rendre un vibrant hommage au regretté **Ibrahima Adam Soulé<sup>†</sup>**, Directeur Général d'alors, disparu brutalement au début de cette thèse. Repos éternel, cher DG! Je n'oublie pas les appuis et conseils très utiles de mes autres responsables hiérarchiques directs, en l'occurrence **Grégoire Alé**, **Pierre Adisso**, **Félix Azonsi** et **Victor Yoxi**. A tous mes autres collègues de la Direction Générale de l'Eau, je dis infiniment merci pour la bonne ambiance et les échanges fructueux desquels je tire assez de motivations pour avancer dans ce travail. Je dois faire une mention spéciale à **Léonce Dovonon**, **Philippe Adjomayi**, **Arnaud Zannou**, **Batia Eleuthère**, **Farouk Mazou**, **Aurelien Tossa**, **Martin Kpomassè**, **Gildas Tossou**, **Anita Atchoukou**, **Tchokponhoué Allomasso** et **Magloire Siéma** pour leurs précieux concours. Je m'en voudrais aussi de ne pas être très reconnaissant à l'endroit de **Mme Bénédicte Hougbedji** dont les encouragements ont été en grande partie déterminants pour mon engagement dans ce travail. Je reste redevable aux responsables de la Société Nationale des Eaux du Bénin (SONEB) et en particulier aux responsables et personnels d'exploitations à Dassa-Zoumé, Glazoué et Savalou pour m'avoir porté mains fortes pendant les prélèvements sur leurs sites.

Pendant la collecte de données sur le terrain, j'ai bénéficié de l'appui constant de **M. Mohamed Bouré Al-Mourtada** que je remercie de tout cœur. Les conducteurs de véhicules qui m'ont accompagné pendant les différentes campagnes ont été aussi très actifs dans les prises d'échantillons. Merci à **Louis, Nicolas, Nazaire, Valère et Yacoubou** (*Dr Yacoubou, ton étudiant y est enfin parvenu; tu passes alors Professeur!*). Je dois aussi dire un merci à **Pierre Penant**, pour les fructueux échanges lors de son passage sur le terrain dans le cadre de son Master Ingénieur Civil de l'Université de Liège.

A mes amis doctorants des services GEO<sup>3</sup> et GEMME de l'Université de Liège, **Apolline B.** (Burkina-Faso), **Damaris W.** (Cameroun), **Solomon E.** (Nigéria), les **deux Youcef** (Algérie) et **Salifou I.** (Niger).

Je garderai aussi pour toujours les liens de fraternité avec **Maguette Dieng, épouse Ndao**. Les messages de soutien et d'encouragement réciproques ont été sans doute très utiles pour tenir bon durant les moments critiques. Je te souhaite également une bonne fin de thèse.

Ceux qui m'ont précédé dans cet exercice ont guidé mes pas dès les tous premiers instants et ont été sources de persévérance pour moi. Il s'agit de **Nathalia Fernandez de Vera**, **Hélène**

**Madioune, Julie Gésels, Elie Sauret, Aziz Gning, Raphael Matamba, Guy Nkoulou, Maman sanni A. Babaye.** Je vous dis merci car vos conseils et orientations m'ont été d'une importance sans pareil pour l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier tous les autres membres du Service GEO<sup>3</sup>, anciens et encore en poste qui ont d'une manière ou d'une autre donné un coup de pouce à mon travail. Il s'agit de **Pierre Briers, Pierre Jamin, Emilie César, Fabien Dollé, Samuel Wildermeersch**.

Je remercie très particulièrement **Dr. Thomas Hermans** pour son appui au traitement géostatistique des données et à la relecture du manuscrit du chapitre y afférent.

Un *Big Thank* à **Ingrid Ruthy** avec qui j'ai partagé le même bureau durant ces 12 mois de finalisation de ma thèse. Les chocolats pour le café de l'après-midi me manqueront sans doute.

Le Terrain, oui! Mais aussi et surtout le laboratoire. Ce serait alors un sacrilège de ne pas reconnaître et saluer tous les techniciens, ingénieurs et chercheurs qui m'ont porté assistance dans les différents laboratoires d'analyses de données. **Joël Otten** a procédé à l'analyse de près du demi-millier d'échantillons d'eau. Merci *Homo!* Je n'oublierai pas **François Fontaine** (pour les DRX), **Nicolas Delmelle** (pour la fluorescence X), **Jean-Paul Cullus** (pour les lames minces), **Sabrina Blasutig et Sophie Leroy** (pour les sections polies), **Pr. Philippe Compère** (pour la MEB) ainsi que les laboratoires en France pour la microsonde électronique (UBP, Clermont-Ferrand) et le dosage du fluor dans les roches (CRPG, Nancy). **Bernard Charlier et Salvatrice Montalbano** m'ont initié à la compréhension des outils minéralogiques et géochimiques. Merci à tout ce monde!

Un grand merci au staff administratif du département ArGenCo, en particulier **Leila Lang, Nadia Elgara, Martine Ponsen** sans oublier **Christiane Istace** (pensionnée en 2015) pour votre grande disponibilité et générosité.

A Cotonou, j'ai bénéficié du soutien indéfectible du personnel enseignant et administratif du Laboratoire d'Hydrologie Appliquée (LHA) tout au long de mes travaux. Je me dois de remercier **Pr. Mama Daouda, Docteurs Abdoukarim Alassane, Dovonou Flavien, Luc Adissin et Mme Marcelline Olou**. Je remercie aussi les camarades de lutte, **Raoul Kpégli, Diane Odéroui et Gédéon Sambiénou**, doctorants de l'équipe du Pr. Boukari pour les échanges assez fructueux.

Wallonie Bruxelles International (WBI) a assuré de fond en comble le financement de mes travaux à travers une bourse de thèse de Doctorat en co-tutelle pendant 4 ans et demi (juin 2012 à décembre 2016) et le projet de recherche "*Renforcement des capacités relatives à*

*l'exploitation des ressources en eau souterraine au Bénin: Diagnostic de leur qualité et impact de leur contamination sur la santé".* C'est donc le moment de dire mon modeste merci, mais sincère à tous ceux qui ont assuré sans faille la mise en œuvre des accords au sein de cette institution, en particulier **M. Joël Decharneux**, chef de pupitre Afrique de l'Ouest et Mesdames **Dorothée Hauquier** et **Julie Everaerdt**, gestionnaires respectives de ma bourse. A la Représentation de Cotonou, Messieurs **Calixte Omaha** et **Pascal Gokou** ont été de joviaux interlocuteurs durant tout ce parcours et méritent toute ma reconnaissance. Je fais aussi un clin d'œil à tout le personnel de la représentation pour leur disponibilité.

Sans le soutien moral et les encouragements de mes proches, ce travail aurait peut-être connu un échec. A mes parents, je reste beaucoup redevable. Je salue aussi la disponibilité de ma seconde famille, particulièrement **Pépé** et **Mémé Ahouangonou** pour leur soutien inconditionnel.

J'ai été également entouré du soutien spirituel de mes frères et soeurs néophytes (**Boby, Sarah, Nini, Gracia, Florentine**) de l'Unité Pastorale Chêne-Angleur-Vennes ainsi que du **Père Joseph Schmetz** et de mon parrain **Campbell Lawson**. J'ai également une pieuse pensée pour la **Sœur Géorgine Wango**<sup>†</sup>, notre accompagnatrice, disparue tragiquement.

Avec les amis du club de minifoot dominical de Saint-Benoît et Saint-Servais, j'arrive à puiser assez d'énergie pour mon équilibre physique et mental, conditions très indispensables pour passer ce parcours labyrinthique du doctorat. Merci les gars!

Dans le lot de mes bienfaiteurs de Liège, Je ne peux oublier **Jean Louis**, mon logeur. Plus qu'un propriétaire-bailleur, il a été un Père! Merci Jean.

A mes compère de toujours, le G5 de la promotion APE/CPU des années 2000 et du Collège pour certains (**Arsène, Arnaud, Médard et Nicolas**), grand merci pour votre sollicitude.

Enfin, je me dois de remercier spécialement **Vincentia et Nathan** pour les moments difficiles voire très difficiles dûment passés seuls à cause de mes longues absences. Par vos prières, l'objectif est atteint et je vous reviens plutôt ragaillardi.

A tous, Merci!  
**Yao TOSSOU**

# Table des matières

---

RÉSUMÉ .....	I
ABSTRACT .....	II
REMERCIEMENTS .....	III
TABLE DES MATIÈRES .....	VII
LISTE DES FIGURES .....	X
LISTE DES TABLEAUX .....	XIII
LISTE DES SIGLES ET ACRONYMES .....	XIV
<b>PARTIE I. CADRE GÉNÉRAL DE L'ÉTUDE .....</b>	<b>1</b>
CHAPITRE I. INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
<i>I.1. Contexte général de la recherche .....</i>	2
<i>I.2. Objectifs de thèse .....</i>	4
<i>I.3. Approche méthodologique globale .....</i>	5
<i>I.4. Architecture de la thèse.....</i>	7
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES AU CHAPITRE I .....	9
CHAPITRE II. CONTEXTE PHYSIQUE GÉNÉRAL .....	11
<i>II.1. Cadre physique général du Bénin.....</i>	11
<i>II.2. Contexte physique de la zone d'étude: département des Collines .....</i>	16
II.2.1. Localisation et découpage administratif .....	16
II.2.2. Régime climatique .....	16
II.2.3. Géomorphologie et hydrographie .....	20
II.2.4. Géologie.....	22
II.2.5. Hydrogéologie .....	24
II.2.6. Aquifères superficiels d'altérités .....	25
II.2.7. Aquifères profonds fissurés et fracturés .....	26
II.2.8. Variations spatio-temporelles de la piézométrie et relation pluie recharge dans le département des Collines.....	29
II.2.9. Pédologie et différents types de sols.....	31
II.2.10. Occupations du sol.....	32
<i>II.3. Milieu socio-économique et problématique de l'eau potable et de l'assainissement dans le département des Collines .....</i>	33
II.3.1. Démographie et données socio-économiques et culturelles .....	33
II.3.2. Accès à l'eau et à l'assainissement .....	34
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES AU CHAPITRE II .....	38
CHAPITRE III. ETAT DE L'ART SUR LE FLUORURE DANS L'EAU : SOURCES, EFFETS SUR LA SANTÉ HUMAINE ET HYDROGÉOCHIMIE .....	41
<i>III.1. Introduction .....</i>	41
<i>III.2. Origines naturelles du fluor dans les eaux souterraines .....</i>	41
<i>III.3. Origines anthropiques du fluor .....</i>	42
<i>III.4. Régions affectées par les fortes teneurs en fluor à travers le monde .....</i>	43
<i>III.5. Impacts du fluor sur la santé humaine: utilité et nuisances .....</i>	44
<i>III.6. Processus chimiques et hydrologiques à l'origine du fluor des eaux souterraines .....</i>	47

III.6.1. Le fluor, les minéraux fluorés et le cycle hydrogéochimique du fluor.....	47
III.6.2. Mobilisation du fluor en solution: interactions eau-roche.....	50
III.6.3. Contrôle géochimique de la mobilisation du fluor en solution .....	52
<i>III.7. Remédiation des fortes teneurs en fluor des eaux .....</i>	54
<i>III.8. Conclusion au chapitre III.....</i>	56
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES AU CHAPITRE III .....	57
<b>PARTIE II. RÉSULTATS D'INVESTIGATIONS .....</b>	<b>62</b>
CHAPITRE IV. HYDROGÉOCHIMIE ET ORIGINE DES FORTES TENEURS EN FLUORURE DANS LES EAUX SOUTERRAINES DES AQUIFÈRES DU PRÉCAMBRIEN DU BÉNIN CENTRAL .....	63
<i>Préambule .....</i>	63
<i>Article: Hydrogeochemical mechanisms governing the mineralization and elevated fluoride (F<sup>-</sup>) contents in Precambrian aquifer groundwater in central Benin, Western Africa.....</i>	64
IV.1. <i>Introduction .....</i>	66
IV.2. <i>Short review of fluoride hydrogeochemistry.....</i>	67
IV.3. <i>Description of the study area.....</i>	68
IV.4. <i>Data and methods.....</i>	71
IV.5. <i>Results and discussion .....</i>	73
IV.5.1. General description of groundwater hydrochemistry in the study area.....	73
IV.5.2. Groundwater mineralization mechanisms in the area .....	76
IV.5.3. Factors controlling the occurrence of fluoride in the groundwater .....	80
IV.5.4. Synthesis of fluoride hydrogeochemistry and its occurrence in groundwater .....	83
IV.5.5. Conclusions and perspectives.....	84
REFERENCES (ARTICLE).....	86
CHAPITRE V. PÉTROGRAPHIE, MINÉRALOGIE ET GÉOCHIMIE DES ROCHES AQUIFÈRES ET LEUR INFLUENCE SUR LA MINÉRALISATION ET LES FORTES TENEURS EN FLUORURE DES EAUX.....	91
<i>Préambule .....</i>	91
<i>Article: Apport de la pétrographie, de la minéralogie et de la géochimie des roches du socle à la compréhension de l'hydrogéochimie et de l'origine des fortes concentrations en fluorure (F<sup>-</sup>) dans les aquifères de fractures du Précambrien de la partie centrale du Bénin (Afrique de l'Ouest).....</i>	92
V.1. <i>Introduction.....</i>	94
V.2. <i>Zone d'étude .....</i>	95
V.2.1. Situation et traits physiques.....	95
V.2.2. Données sur l'hydrogéochimie et la qualité des eaux souterraines de la zone .....	95
V.3. <i>Matériels et méthodes .....</i>	97
V.3.1. Observations de terrain et collecte d'échantillons de roches .....	97
V.3.2. Méthodes d'analyse des échantillons de roches et outils d'interprétation des données ..	100
V.4. <i>Résultats et discussions.....</i>	102
V.4.1. Aperçu sur la pétrographie des formations .....	102
V.4.2. Analyse de la composition minéralogique.....	107
V.4.3. Géochimie.....	111
V.4.4. Principales sources de fluor dans la roche .....	113
V.5. <i>Conclusion .....</i>	120
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES AU CHAPITRE V .....	122

CHAPITRE VI. MODÉLISATION PRÉDICTIVE DE LA DISTRIBUTION SPATIALE DES TENEURS EN FLUORURE (F-) DANS LES EAUX SOUTERRAINES PAR APPROCHE GÉOSTATISTIQUE: PROPOSITION D'UN SUPPORT D'AIDE À LA DÉCISION .....	125
VI.1. <i>Introduction et objectifs</i> .....	125
VI.2. <i>Origine des données utilisées</i> .....	125
VI.3. <i>Analyse de la distribution statistique des données</i> .....	128
VI.4. <i>Analyse de la structure des données et modélisation de la distribution spatiale des teneurs en fluorure</i> .....	129
VI.5. <i>Krigeage d'indicatrices: Prédiction spatiale des probabilités de teneurs en fluorure supérieures à la norme admissible (1.5 ppm)</i> .....	134
VI.6. <i>Discussion des résultats et synthèse</i> .....	137
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES AU CHAPITRE VI.....	138
CONCLUSIONS GÉNÉRALES ET RECOMMANDATIONS.....	139
ANNEXES .....	145
ANNEXE 1 SUPPLEMENTARY MATERIALS1: FULL DATA OF ANALYZED SAMPLES IN THE STUDY AREA .....	146
ANNEXE 2 SUPPLEMENTARY MATERIALS: COMPARISON OF EC, MAJORS IONS AND FLUORIDE CONCENTRATIONS IN GROUNDWATER FOR LOW LEVEL AND HIGH LEVEL PERIOD.....	153
ANNEXE 3 COMPOSITION CHIMIQUE DES MINÉRAUX FLUORÉS ET DES PLAGIOCLASES .....	154
ANNEXE 4 SPECTRES ET COMPOSITIONS CHIMIQUES DE QUELQUES MINÉRAUX FLUORÉS OBSERVÉS EN MEB .....	161
ANNEXE 5 VARIOGRAMMES CALCULÉS SUIVANT LES DIRECTIONS INTERMÉDIAIRES (22.5°, 45° ET 67°) .....	162

# Liste des figures

---

<b>Figure I.1</b> Schéma organisationnel des travaux.....	7
<b>Figure II.1</b> Présentation générale du Bénin - Situation, découpage administratif.....	12
<b>Figure II.2</b> Unités géomorphologiques du Bénin .....	13
<b>Figure II.3</b> Provinces hydrogéologiques du Bénin.....	15
<b>Figure II.4</b> Régime des précipitations à la station synoptique de Savè de 1981 à 2010 .....	17
<b>Figure II.5</b> Evolution des températures.....	18
<b>Figure II.6</b> Moyennes mensuelles des minima et maxima de l'humidité relative à Savè (1981 à 2010) .....	19
<b>Figure II.7</b> Evolution des valeurs mensuelles de pluie, ETP, ETR, stock et eau utile sur la période 1981-2010.....	20
<b>Figure II.8</b> Altimétrie du département des collines avec les principaux cours d'eau .....	21
<b>Figure II.9</b> Carte géologique du département des Collines.....	23
<b>Figure II.10</b> Schéma conceptuel de la structure et de la constitution des aquifères dans le domaine de socle cristallin .....	25
<b>Figure II.11</b> Coupes techniques de forages de la zone d'étude .....	28
<b>Figure II.12</b> Variation des niveaux d'eau dans les piézomètres dans différentes communes du département des Collines.....	29
<b>Figure II.13</b> Comparaison des niveaux statiques dans les forages (après foration) dans les différentes communes du département des Collines .....	30
<b>Figure II.14</b> Relation pluie-variation du niveau d'eau dans le réservoir profond (Données climatiques et piézométriques de Savè).....	31
<b>Figure II.15</b> Carte d'occupation des sols .....	33
<b>Figure II.16</b> Points d'eau à usages domestiques dans la zone .....	35
<b>Figure III.1</b> Carte de prédiction de fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines à l'échelle mondiale .....	44
<b>Figure III.2</b> Effets de l'ingestion des fortes teneurs en fluorure sur la santé humaine .....	47
<b>Figure III.3</b> Cycle hydrogéochimique du fluor .....	50
<b>Figure III.4</b> Relation entre l'évolution des concentrations en fluor et la précipitation des minéraux carbonatés (calcite et dolomite) suivant la direction des flux sur un prof de bassin versant.....	53
<b>Figure III.5</b> Synthèse des procédés et techniques de défluoruration.....	55
<b>Figure IV.1</b> Map of the study area showing geological layers, and samples locations with fluoride contents variation .....	69
<b>Figure IV.2</b> Groundwater mineralization according to (a) the sampling period and (b) the reservoir type .....	74
<b>Figure IV.3</b> Piper diagram showing water types according to the reservoir types.....	75

<b>Figure IV.4</b> Cumulative frequency diagram of majors elements concentrations including SiO <sub>2</sub> and (F <sup>-</sup> ) for reservoir type .....	76
<b>Figure IV.5</b> Simplified Ternary diagram Ca-5*Mg-10*Si for identifying main lithology involved in water mineralization.....	77
<b>Figure IV.6</b> Bivariate plots showing comparison between (a) Ca +Mg (alkaline earth) to Total cations, (b) Na+K (metal alkali) to Total cations, (c) Ca to Mg and (d) Na to K.....	78
<b>Figure IV.7</b> Bivariate plots of the different PCs (PC1xPC2) (a) and (b) for the variables respectively in shallow reservoir and deep reservoir and (c) for the samples according to EC (µS/cm), (F <sup>-</sup> ) (mg/L) and Investigation Zones showing spatial differentiation in groundwater mineralization.....	79
<b>Figure IV.8</b> Bivariate plots showing the relationship between (F <sup>-</sup> ), (pH) and (Na+K)/(Ca + Mg)....	82
<b>Figure IV.9</b> Bivariate plots showing the relationship between (a) Ca <sup>2+</sup> and Saturation Index of Calcite and (b) (F <sup>-</sup> ) and Saturation Index of fluotite.....	83
<b>Figure IV.10</b> Conceptual scheme of the main processes controlling the groundwater mineralization and occurrence of high fluoride content in the area .....	84
<b>Figure V.1</b> Variations spatiales de la minéralisation globale des eaux (EC), Cations Total et teneurs en fluorure et SiO <sub>2</sub> dans les eaux souterraines de la région - ZS1 (partie méridionale), ZS2 (partie nord-est) et ZS3 (partie nord-ouest) désignent les zones de suivi et leur description est précisée au §.3.1).....	96
<b>Figure V.2</b> Géologie de la zone d'étude et points de prélèvement des échantillons de roches.....	98
<b>Figure V.3</b> Diversité morphologique et texturale des affleurements dans les ZS .....	103
<b>Figure V.4</b> Microphotographies de lames minces en microscopie optique.....	105
<b>Figure V.5</b> Scans et spectres chimiques de minéraux fluorés en MEB sur échantillons de roches en ZS1.....	106
<b>Figure V.6</b> Variation des proportions des minéraux (% pds) identifiés en DRX suivant les Zones de Suivi .....	111
<b>Figure V.7</b> Teneurs en fluor (ppm) et en éléments majeurs (% pds) et sur roche totale par zone de suivi .....	112
<b>Figure V.8</b> Teneurs en fluor (ppm) suivant le type de roches échantillonnées .....	113
<b>Figure V.9</b> Variation des teneurs en fluor (%) dans les différents minéraux fluorés identifiés à la microsonde électronique.....	115
<b>Figure V.10</b> Matrice U et groupement des individus par (a) la méthode du SOM et (b) la méthode de la CAH.....	117
<b>Figure V.11</b> Matrice des composants issue du SOM indiquant les relations entre le fluor et les différents minéraux d'une part, les éléments majeurs d'autre part (seuls les éléments fluorés sont interprétés).....	118
<b>Figure V.12</b> Contribution (en %) de chacun des minéraux fluorés au fluor total de la roche .....	119
<b>Figure VI.1</b> Répartition des points de données et géologie simplifiée de la zone d'étude .....	126
<b>Figure VI.2</b> Corrélation entre données anciennes et nouvelles .....	128

<b>Figure VI.3</b> Histogrammes de répartition des teneurs en fluorures (a) données réelles et (b) données log-transformées.....	129
<b>Figure VI.4</b> Variogramme expérimental et modélisé sur les données log-transformées (a) azimut Nord-Sud et (b) azimut Est-Ouest.....	132
<b>Figure VI.5</b> Carte de répartition spatiale des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines. (a) carte de krigeage et (b) carte de variance de l'estimation de krigeage.....	133
<b>Figure VI.6</b> Variogramme d'indicatrices ajusté sur les données log-transformées (a) azimut Nord-Sud et (b) azimut Est-Ouest.....	135
<b>Figure VI.7</b> Carte des probabilités d'apparition des teneurs en fluorures supérieures à 1.5 mg/L dans les eaux souterraines (a) carte de krigeage d'indicatrices et (b) variances des erreurs de krigeage.....	136

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau II.1</b> Valeurs de l'ETR calculées à partir de la méthode de bilan de Thornthwaite).....	20
<b>Tableau II.2</b> Taux de desserte en eau potable en milieu rural au 31 décembre 2014 des différentes communes du département des Collines .....	36
<b>Tableau III.1</b> Effets de l'ingestion du fluor sur la santé humaine (D'après Dissanayake, 1991) .....	45
<b>Tableau III.2</b> Principaux minéraux fluorés dans les roches granitiques et leur teneur en fluor (Repris de Dissanayake, 1991) .....	48
Table IV.1 Descriptive statistics of the data from the groundwater chemical analyses .....	73
<b>Tableau V.1</b> Liste des échantillons de roche avec les coordonnées géographiques des sites de prélèvement et leur type .....	99
<b>Tableau V.2</b> Proportions minérales par DRX (% pds) et concentrations en éléments majeurs (% pds) et fluor (ppm) dans les roches .....	108
<b>Tableau V.3</b> Proportions minérales (% pds) estimées par comptage de points.....	110
<b>Tableau V.4</b> Synthèse statistique des teneurs en fluor (% pds) des minéraux fluorés (analyses par microsonde électronique) .....	114
<b>Tableau V.5</b> Données sur la quantification par la méthode de balance des masses: synthèse statistique sur les teneurs en fluor (ppm) des principaux minéraux fluorés .....	119

# Liste des sigles et Acronymes

---

<b>AEP</b>	Alimentation en Eau Potable
<b>AET</b>	Actual Evapotranspiration
<b>BI</b>	Balance Ionique
<b>CENATEL</b>	Centre National de Télédétection
<b>CAH</b>	Classification Ascendante Hiérarchique
<b>CFC</b>	Chloro-Fluoro-Carbone
<b>DGEau</b>	Direction Générale de l'Eau
<b>DNM</b>	Direction Nationale de la Météorologie
<b>DRX</b>	Diffraktion de Rayons X
<b>EAA</b>	L'Agence Intergouvernementale Panafricaine, Eau et Assainissement pour l'Afrique
<b>EC</b>	Electrical Conductivity
<b>Eto</b>	Evapotranspiration de référence
<b>ETP</b>	Evapotranspiration Potentielle
<b>ETR</b>	Evapotranspiration Réelle
<b>FAO</b>	Food and Agriculture Organization
<b>GIRE</b>	Gestion Intégrée des Ressources en Eau
<b>GPS</b>	Global Positionning Position
<b>IGN</b>	Institut Géographique National
<b>INSAE</b>	Institut National de la Statistique et de l'Analyse Economique
<b>IS</b>	Indice de Saturation
<b>Ks</b>	Constance de Solubilité
<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MEHU</b>	Ministère de l'Environnement et de l'Urbanisme
<b>MNT</b>	Modèle Numérique de Terrain
<b>NPK</b>	Azote (N), Phosphate (P) et Potassium (K) ( <i>Fertilisant essentiellement constitué de ces 3 éléments</i> )
<b>OMS</b>	Organisation Mondiale de la Santé
<b>ORSTOM</b>	Office de la Recherche scientifique et Technique d'Outre-Mer
<b>PAI</b>	Produit d'Activité Ionique
<b>PANGIRE</b>	Plan d'Action National de Gestion Intégrée des Ressources en Eau
<b>PCA</b>	Principal Component Analyses
<b>pH</b>	potentiel Hydrogène
<b>PNUD</b>	Programme des Nations Unies pour le Développement
<b>ppm</b>	Partie Par Millions
<b>S/BDI</b>	Service de la Base de Données Intégrées
<b>SOM</b>	Self organizing Map
<b>SONEB</b>	Société Nationale des Eaux du Bénin
<b>SUCOBE</b>	Sucrierie de Complant du Bénin
<b>T</b>	Transmissivité
<b>TAC</b>	Titre Alcalimétrique Complet
<b>TDS</b>	Total Dissolved Solids
<b>UAC</b>	Université d'Abomey-Calavi
<b>ULg</b>	Université de Liège
<b>UNESCO</b>	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
<b>UNICEF</b>	United Nations of International Children's Emergency Fund
<b>WBI</b>	Wallonie Bruxelles Internationale
<b>WHO</b>	World and Health Organization
<b>% pds</b>	% poids

# **Partie I. Cadre général de l'étude**

# Chapitre I. Introduction générale

---

## I.1. Contexte général de la recherche

Le Bénin dispose d'un important potentiel en ressources en eau renouvelable estimé en moyenne à 13 milliards de mètres cubes par an pour les eaux de surface et une recharge moyenne annuelle de 2 milliards de mètres cubes environ pour les eaux souterraines (*Azonsi et al., 2009*). Pour le moyen terme au moins, la disponibilité des ressources en eau, ne serait-ce qu'en quantité, ne devrait pas constituer un facteur limitant pour le développement socio-économique du pays. Il faut cependant relativiser cette abondance des ressources en eau car, sur l'ensemble du territoire national, elle est inégalement répartie, notamment en ce qui concerne les eaux souterraines. Les 80 % du territoire (partie centrale et nord du pays) sont constitués de socle cristallin et ne renferment que 20 % des réserves d'eau souterraine (*Direction de l'Hydraulique, 1999*).

Du point de vue des usages, environ 90 millions de mètres cubes d'eau sont actuellement prélevés sur les ressources en eaux souterraines disponibles, soit moins de 5 % du potentiel, tandis que les retenues d'eau de surface ne permettent de stocker qu'une trentaine de millions de mètres cubes, soit moins de 0,3 % des ressources en eaux superficielles drainées par le réseau hydrographique du pays (*Direction Générale de l'Eau, 2006*). Les usages les plus courants concernent l'approvisionnement en eau potable des populations (pour près de 80 % des prélèvements), l'agriculture et, dans une moindre mesure, l'industrie. Les ressources en eau souterraine sont les plus exploitées pour l'approvisionnement en eau potable car les conditions de leur exploitation sont techniquement favorables et financièrement moins coûteuses. Du coup, il s'observe une forte pression sur cette composante de la ressource en eau, pouvant affecter sa disponibilité en quantité comme en qualité à moyen et long terme.

Dans la perspective d'une meilleure gestion des ressources en eau, le Gouvernement du Bénin a élaboré un document de Politique Nationale de l'Eau, complété par un Plan d'Actions National de Gestion Intégrée des Ressources en Eau (*Direction Générale de l'Eau, 2011*). Ces documents ont, notamment, diagnostiqué de façon exhaustive les différentes faiblesses et contraintes qui caractérisent la gestion de l'eau au Bénin. Un des points saillants du diagnostic, concerne le déficit remarquable de gestion durable des ressources en eau de façon générale, du point de vue de leur qualité de façon particulière. Cette situation est liée à une faiblesse du cadre organisationnel de gestion, mais aussi et surtout à une insuffisance des données disponibles pour la connaissance des ressources en eau. Remédier à cette situation

suppose donc un renforcement des capacités organisationnelles et une amélioration des connaissances des ressources en eau, ce qui implique de relever certains défis sur le court terme. Il s'agit notamment de :

- mettre en place un mécanisme de suivi permanent des ressources en eau en quantité et en qualité, ainsi que des usages qui en sont faits, aussi bien dans l'espace et dans le temps;
- renforcer les capacités (humaines et matérielles) des acteurs impliqués dans la gestion du secteur;
- instaurer une gouvernance qui favorise la gestion durable des ressources en eau.

A cet effet, différents travaux de recherche ont été déjà consacrés aux ressources en eau du Bénin en général, à leur qualité en particulier. Concernant cette dernière, ces études ont mis en exergue différents problèmes de pollution, tels que les contaminations bactériennes, les pollutions fluorées et azotées, sans pour autant identifier de façon très précise l'origine et les mécanismes de ces pollutions. *Azonsi et al. (2009)* ont, par exemple, mis en évidence la présence de deux foyers de fortes concentrations (hors normes OMS) en fluorure et en nitrate dans les eaux souterraines des régions centrales et nord-est du Bénin. Cette situation met en péril l'approvisionnement en eau potable dans ces zones où la disponibilité en eau souterraine reste faible, du fait de la nature discontinue des aquifères de fracture (socle cristallin). En effet, la contamination des eaux par ces composés chimiques affecterait la santé des consommateurs : méthémoglobinémie et cancer gastrique dans le cas des nitrates, fluorose dentaire et osseuse dans le cas du fluor. A ces affections s'ajoutent les maladies hydriques liées aux contaminations bactériennes. Des cas avérés de certaines de ces affections suscitées comme la fluorose dentaire sont constatés, notamment dans la région centrale du pays (*Dovonon, 2011*), traduisant ainsi les conséquences sévères de la consommation de ces eaux contaminées sur la santé de la population. Dans d'autres régions du monde (Niger, Sénégal, Inde, Chine....), des cas très sévères des affections dues à la contamination fluorée de l'eau ont été également mis en évidence, allant de la fluorose dentaire à la fluorose squelettique invalidante (*Brunt et al., 2004; Fawell et al., 2006; Nagaraju et al., 2010*).

Dans le contexte des régions de socle comme la partie centrale du Bénin où la disponibilité de l'eau du point de vue quantitatif est déjà problématique, une défaillance qualitative de celle-ci devient catastrophique pour les populations. C'est pourquoi des efforts doivent être conjugués afin de prévenir ou juguler ces difficultés. Ces efforts passent par des investigations approfondies en vue de consolider les connaissances de la ressource dans ces diverses

composantes: quantité, qualité, protection, allocations, etc. Le projet de recherche, "Renforcement des capacités relatives à l'exploitation des ressources en eau souterraine au Bénin: Diagnostic de leur qualité et impact de leur contamination sur la santé ", financé par la Wallonie Bruxelles Internationale (WBI) à travers un accord bilatéral entre le Bénin et la Fédération Wallonie-Bruxelles, démarré depuis août 2011 et mis en œuvre par l'Université de Liège et les partenaires locaux (DGEau, UAC et EAA), se positionne comme l'un des moyens techniques et financiers qui contribuent à la mise en œuvre de la Politique Nationale de l'Eau et la réalisation des objectifs de gestion durable des ressources en eau. Les investigations du projet se concentrent particulièrement sur les aspects qualitatifs des ressources en eau souterraine de socle cristallin dans la partie centrale du Bénin, le département des Collines précisément.

Le présent travail de recherche s'inscrit dans le cadre de ce projet. L'une des questions auxquelles le travail a essayé de répondre est de savoir quelle est l'origine des fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines dans le département des Collines, les éléments comme le fluorure pouvant provenir de l'altération chimique des roches encaissantes (origine naturelle) mais également des intrants agricoles utilisés dans la zone pour la production cotonnière.

Le travail est fondamentalement consacré à la mise en évidence des facteurs à l'origine de la minéralisation et de la contamination des eaux souterraines par le fluorure dans la partie centrale du Bénin dont les aquifères sont constitués de socle cristallin fracturé d'âge précambrien. Les résultats de l'étude sont de nature à apporter une aide aux gouvernants dans la prise de décision en vue de garantir durablement l'eau en quantité et en qualité requises aux populations concernées.

## I.2. Objectifs de thèse

Cette thèse se fixe comme objectif global d'améliorer les connaissances hydrogéochimiques des aquifères de socle cristallin de la partie centrale du Bénin (département des Collines) en vue d'identifier les sources et les différents processus géochimiques à l'origine des fortes teneurs en fluorure enregistrées dans les eaux souterraines dans certains secteurs.

De façon spécifique, ce travail vise à:

- comprendre et décrire les processus hydrogéochimiques gouvernant la minéralisation globale des eaux souterraines dans la zone;

- identifier les sources possibles (anthropiques et ou naturelles/géogéniques) et les processus hydrogéochimiques à l'origine des teneurs élevées en fluorure dans les eaux souterraines;
- proposer un outil d'aide à la décision pour les gouvernants sous la forme, notamment, d'une carte de prédition des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines.

### **I.3. Approche méthodologique globale**

Le présent travail se base sur deux approches principales: une approche hydrogéochimique et une approche pétrographique, minéralogique et géochimique.

Dans ce chapitre, une brève description des deux approches méthodologiques est globalement faite, afin de donner aux lecteurs un aperçu général de chacune d'elle. Cette description sera reprise de façon détaillée plus loin, dans les chapitres respectifs exposant les résultats de leur mise en œuvre.

L'approche hydrogéochimique vise à comprendre les processus de minéralisation des eaux souterraines de la région d'étude, l'origine de leurs teneurs en éléments chimiques, ainsi que l'évolution spatiale et temporelle de ces teneurs, avec un focus sur celles en fluorure. Elle est basée sur un suivi hydrochimique périodique des eaux durant trois années (2012 à 2014) à travers 4 campagnes de terrain. Un réseau de 85 points de mesures répartis sur l'ensemble du département des Collines a été défini à partir des données sur les ouvrages de captage et sur la qualité des eaux souterraines fournies par le Service de Base de Données Intégrée (S/BDI) de la Direction Générale de l'eau (DGEau) du Bénin. Ces points de suivi comprennent aussi bien les ouvrages captant la nappe profonde fracturée et exploitée au moyen de forages équipés de pompes à motricité humaine, que les puits ouverts à grand diamètre captant la nappe superficielle des altérites, des sources d'eau émergeant au pied de collines et des eaux de surface.

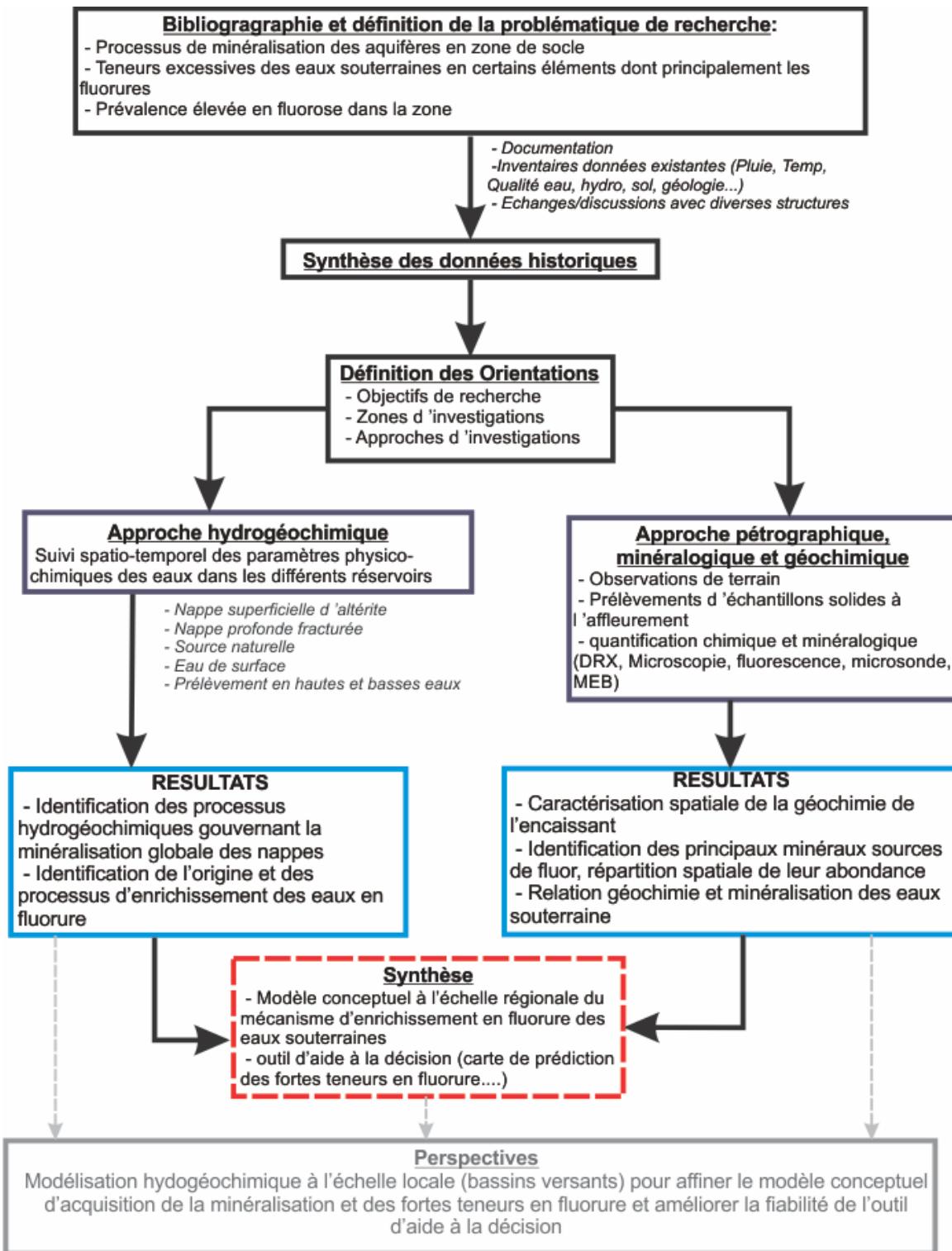
Les prélèvements d'eau sont intervenus dans les périodes de hautes et de basses eaux.

Toutes les données collectées ont été explorées à l'aide d'outils graphiques d'interprétation hydrochimique comme les diagrammes binaires et ternaires, ainsi qu'avec les outils statistiques d'analyses multivariées.

L'approche pétrographique, minéralogique et géochimique vient compléter la précédente approche afin de comprendre le rôle de la géologie, donc de la composition des différentes formations géologiques dans l'acquisition des charges minérales des eaux souterraines. Elle

est principalement basée sur les observations de terrain et sur la caractérisation géochimique et minéralogique des échantillons de roches prélevés sur les affleurements susceptibles de constituer l'encaissant. Différentes méthodes de traitement de données géochimiques ont permis d'étudier les échantillons prélevés et d'interpréter les résultats qui découlent de leurs analyses.

L'approche méthodologique globale de l'étude est présentée par l'organigramme synthétique de la **Figure I.1**



**Figure I.1** Schéma organisationnel des travaux

#### I.4. Architecture de la thèse

La présente thèse est organisée en deux principales parties.

La première partie est consacrée au cadre général et comporte 3 chapitres:

- le chapitre introductif donne un aperçu général sur la problématique de la recherche;
- le deuxième chapitre aborde la description du cadre physique du milieu sur la base des informations existantes dans la littérature mais aussi à partir du traitement et de l'analyse des données historiques collectées (climat, géographie, géologie, hydrogéologie, hydrochimie);
- le troisième chapitre présente un état de l'art sur le fluorure dans les eaux souterraines.

La deuxième partie présente les nouveaux résultats d'investigations issus principalement du traitement et de l'interprétation des nouvelles données acquises au cours des travaux. Elle comprend trois chapitres:

- le quatrième chapitre est consacré aux investigations hydrogéochimiques et à l'étude de l'origine du fluor dans les eaux souterraines. Il est rédigé sous forme d'article, soumis à la revue *Environmental Earth Sciences* et en cours d'évaluation.
- le cinquième chapitre, également de type article (en préparation pour *Journal of African Earth Sciences*), se rapporte à la présentation des résultats d'investigations pétrographiques, minéralogiques et géochimiques. Il apporte un appui substantiel à l'identification des différents minéraux et des sources de fluor dans le milieu;
- Le sixième chapitre fait une modélisation géostatistique des données hydrochimiques (teneurs en fluorure) et propose des supports cartographiques de la répartition spatiale puis des probabilités d'occurrences des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines de la région.

Une partie conclusion fera la synthèse des principaux résultats de la thèse ainsi que les recommandations et les perspectives.

## Références bibliographiques au chapitre I

- Azonsi, F. et Maliki, R. (2009).** Situation de la gestion des eaux souterraines au Bénin. *Communication orale sur la gestion des eaux souterraines transfrontalières du Bassin de la Volta (Accra les 15 et 16 avril 2009)*. 39 Diapositives.
- Barbé (Le), L., Alé, G., Millet, B., Texier, H., Borel, Y. et René, G. (1993).** Les Ressources en Eaux Superficiels de la République du Bénin. *ORSTOM et Direction de l'Hydraulique du Bénin*. **543pp**
- Boukari, M. (1998).** Fonctionnement du système aquifère exploité pour l'approvisionnement en eau de la ville de Cotonou sur le littoral Béninois. Impact du développement urbain sur la qualité des ressources. *Thèse de Doctorat d'Etat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar*. **345p**
- Boukari, M. (2007).** Hydrogéologie de la République du Bénin (Afrique de l'Ouest). *Africa Geoscience Review* **14**(3). 303-328
- Brunt, R., Vasak, L. et Griffioen, J. (2004).** Fluoride in groundwater: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale. *International Groundwater Resources Assessment Centre, UNESCO. Report nr. SP 2004-2*. 20p
- Direction de l'Hydraulique (1999).** Vision Nationale de l'eau à l'an 2025. . *Ministère de l'Energie et de L'Eau. Rép. du Bénin*. **37p**.
- Direction Générale de l'Eau (2006).** Etude des systèmes de gestion / utilisation de l'eau et définition des actions prioritaires de valorisation locale des ressources eau dans une approche GIRE au Bénin - Volume 1 - Etat des lieux de la gestion des ressources en eau du Bénin. . *Ministère de l'Energie et de L'Eau. Rép. du Bénin*. **121p**.
- Direction Générale de l'Eau (2011).** Plan d'Action National de Gestion des Ressources en Eau (PANGIRE). . *Ministère de L'Energie et de l'Eau. Rép. du Bénin. Volume 1 & 2*. **250p**.
- Dovonon, F. C. L. (2011).** Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoume (Bénin) : Impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorures et essais de traitement à l'os calciné de bovins. *Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi*. **200p**
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, E., Dahi, E., Fewtrell, L. et Magara, Y. (2006).** Fluoride in Drinking-water (World Health Organization (WHO)). *Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H0QS, UK. IWA Publishing*. **144p**.
- INSAE (2013).** Résultats provisoires du 4ème Recensement Général de la Population et de l'Habitat (RGPH4). *Ministère du Développement, de l'Analyse Economique et de la Prospective(République du Bénin)*. 8p
- Judex, M., Röhrg, J., Schulz, O. et Thamm, H.-P. (2009).** IMPETUS Atlas du Bénin. Résultats de recherche 2000 – 2007. *Département de Géographie, Université de Bonn*. **144pp**
- Nagaraju, A., Sarma, M., Aitkenhead-Peterso, J. et Sunil, K. (2010).** Fluoride incidence in groundwater: a case study from Talupula, Andhra Pradesh, India. *Environ Monit Assess* **172**. 427-443
- Schlüter, T. (2006).** Geological Atlas of Africa. *UNESCO Nairobi Office*. **9p**



## Chapitre II. Contexte physique général

---

### II.1. Cadre physique général du Bénin

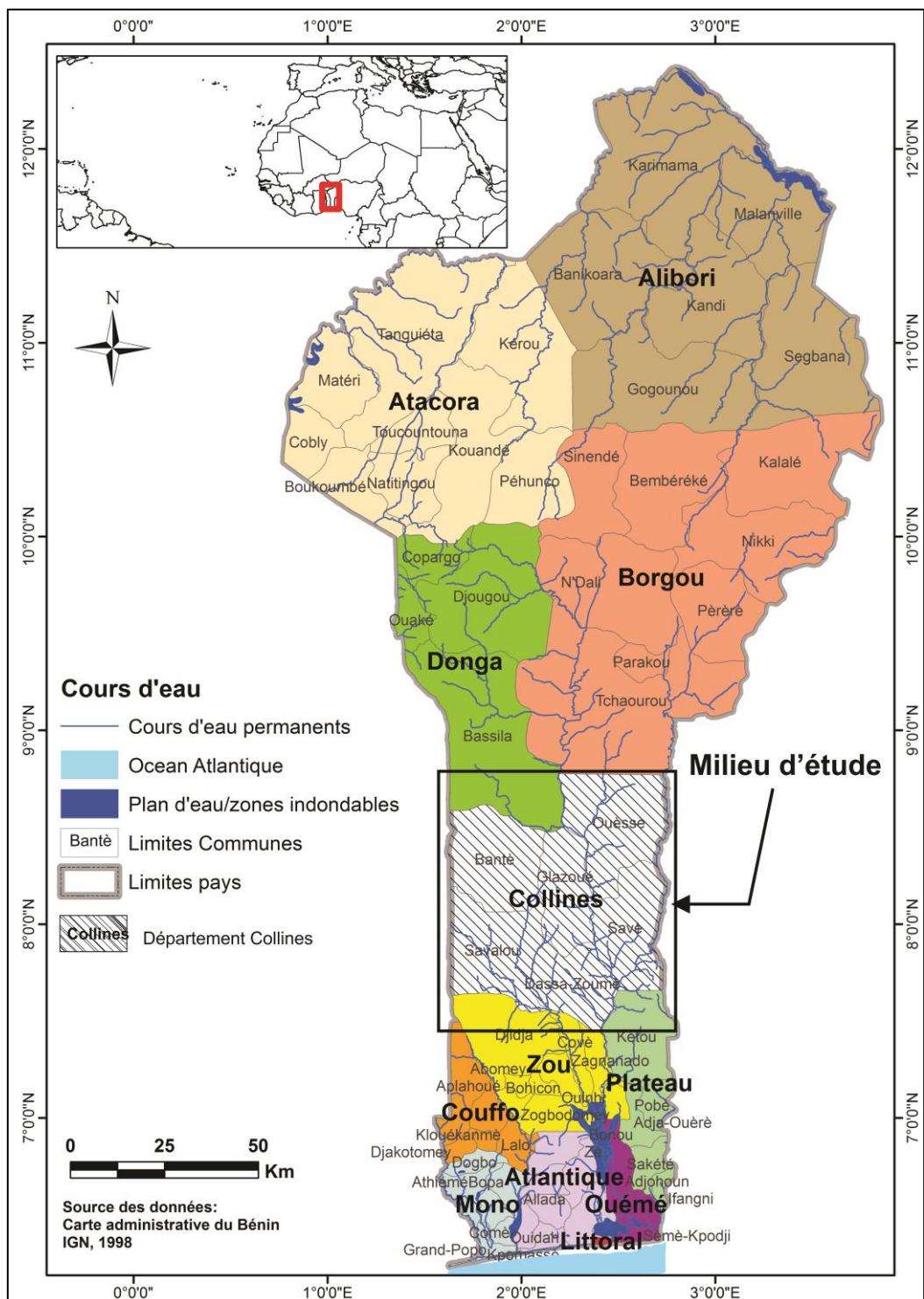
Le Bénin (ex-Dahomey) est situé à l'Ouest du continent africain, sur le golfe de Guinée, entre les parallèles 6°15' et 12°22' Nord et les méridiens 0°45' et 4°00' Est (**Figure II.1**). Il est limité par le Nigeria à l'Est, le Togo à l'Ouest, le Niger au Nord-Est, le Burkina-Faso au Nord-Ouest et l'Océan Atlantique au Sud. Le pays présente une forme allongée du Sud au Nord (environ 700 km entre la côte Atlantique et le fleuve Niger) avec une moitié nord plus évasée que la moitié sud. Sa façade sur l'Océan Atlantique (frontière maritime) s'étend sur 122 km d'Est en Ouest. Sa plus grande extension d'Est en Ouest est de 325 Km. Le Bénin couvre une superficie de 112.622 km<sup>2</sup> pour une population d'environ dix (10) millions d'habitants en 2012 (*Insae, 2013*). Il est divisé en douze départements administratifs : le Plateau, l'Ouémé, le Littoral, l'Atlantique, le Mono, le Couffo, le Zou, les Collines, le Borgou, l'Alibori, l'Atacora et la Donga. L'ensemble de ces douze départements totalise 77 communes.

Le climat est de type tropical subhumide sur une grande partie du territoire sauf une toute petite portion de l'extrême Nord-Ouest qui est sous influence d'un climat de transition aride sahelien. La pluviométrie annuelle varie entre 900 et 1400 mm (*Judex et al., 2009*).

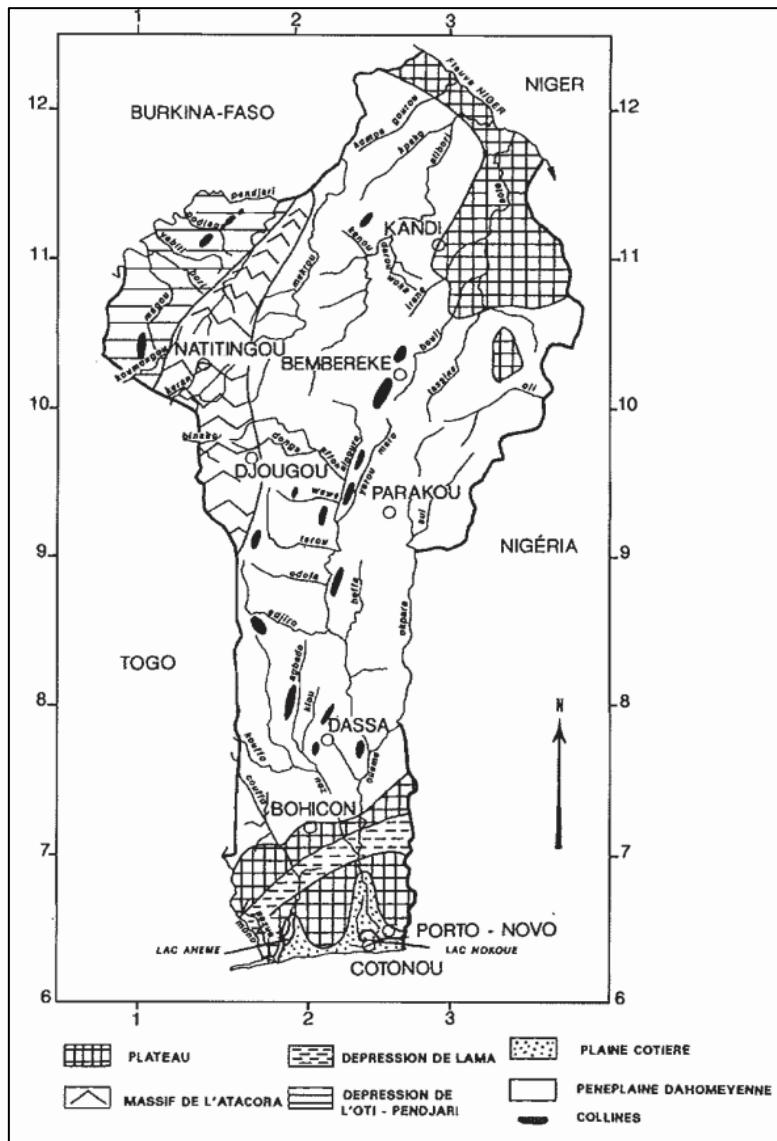
Du point de vue géomorphologique, le Bénin appartient à la chaîne des Dahomeynidés pénéplanée constituée de roches d'âge précambrien. Ces roches se retrouvent en discordance majeure avec des formations sédimentaires plus ou moins récentes. Du Sud vers le Nord, on peut distinguer successivement cinq unités (**Figure II.2**) (*Barbé (Le) et al., 1993*):

- au Sud, une zone côtière essentiellement sablonneuse large de 2 à 5 km, de faible altitude et limitée par les lagunes en voie de comblement (plaine côtière);
- une zone de plateau argileux dont les sommets sont inférieurs à 400 m d'altitude, limitée au Nord par les contreforts rocheux de Savalou et de Dassa-Zoumè, coupé d'une dépression marécageuse (dépression de la Lama) qui s'étend d'Ouest en Est;
- un plateau silico-argileux, où s'étend une forêt clairsemée, située entre les plissements de Savalou et les collines de l'Atacora;
- le massif de l'Atacora au Nord-Ouest, d'où partent les principaux cours d'eau du pays, et dont les altitudes sont comprises entre 400 et 750 m;
- les plaines du Niger à l'extrême nord constituées de terres très fertiles.

Trois principaux bassins fluviaux se sont développés sur ce paysage: ceux de la Pendjari et du Niger au Nord, celui de l'Ouémé au Sud, auxquels s'ajoutent deux autres bassins d'importance moindre, ceux du Couffo et du Mono (**Barbé (Le) et al., 1993; Boukari, 1998**).



**Figure II.1** Présentation générale du Bénin - Situation, découpage administratif et hydrographie



**Figure II.2** Unités géomorphologiques du Bénin

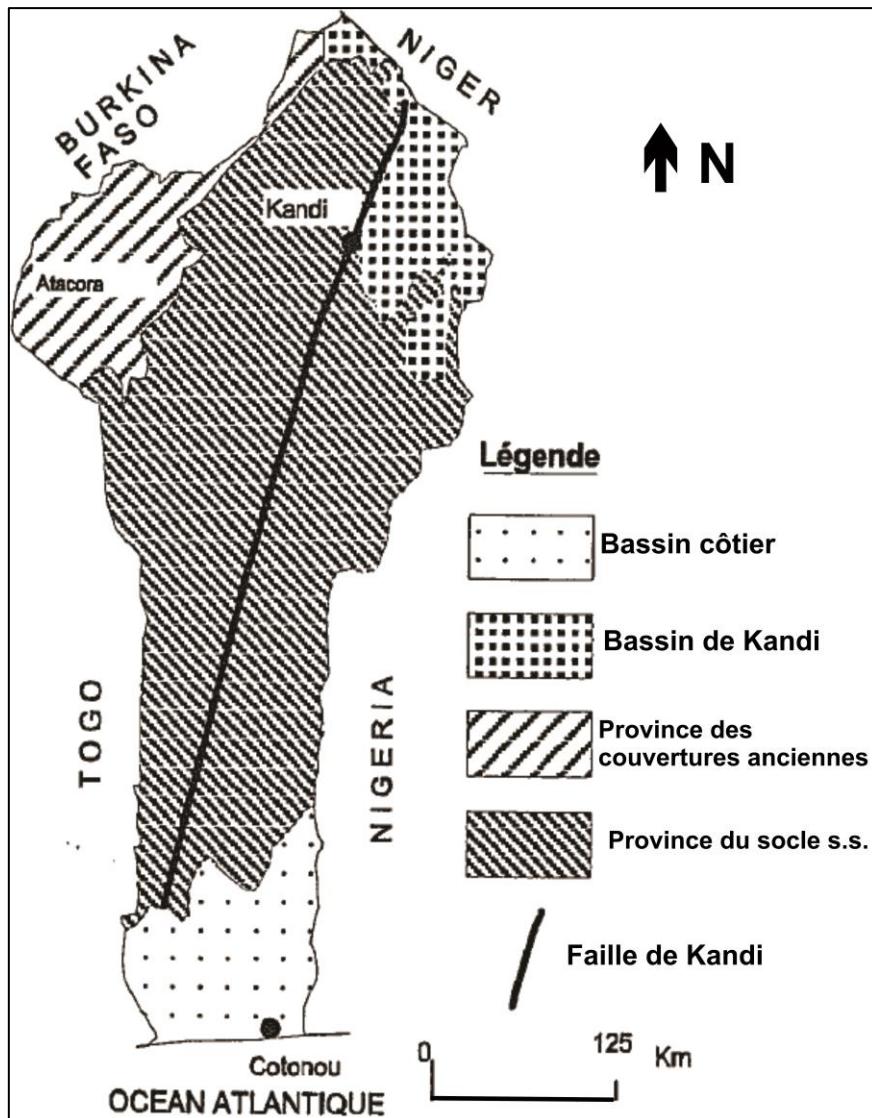
(D'après Le Barbé et al. 1993)

Les principaux domaines géologiques du Bénin sont le socle cristallin précambrien des formations dites des Dahomeides (couvrant 2/3 environ de la superficie du territoire) et les trois bassins sédimentaires dont deux sont localisés au Nord du pays (bassin de Kandi au Nord-Est et bassin de la Volta au Nord-Ouest) et un au Sud (bassin sédimentaire côtier) (Judex et al., 2009). Ils sont respectivement d'âge méso-cénozoïque, paléo-mésozoïque et protérozoïque supérieur-cambrien (Barbé (Le) et al., 1993; Schlüter, 2006).

Selon les différents domaines géologiques, Boukari (2007) distingue quatre provinces hydrogéologiques (Figure II.3). Il s'agit de:

- une vaste province centrale à aquifères discontinus et, à dominante migmatito-gneissique et granitique, correspondant à l'unité structurale de la plaine du Bénin (province du socle s.s) ;
- une province Nord-Ouest à aquifères également discontinus, à dominante quartzito-grèseuse et schisto-silteuse, correspondant à l'ensemble des unités tectono-structurales plissées de l'Atacora et de son avant-pays tabulaire (Province des couvertures anciennes) ;
- une province Nord-Est à aquifères continus en général, correspondant au bassin sédimentaire de Kandi, à dominante gréso-conglomératique ;
- une province Sud enfin, à aquifères véritablement continus correspondant au bassin sédimentaire côtier, à dominante argilo-sableuse, voire gréso-conglomératique à calcaréo-marneuse.

Les deux premières provinces sont à porosité essentiellement de fissure (aquifères discontinus) alors que les deux autres sont à porosité essentiellement d'interstices (aquifères continus).



**Figure II.3** Provinces hydrogéologiques du Bénin

(Modifié d'après Boukari, 2007)

## II.2. Contexte physique de la zone d'étude: département des Collines

### II.2.1. Localisation et découpage administratif

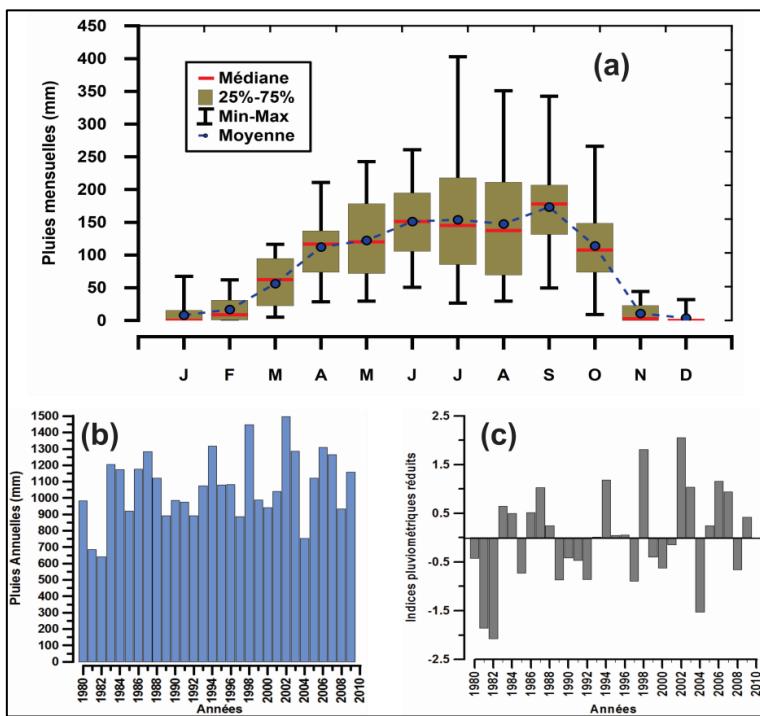
Le département des Collines est situé au Centre du Bénin (entre les latitudes 7°27' et 8°46'N et les longitudes 1°39' et 2°44'E) avec une superficie de 13 931 km<sup>2</sup>. Il est issu du nouveau découpage du Bénin en douze (12) départements, en lieu et place des six (6) précédemment existants. Il comprend 6 communes désignées par leurs chefs-lieux qui sont respectivement Bantè, Dassa-Zoumé, Glazoué, Ouessè, Savalou et Savè. La ville de Dassa-Zoumé a été récemment érigée en Chef-lieu du département. Les communes sont toutes jalonnées de collines, d'où le nom symbolique de « département des Collines » donné au département. On y dénombre au total 297 villages et quartiers de ville répartis dans 60 arrondissements. Il est limité au Sud par les départements du Zou et du plateau, au Nord-Ouest par le département de la Donga, au Nord-Est par le département du Borgou, à l'Est par la République Fédérale du Nigeria et à l'Ouest par la République du Togo (*Insae, 2004*). La **Figure II.1** (cf. § II.1) montre la position géographique du département ainsi que celles de ses principales villes.

### II.2.2. Régime climatique

Le climat de la région des Collines est de type soudano-guinéen de transition caractérisé par un régime pluviométrique unimodal: une saison pluvieuse de mai à septembre et une saison sèche durant les autres mois de l'année. A partir des données climatiques de la station synoptique de Savè (fournies par la Direction Nationale de la Météorologie (DNM) du Bénin), la moyenne pluviométrique annuelle calculée sur les trois dernières décennies (1981-2010) est d'environ 1100 mm. Les graphiques de la **Figure II.4** présentent respectivement les moyennes mensuelles et les variations inter-annuelles de pluies sur la même période. La **Figure II.4a** montre que les mois les plus pluvieux de l'année sont ceux de juin, juillet, août et septembre. Ces quatre mois totalisent près de 60% de la pluviométrie annuelle. Quant à la variabilité interannuelle des précipitations (**Figure II.4b et c**), elle révèle des variations significatives. Il existe presque autant d'années excédentaires que déficitaires tel que le montrent les variations des indices pluviométriques réduits (IPR<sup>a</sup>) de la **Figure II.4c**. En rappel, l'IPR correspond à la valeur centrée réduite des cumuls pluviométriques annuels sur la période de référence considérée (1981-2010).

---

<sup>a</sup>  $IPR = \frac{P_i - \bar{P}}{\sigma}$  avec  $P_i$  et  $\bar{P}$  respectivement pluie de l'année  $i$  et pluie moyenne;  $\sigma$  écart-type.



**Figure II.4** Régime des précipitations à la station synoptique de Savè de 1981 à 2010

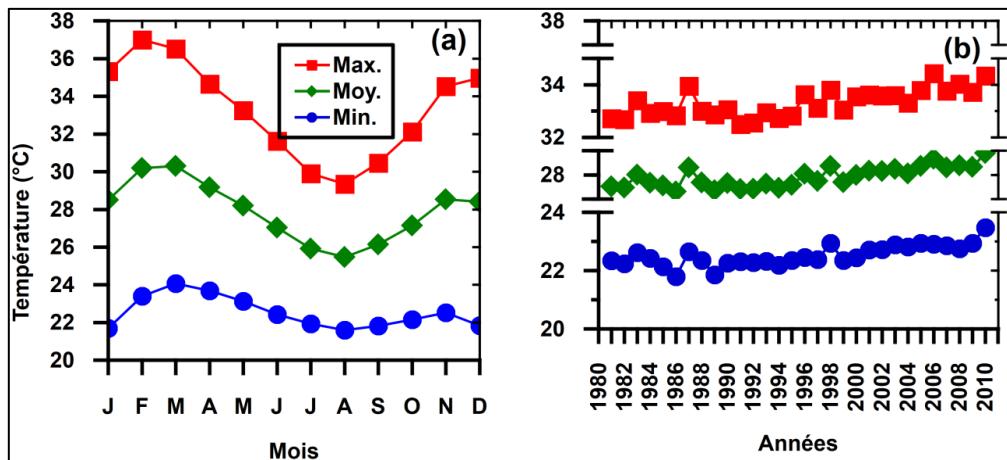
(a) Précipitations mensuelles; (b) variations interannuelles des moyennes de hauteurs de pluies et (c) Anomalies pluviométriques standardisées

**Sources des données:** Direction Nationale de la Météorologie (1981-2010)

La température moyenne mensuelle<sup>a</sup> présente des fluctuations sensiblement faibles au cours de l'année. Dans la période de référence (1981 à 2010), elle varie entre 25°C et 30°C (Données DNM). Les températures les plus basses sont observées en décembre et janvier (harmattan, vent chaud et sec) et entre juillet et août (saison pluvieuse) alors que les plus hautes températures sont enregistrées entre février et avril puis entre octobre et novembre (**Figure II.5a**). La montée des températures observée en début d'année calendaire est la conséquence de l'augmentation du rayonnement solaire dont l'action va être contrecarrée par l'arrivée des pluies à partir du mois de juin, ce qui se traduit par la baisse des températures durant l'hivernage (saison des pluies), avec un minimum qui se situe au mois d'août. La fin de l'hivernage au mois d'octobre va entraîner de nouveau une augmentation de la température qui va être contrariée par la suite par la baisse du rayonnement solaire qui s'amorce dès la mi-juin (**Barbé (Le) et al., 1993**).

<sup>a</sup> Moyenne mensuelle des températures journalières sur la période de référence.

Du point de vue de la variation interannuelle (**Figure II.5b**), on note que la température à la station de Savè connaît une hausse (d'environ 1°C) au cours des trente dernières années. Certaines des conséquences de cette hausse pourraient être l'exacerbation de l'altération chimique et l'accroissement des phénomènes évapo-transpiratoires qui induirait une concentration des charges minérales des eaux. La demande en eau de consommation serait devenue également plus importante.

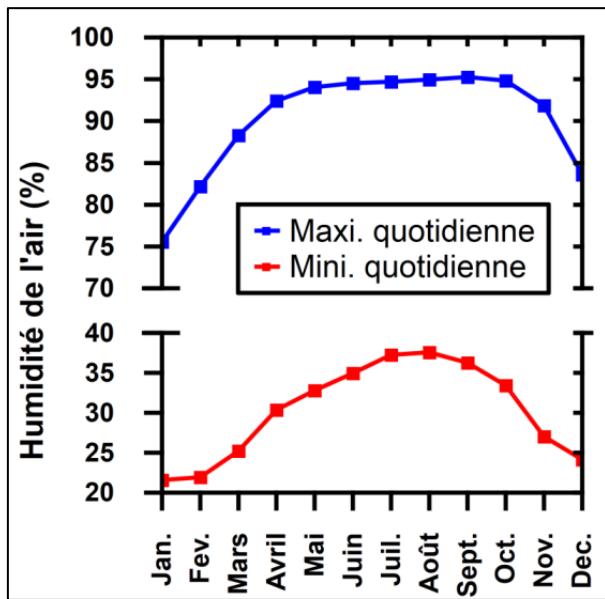


**Figure II.5** Evolution des températures

(a) moyennes des Minima et maxima mensuelles et leur moyenne et (b) variations interannuelles des températures (moyennes annuelles) à Savè (1981-2010)

**Sources des données:** Direction Nationale de la Météorologie (1981-2010)

Les taux d'humidité de l'air, calculés pour la période de référence (1980-2010) varient entre 20 et 90 % (**Figure II.6**). Les plus fortes valeurs sont enregistrées pendant la période hivernale (mai à septembre) tandis que les plus faibles le sont au cours des mois durant lesquels souffle l'harmattan (novembre à février).



**Figure II.6** Moyennes mensuelles des minima et maxima de l'humidité relative à Savè (1981 à 2010)

**Sources des données:** Direction Nationale de la Météorologie (1981-2010)

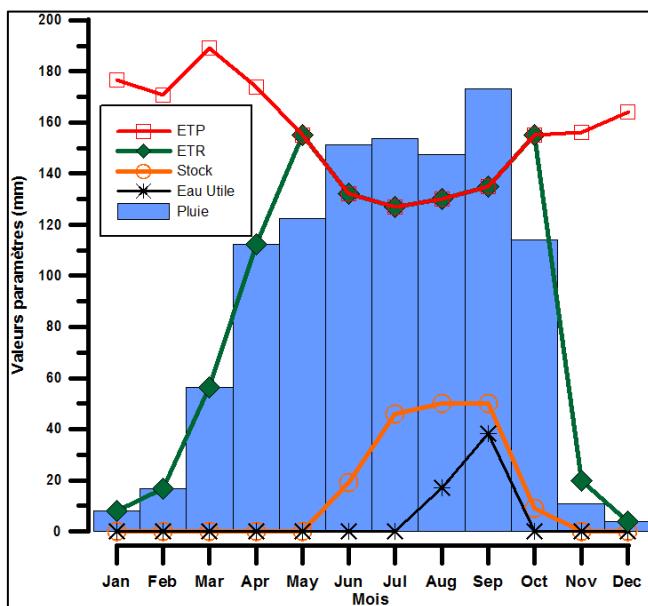
L'évapotranspiration constitue l'un des éléments importants du cycle hydrologique et peut atteindre 70 à 80 % de la pluviométrie dans la région (*El-Fahem, 2008*). Les valeurs mensuelles de l'évapotranspiration potentielle (ETP) ont été calculées par la Méthode de Penman Montheith à l'aide du Logiciel  $ET_0$  Calculator, version 3.2 (2012) de la FAO. L'évapotranspiration réelle (ETR) mensuelle a été par la suite déduite à l'aide de la méthode du bilan de Thornthwaite, en considérant un stock maximal<sup>a</sup> de 50 mm (*Afouda, 2007*) et en supposant un remplissage et une vidange linéaire du réservoir. Le cumul annuel de l'ETR ainsi estimé est de 1051 mm. Le **Tableau II.1** et la **Figure II.7** présentent les variations des moyennes mensuelles de ces paramètres sur la période de référence.

<sup>a</sup> Stock supposé maximal en Août

**Tableau II.1** Valeurs de l'ETR calculées à partir de la méthode de bilan de Thorntwaite)

Mois	Pluie	ETP	Stock	ETR	Eau Utile
janvier	8.08	176.7	0	8.08	0
février	16.67	170.8	0	16.67	0
mars	56.41	189.1	0	56.41	0
avril	112.47	174	0	112.47	0
mai	122.40	155	0.00	155.00	0
juin	151.31	132	19.31	132	0
juillet	153.84	127.1	46.05	127.1	0
août	147.36	130.2	50*	130.2	17.16
septembre	173.20	135	50	135	38.20
octobre	114.01	155	9.01	155	0
novembre	10.94	156	0	19.95	0
décembre	3.67	164.3	0	3.67	0

**Sources des données:** Direction Nationale de la Météorologie (1981-2010)



**Figure II.7** Evolution des valeurs mensuelles de pluie, ETP, ETR, stock et eau utile sur la période 1981-2010

**Sources des données:** Direction Nationale de la Météorologie (1981-2010)

### II.2.3. Géomorphologie et hydrographie

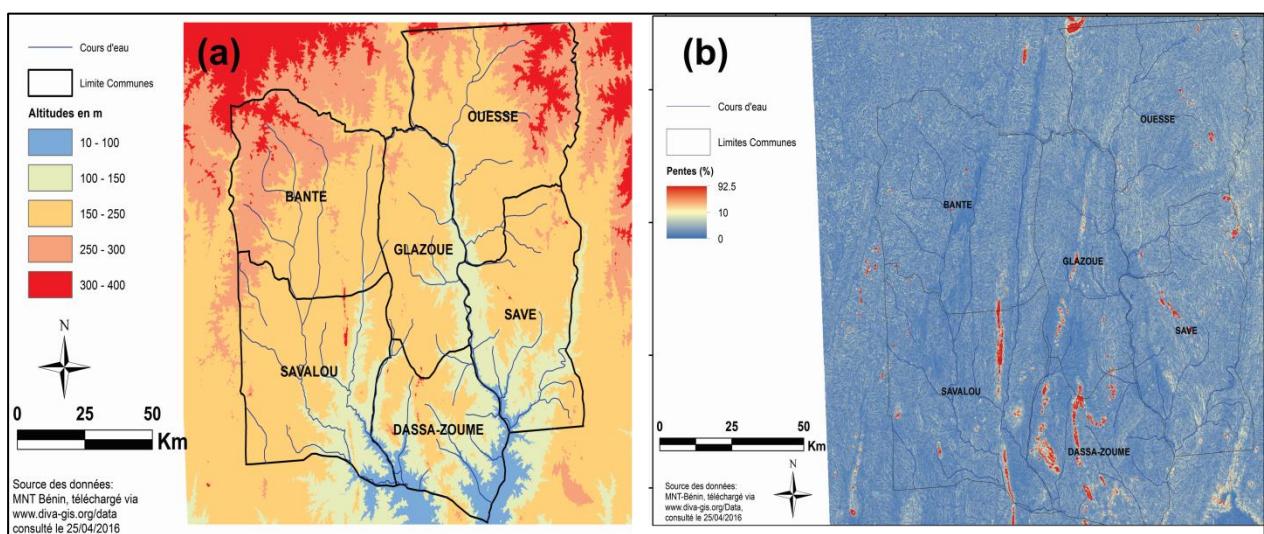
Le département des Collines fait partie intégrante du domaine de la chaîne Panafricaine des Dahomeynidés. Ce domaine relativement plat, est malgré tout marqué par une série d'inselbergs et de collines isolées correspondant à l'affleurement des roches les plus dures réfractaires à l'altération des formations géologiques de cette pénéplaine dahoméenne (**Barbé (Le) et al., 1993**).

Les altitudes du sol par rapport au niveau de la mer se situent sur la grande partie du territoire départemental des Collines entre 100 et 300 m, sauf au sommet des affleurements où elles

atteignent exceptionnellement les 400 m (**Figure II.8a**). Les pentes varient en général entre 1 et 5 %, mais sont exceptionnellement très prononcées (50 à 80 %) aux flancs des affleurements (Dassa, Savalou et Savè) (**Figure II.8b**).

En ce qui concerne le réseau hydrographique, toutes les communes de la région reçoivent sur la majeure partie de leur territoire les eaux du bassin de l'Ouémé et dans une moindre mesure celles du bassin du Mono (communes de Bantè et de Savalou pour environ 5300 km<sup>2</sup>). Ces deux cours d'eau sont d'ailleurs les plus importants du Bénin. Les principaux affluents et sous-affluents de ces deux cours d'eau sont l'Okpara, le Zou et l'Agbado (affluent du zou), affluents dont sont tributaires de nombreux ruisseaux locaux. Les cours d'eau principaux sont pour la plupart permanents, quoique leur débit baisse considérablement en saison sèche contrairement aux cours d'eau locaux qui ont un régime intermittent. Les cours d'eau permanents ont un régime tropical, avec une seule période de crue d'août à octobre. Les ruisseaux locaux intermittents tarissent durant la saison sèche.

Quelques petites retenues d'eau, pour la plupart à but agropastoral, ont été construites sur ces cours d'eau. La plus importante est celle de la Sucrerie de Complant du Bénin (SUCOBE)<sup>a</sup> qui est conjointement exploitée pour l'irrigation de la plantation de canne à sucre de cette société et l'approvisionnement en eau potable de la ville de Savè.



**Figure II.8** Altimétrie du département des collines avec les principaux cours d'eau

(a) carte des altitudes et (b) carte des pentes (%)

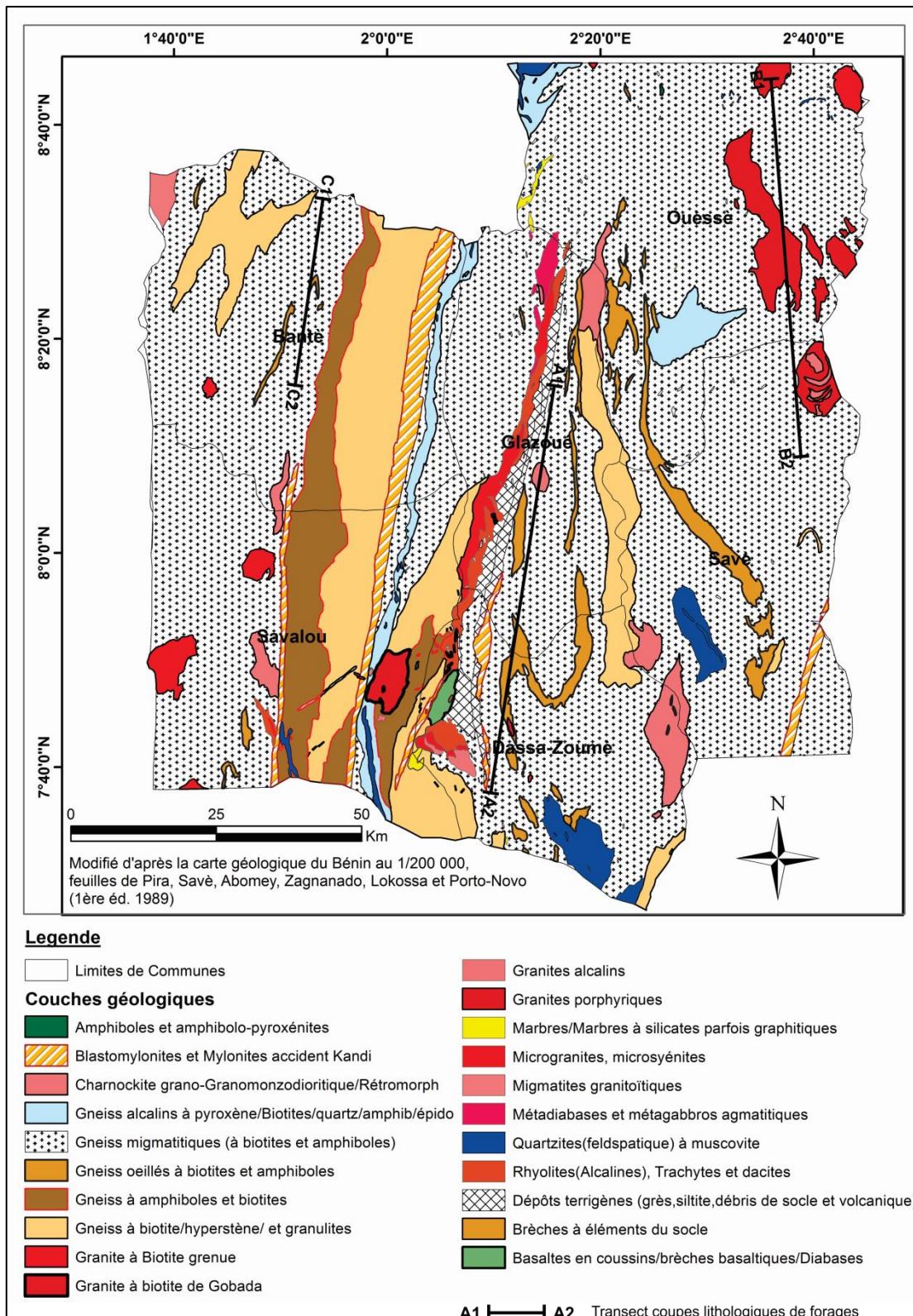
**source des données:** modèle numérique de terrain (MNT) du Bénin téléchargé via le site <http://www.diva-gis.org/datadown>, consulté le 25/04/2016

<sup>a</sup> Anciennement Société Sucrerie de Savè (SSS)

#### II.2.4. Géologie

De par leur mise en place et leur histoire géologique, les formations géologiques jouent un rôle essentiel dans la formation des aquifères (*Aboubakar, 2012*). La zone d'étude appartient en effet à l'unité structurale de la plaine du Bénin et présente une grande complexité de formations géologiques tant à l'échelle régionale que locale. Plusieurs phases de déformations, de métamorphisme et de magmatisme ont affecté ces différentes formations géologiques (*Boukari, 1982*). Les différentes unités géologiques du département sont synthétisées sur la carte de la figure ci-dessous (**Figure II.9**).

Dans sa partie méridionale (au Sud de la latitude 8°), affleurent des formations migmatitiques et gneissiques intrudées par des plutons granitiques en massifs circonscrits et une série volcano-sédimentaire (*Breda, 1989 in Adissin, 2012*). Les affleurements de ce secteur présentent une direction générale Nord-Sud (*Dubroeucq, 1967*). Au Nord du secteur sus-indiqué et dans la partie Est, on observe, par endroits, des plutons de granite porphyroïde à biotite se présentant sous forme de massifs plissotés mis en place dans l'encaissant gneissique à migmatitique alors qu'à l'Ouest, les migmatites et les gneiss (anatexites du groupe de Pira) dominent.



**Figure II.9** Carte géologique du département des Collines

Les gneiss et les migmatites présentent une lithologie assez variée. On y retrouve: (i) des gneiss à biotite et hyperstène qui renferment des niveaux de granulite à deux pyroxènes ; (ii) des gneiss à biotite et grenat ; (iii) des gneiss alcalins à pyroxènes, parfois à amphibole et

épidote, des gneiss à grenat, des gneiss alcalins à biotite qui renferment assez fréquemment en leur sein des filons de quartz et de granite à grains fins et moyens parfois plissotés, de quartzites et des marbres ; (iv) des gneiss à amphiboles massifs et des gneiss rubanés à amphibole et biotite renfermant des enclaves d'amphibolite et de pyroxénites, ainsi que des charnockites de dimensions variables (*Breda, 1989 in Adissin, 2012*).

Les plutons granitiques présentent des granulométries et minéralogies variées, porphyroïdes ou à grain fin et parfois très déformés. Les plutons les plus importants sont (i) le pluton de Dassa-Zoumé, le plus étendu, à grain porphyroïde et (ii) les massifs de Tré, Fita, Gobada et Tchetti, d'étendue plus faible. Le granite de Fita se distingue de tous les autres granites par sa tendance alcaline (*Bigioggero et al., 1988*).

Le bassin volcano-sédimentaire de Idaho-Mahou s'est mis en place dans le socle entre les gneiss et les plutons granitiques sur une longueur d'environ 100 km et une largeur variable pouvant atteindre 10 km au sud du bassin (*Adissin Glodji, 2012*). La lithologie du bassin est constituée de (i) dépôts détritiques (conglomérats polygéniques, grès, siltites et argilites) ; (ii) formations volcaniques et subvolcaniques mafiques affleurant dans la partie méridionale du bassin ; (iii) volcanites felsitiques (rhyolites, rhyolites alcalines, trachytes, dacites, microgranites et microsyénites) Du point de vue géochronologie, *Pougnet (1957)* et *Boussari (1975)* soulignent que les différentes formations sont de nature et d'âge différents. Ils leur ont établi l'ordre suivant (du plus vieux au plus récent):

- gneiss-migmatite ;
- granites porphyroïdes ;
- granites à grains fins.

## II.2.5. Hydrogéologie

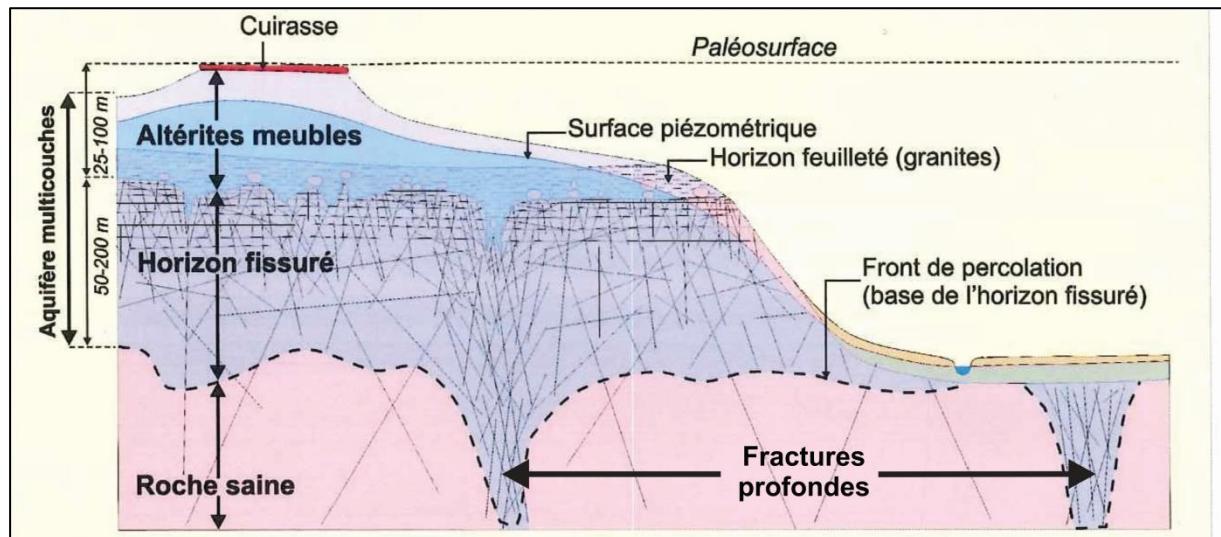
Les caractéristiques des aquifères de la zone d'étude, notamment dans sa partie méridionale (Dassa-Zoumé et environs) ont été amplement décrites par *Boukari (1982)* et *Boukari (2007)*. D'autres travaux (*Kamagaté, 2006; Kamagaté et al., 2007; El-Fahem, 2008; Kamagaté et al., 2008*) se sont également intéressés à l'étude hydrogéologique des aquifères de socle du Bénin notamment dans la haute vallée de l'Ouémé. Tous ces travaux s'accordent sur l'existence de deux principaux réservoirs superposés et en contact permanent:

- un réservoir d'altérites superficiel constitué du produit d'altération semi-perméable de la roche saine sous-jacente, caractérisé par une bonne fonction capacitive et dont la nappe est alimentée à partir de la surface par la recharge pluviométrique ;
- un réservoir sous-jacent de fissures et fractures permettant le drainage du recouvrement meuble supérieur à porosité d'interstice.

Ces deux réservoirs communiquent largement entre eux et l'on considère que l'eau souterraine qu'ils renferment forme un système aquifère unique (**Boukari, 1982**).

**Faillat (1986)** et **Faillat et al., (1993)** indiquent que dans certains cas, des aquifères monocouches d'altérites ou de fissures et fractures peuvent exister de façon isolée.

**La Figure II.10** présente le schéma conceptuel général des systèmes aquifères en zone de socle.



**Figure II.10** Schéma conceptuel de la structure et de la constitution des aquifères dans le domaine de socle cristallin (*Modifié de Lachassagne et Wyrs, 2004*)

## II.2.6. Aquifères superficiels d'altérites

Les aquifères d'altérites, constitués par la frange superficielle altérée de la roche mère sont à porosité d'interstice. Dans le département des Collines, l'analyse des données techniques des forages de la BDI, DGEau, montre que les constituants lithologiques de ces horizons altérés sont de nature surtout argileuse, argilo-sableuse, sableuse, sablo-argileuse latéritique graveleuse ou cuirassée avec également des roches mères originelles altérées telles les granites et gneiss altérés. **Boukari (1982)** et **El-Fahem (2008)** ont mis en évidence l'extrême faiblesse de l'épaisseur de ces altérites, celle-ci variant d'une zone à une autre. Une bonne

partie (60%) des puits traditionnels et modernes captant ces aquifères ont une profondeur inférieure à 10 m (Données issues de la BDI-DGEau). Les épaisseurs d'altérites sont généralement comprises entre 5 et 20 mètres et atteignent rarement 30 mètres au Bénin (*Boukari, 1982*). Les épaisseurs des altérites, dans la zone d'étude, varient selon la lithologie de la zone et la situation topographique. Dans tous les cas, les épaisseurs franchement altérées n'excèdent généralement pas 20 m (**Figure II.11**).

La perméabilité des matériaux est faible et varie entre 1 et  $9 \times 10^{-7}$  m/s, avec une porosité efficace estimée entre 2 à 5 % suivant la roche mère. La porosité de fissure n'est que de 0,1 à 0,2 %. La transmissivité varie très fortement en fonction de la largeur de la fissure (*Unicef, 2005*). *Boukari (1982)* en conclut donc que la puissance de ces aquifères n'est généralement pas suffisante pour une exploitation durable des eaux, surtout en saison sèche où les puits les captant tarissent vite.

Les études de *Kamagaté (2006)* sur le bassin de la Donga, au nord de notre zone d'étude, ont révélé que la surface de la nappe libre est toujours en position haute par rapport à l'axe de drainage le plus proche. Le réseau hydrographique constituerait donc le drain potentiel des eaux souterraines. Ainsi, la surface piézométrique apparaît-elle plus ou moins parallèle à celle de la surface du sol.

### II.2.7. Aquifères profonds fissurés et fracturés

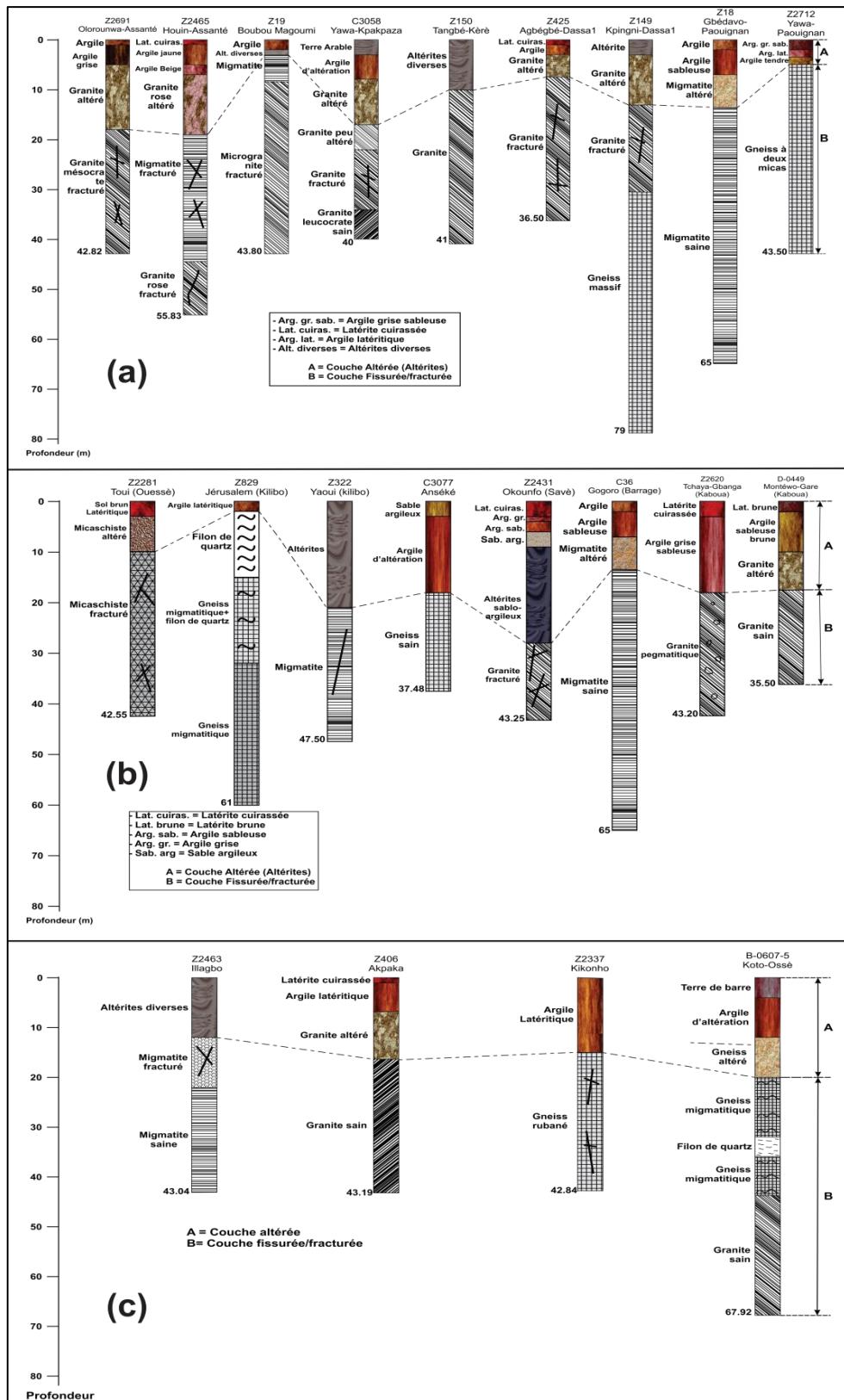
Les aquifères de la zone fracturée sont pérennes en général et les plus transmissifs. Ils sont par conséquent captés par la plupart des forages d'approvisionnement en eau potable. *Ouandaogo (1983)* indique que ces aquifères doivent leur existence aux réseaux de fractures qui se sont développés au sein des formations compactes du socle lors de mouvements tectoniques. Les fractures sont suffisamment denses et ouvertes sur une certaine profondeur pour conduire et stocker l'eau. Mais elles assurent une fonction drainante plutôt que capacitive.

Dans le département des Collines, les formations aquifères sont surtout ceux de granites, de gneiss et de migmatites fracturés et altérés. D'après les données de la BDI, DGEau, les ouvrages captant les aquifères fracturés atteignent la roche saine compacte et leurs profondeurs varient entre 40 et 80 m suivant la localisation topographique. Les niveaux statiques (profondeur de l'eau sous le sol) affleurent par endroits à la surface du sol, mais peuvent atteindre 40 m. Les débits d'exploitation sont généralement inférieurs à  $5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Certains forages fournissent exceptionnellement des débits atteignant  $30 \text{ m}^3/\text{h}$ . Des valeurs de transmissivité (T) de  $7 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  et de coefficient d'emmagasinement (S) de  $2 \times 10^{-2}$  ont été

obtenues après des essais de pompages sur forage captant la nappe fracturée en fin de saison pluvieuse dans la région de Dassa-Zoumé (**Boukari, 1982**).

Ces facteurs hydrogéologiques sont influencés par la lithologie et connaissent une certaine variabilité suivant les régions. Ainsi les ouvrages de la partie Nord-Ouest du département (commune de Bantè) semblent un peu plus profonds, avec des niveaux statiques et des débits plus importants que dans les autres régions du département.

Les logs géologiques de quelques forages (**Figure II.11 a,b,c**), choisis suivant les lignes de coupe indiquées sur la carte de la **figure II.7**, montrent la variabilité lithologique (nature comme épaisseur des différentes couches) d'une région à une autre.



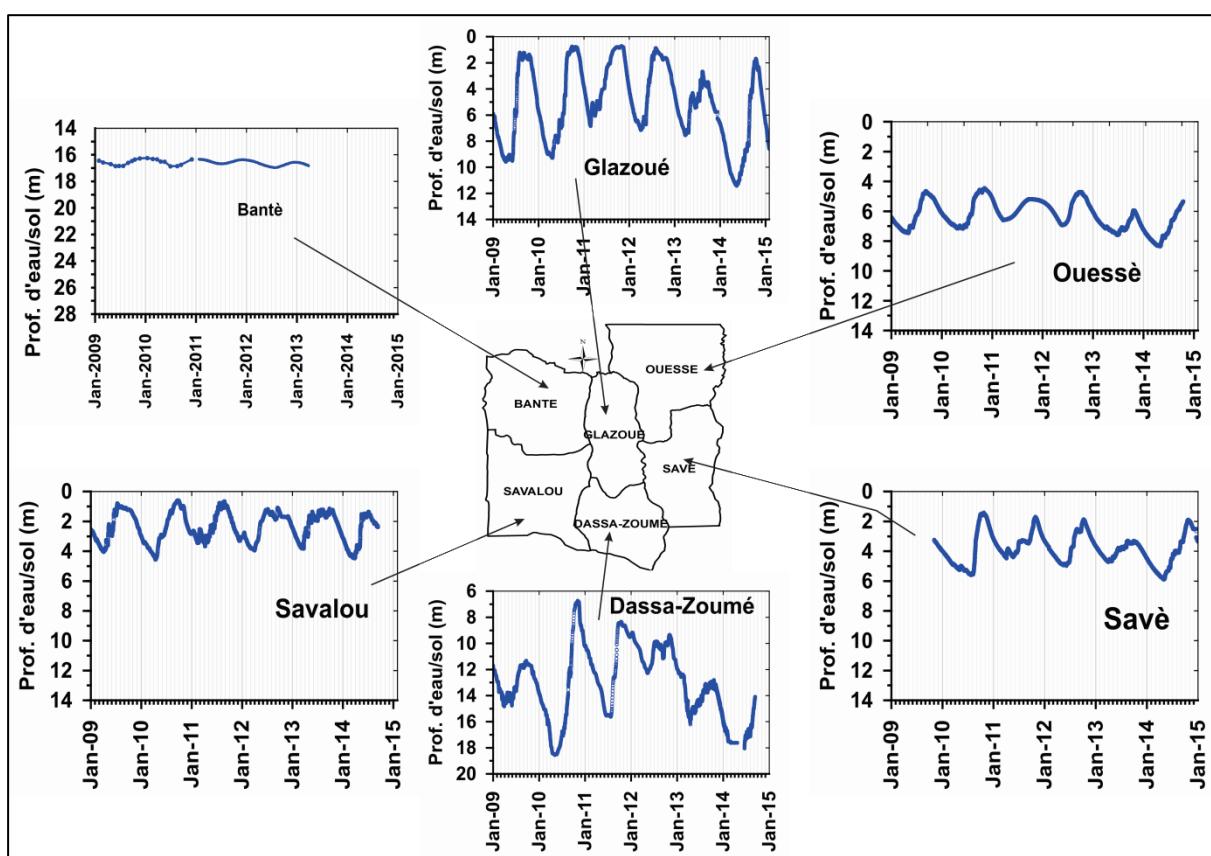
**Figure II.11** Coupes techniques de forages de la zone d'étude

(a) secteur méridional (transect A1A2); (b) secteur Nord-Est (transect B1B2); (c) secteur Nord-Ouest (transect C1C2). Les transects sont matérialisés sur la carte géologique de la Figure II.9.

**Sources de données:** Base de Données Intégrées, Direction Générale des Ressources en Eau/Bénin, 2013

## II.2.8. Variations spatio-temporelles de la piézométrie et relation pluie recharge dans le département des Collines

Six piézomètres sélectionnés, à raison d'un piézomètre dans chaque commune du département, permettent de suivre les fluctuations saisonnières du niveau d'eau (niveau d'eau par rapport au sol) dans le réservoir fracturé. Ces piézomètres atteignent tous le réservoir fissuré et fracturé. Ils sont équipés d'enregistreurs automatiques avec un pas de mesure de 4h. Les chroniques sont disponibles depuis 2009. Sur certains ouvrages, le suivi mensuel de la fluctuation de la nappe est réalisé depuis 2004 par des lecteurs. Les variations temporelles des niveaux statiques (profondeur d'eau par rapport au sol) dans chacune des six communes sont présentées sur la **Figure II.12**.

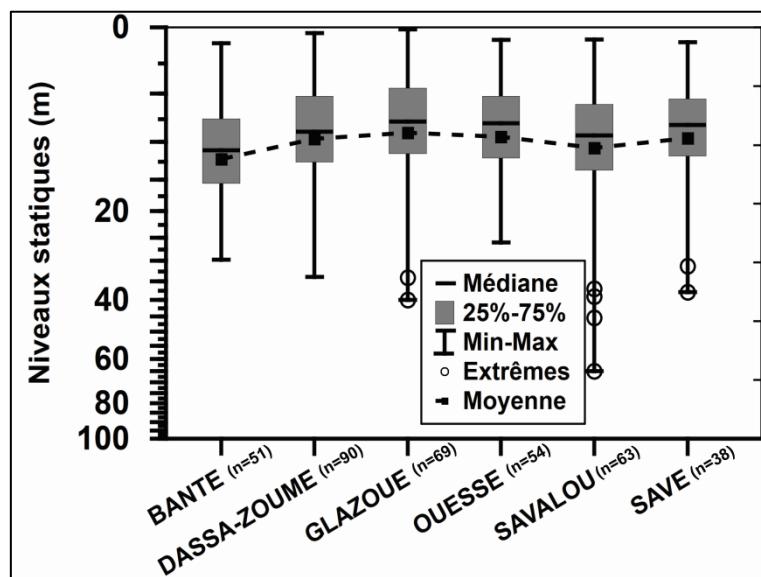


**Figure II.12** Variation des niveaux d'eau dans les piézomètres dans différentes communes du département des Collines

**Sources de données:** Services Eaux Souterraines, Direction Générale des Ressources en Eau / Bénin, 2013

On note une fluctuation régulière de la nappe au cours de l'année. Le marnage est de l'ordre de 5 m en moyenne. Le niveau de l'eau peut remonter en moyenne jusqu'à environ 1m de la surface du sol pendant les hautes eaux pour l'ensemble des piézomètres sauf celui de Bantè (secteur Nord-Ouest du département) où les variations du niveau d'eau reste relativement

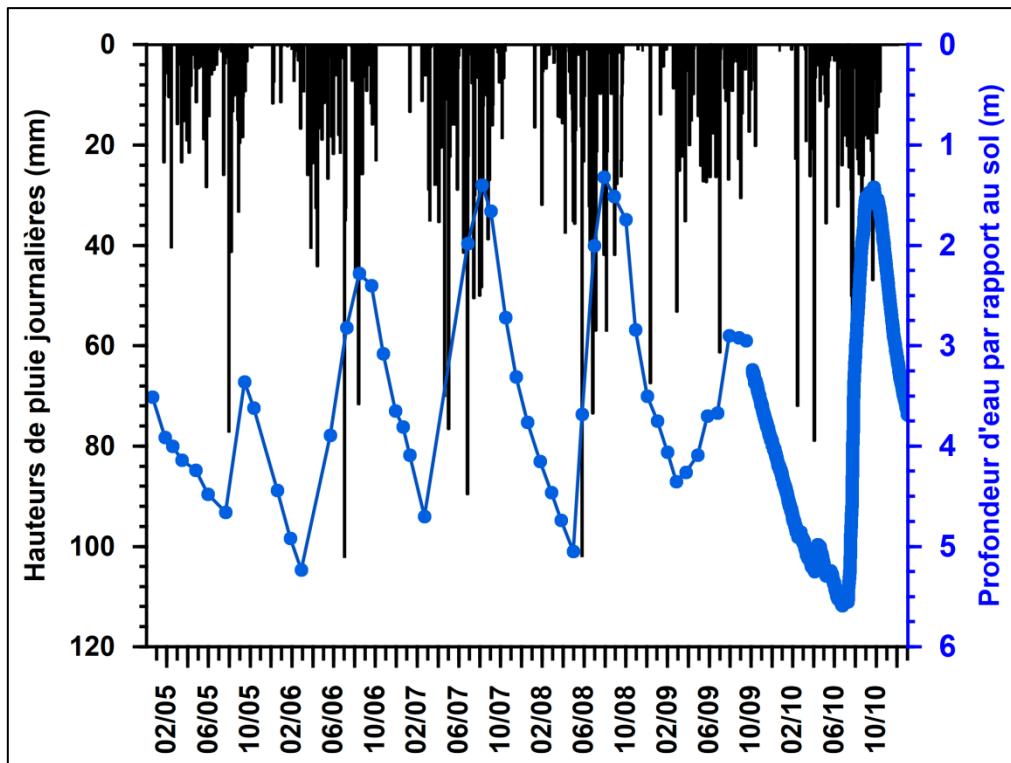
faible au cours de l'année (moins d'un mètre). Une autre particularité du comportement hydrodynamique de ce piézomètre est l'importance de la profondeur du niveau statique comparativement à ceux observés ailleurs. Cette importance relative de la profondeur du niveau d'eau peut être liée à la position topographique de l'ouvrage (sur le versant ou zone haute). Mais la comparaison des niveaux statiques de plusieurs forages mesurés lors de la foration dans les différentes communes fait apparaître que ces niveaux sont en moyenne plus profonds dans le secteur Nord-Ouest (commune de Bantè). Les boxplots de la **Figure II.13** illustrent ce constat. De même, la profondeur moyenne des puits traditionnels de cette région captant le réservoir d'altérite est plus importante que celle observée sur les autres secteurs de la région d'étude.



**Figure II.13** Comparaison des niveaux statiques dans les forages (après foration) dans les différentes communes du département des Collines

**Sources de données:** Base de Données Intégrées, Direction Générale des Ressources en Eau/Bénin, 2013

Le renouvellement des eaux des réservoirs des aquifères s'effectue annuellement comme l'indiquent les relations entre les fluctuations des hauteurs de pluie et les variations de niveau d'eau dans les piézomètres (**Figure II.13**). Les fluctuations piézométriques annuelles sont en lien étroit avec les saisonnalités pluviométriques. La remontée des eaux commence en général entre juin et juillet, juste après le démarrage de la saison pluvieuse et le pic de remontée est observé entre septembre et octobre. Les eaux sont à leur plus bas niveau pendant la saison sèche, entre février et mai.



**Figure II.14** Relation pluie-variation du niveau d'eau dans le réservoir profond (Données climatiques et piézométriques de Savè)

**Sources des données:**

- Pluie: Direction Nationale de la Météorologie
- Piézométrie: Service Eaux Souterraines, Direction Générale des Ressources en Eau

### II.2.9. Pédologie et différents types de sols

Dans la région, les sols peuvent être très différents d'un point à un autre, sur un même plateau ou dans un même bassin, ceci à cause, d'une part de la grande hétérogénéité du substrat rocheux (gneiss plus ou moins granitisé), d'autre part des actions érosives actuelles ou passées qui ont fortement brassé les matériaux superposés (Volkoff, 1965). D'après la Classification Française appliquées aux sols de la région, les différents types de sols décrits sont des sols ferrugineux tropicaux lessivés, des sols hydromorphes, des sols minéraux bruts et des sols bruns (Junge et al., 2007). Les plus représentés sont les sols ferrugineux tropicaux et les sols hydromorphes (Volkoff, 1965; Viennot et al., 1969). Ils sont souvent lessivés (Judex et al., 2009) et pour la plupart développés sur deux matériaux superposés : un matériau d'altération en profondeur et un matériau de recouvrement superficiel apporté ou d'altération remanié. Les sols ferrugineux sont argilo-sableux, gravillonnaires et se localisent sur les crêtes et sur les glacis des massifs rocheux. Quant aux sols hydromorphes, ils sont argileux, épais et noirs et se localisent en bordure des vallées et dans les dépressions.

Ces sols sont donc pour la plupart peu épais (la roche saine est généralement atteinte à quelques mètres de profondeur) sauf dans le quart Nord-Ouest où leur épaisseur apparaît plus importante (*Volkoff, 1976*).

Leur constitution minéralogique est cependant très variable parce que fortement influencée par la nature pétrographique de la roche-mère.

### **II.2.10. Occupations du sol**

La **Figure II.15** montre les différentes unités d'occupation du sol dans le département des Collines. Les données utilisées pour sa réalisation proviennent des images satellites LANSAT TM de 2006 à l'échelle de 1/100000<sup>e</sup>. Elles ont été obtenues au Centre National de Télédétection du Bénin (CENATEL).

On remarque une dominance des aires occupées par les champs et jachères (environ 60 %), présents un peu partout sur le bassin. Cette unité est remarquable dans la partie méridionale (Dassa-Zoumé, Glazoué et Savalou) et dans une moindre mesure, dans le Nord-Est du département. Les cultures de base pratiquées sont le coton, l'igname, le maïs, le mil, manioc. Pour certaines de ces cultures comme le coton, d'importantes quantités d'intrants agricoles à base d'azote (NPK, Urée notamment) sont utilisées.

Le couvert végétal (30 % environ), constitué essentiellement de savanes, forêts et plantations, complète les aires anthropisées. Ces unités sont plus visibles vers le nord du département. Les couvertures forestières sont beaucoup plus importantes dans le Nord-Ouest et dans un secteur du Nord-Est. Les forêts galeries existent aux abords des cours d'eau principalement. *Oloukoï (2013)* a souligné que les savanes sont généralement occupées par d'importantes emprises agricoles.

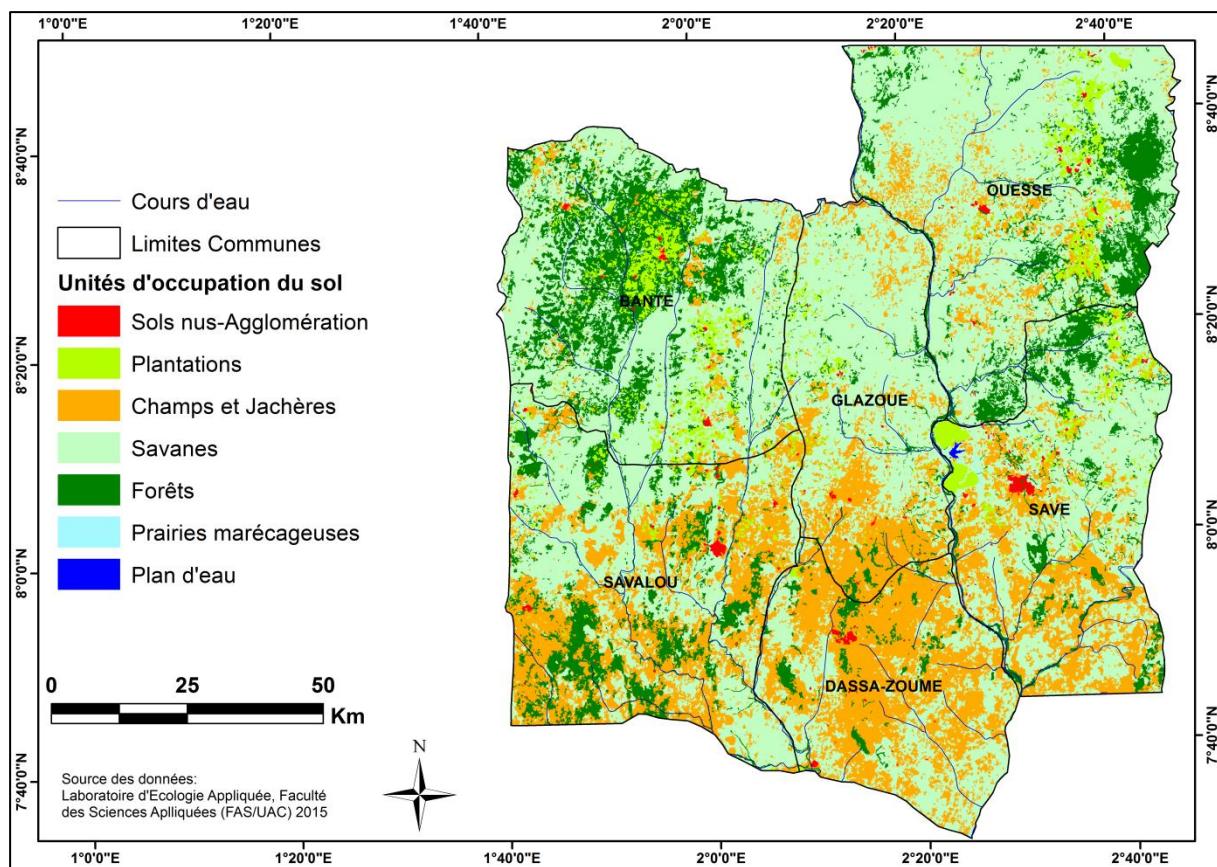
Les agglomérations occupent à peu près 3 % du territoire du département. Les plus grosses étendues d'habitats sont les chefs-lieux des six communes du département. Les autres unités de cette catégorie d'occupations sont les arrondissements ruraux et les villages qui sont de tailles et d'étendues beaucoup plus modestes.

Plusieurs travaux (*Oloukoi et al., 2006; Orekan et al., 2007; Oloukoi, 2013; Sintondji et al., 2013; Akognongbé et al., 2014*) ont mis en exergue une très forte anthropisation des terres se traduisant par la régression alarmante de la végétation naturelle au profit des agglomérations, champs et jachères.

Les facteurs explicatifs de la dynamique de l'occupation du sol sont classés en deux catégories: les causes endogènes liées aux activités humaines (ex : accessibilité, expansion de l'agriculture itinérante sur brûlis) et les causes exogènes (facteurs démographiques et les conditions socio-économiques) (*Orekan et al., 2007*).

Avec cette tendance, les terres se feront rares et la concentration s'orientera vers des terres hydromorphes comme les bas-fonds, autrefois considérées comme des espaces marginaux.

Tous ces faits ont des conséquences négatives sur les ressources en eau, tant quantitativement que qualitativement. Les érosions et le comblement des cours d'eau sont en lien étroit avec l'anthropisation des terres (*Sintondji et al., 2013*).



**Figure II.15** Carte d'occupation des sols

### II.3. Milieu socio-économique et problématique de l'eau potable et de l'assainissement dans le département des Collines

#### II.3.1. Démographie et données socio-économiques et culturelles

Selon les données du quatrième Recensement Général de la Population et de l'Habitation (RGPH4), la population du département des Collines est estimée à 716 558 habitants avec une

densité de 51 habitants par km<sup>2</sup> (**INSAE 2013**). Cette densité de la population varie selon les communes. Elle est faible à Ouessè et Bantè, entre 10 à 20 habitants par km<sup>2</sup> et relativement dense sur le reste du département.

La population active (10 ans et plus) du département est de l'ordre de 40 % de la population totale. Il s'agit d'une tranche fortement dominée par les jeunes de moins de 14 ans (50 %) et les femmes (52,27 %). La tranche de la population rurale est estimée à 78 % contre 22 % pour la population urbaine.

Le département des Collines représente une zone de contact entre les migrants Yoruba et apparentés et les Mahi. Les Yoruba et apparentés (46,8 %) constituent le groupe ethnique majoritaire suivis de l'ethnie Mahi (25,7 %), des Idaasha (14,9 %) et des Fon (13 %).

En ce qui concerne les croyances, plusieurs religions cohabitent. On note globalement la présence du culte Vodoun et d'autres religions endogènes, l'islam et les religions chrétiennes.

Les actifs occupés sont concentrés à 95 % dans le secteur informel, 5 % dans le secteur formel dont 2,6 % dans le public et 2,4 % dans le privé. Les différentes activités des populations du département des Collines se résument essentiellement à l'agriculture (68 %) suivi du commerce (15 %). Le niveau d'industrialisation est encore très embryonnaire (**INSAE, 2004**).

Les cultures vivrières comme le maïs, le niébé, le riz, le soja, le sorgho, l'igname, le manioc sont celles dominantes. Les principales cultures industrielles sont le coton et l'arachide. L'anacarde a commencé par prendre une place importante ces dernières années au sein des exploitations agricoles (**Adekambi, 2005**).

### **II.3.2. Accès à l'eau et à l'assainissement**

Les eaux souterraines constituent actuellement la principale source d'approvisionnement en eau des populations du département des Collines. En dehors des localités urbaines de Savè et de Savalou où la Société National des Eaux du Bénin (SONEB) exploite en partie des eaux de surface pour l'approvisionnement en eau potable (AEP), dans toutes les autres localités du département, les populations aussi bien urbaines que rurales sont desservies à partir des forages et des puits modernes ou traditionnels (**Figure II.16**). Dans certaines régions toutefois, les populations font recours aux eaux de surface, notamment pour la lessive et parfois pour la consommation.



**Figure II.16** Points d'eau à usages domestiques dans la zone

(a) et (b) puits à grand diamètre captant la nappe d'altérite (respectivement aménagement externe et aménagement interne), (c) forage à motricité humaine type India, (d) forage à motricité humaine type Vergnet, (e) forage équipé de pompe électrique. Les ouvrages en (a), (b) et (c) captent la nappe fracturée

Le taux de desserte en milieu rural dans le département des Collines était estimé à 69 % en 2014 selon les estimations de la Direction Générale des Ressources en Eau (<http://eaururalebenin.org/aep/taux-de-desserte-et-fonctionnalite-par-commune/>, consulté le 06 mai 2016). Le taux de desserte est calculé en considérant un point d'eau fonctionnel pour 250 habitants dans un rayon de 500 m. Ce taux global cache en réalité des disparités entre les différentes communes et entre les localités et villages d'une même communes, comme l'indiquent les chiffres du **Tableau II.2**. En effet, certaines communes ou localités/villages affichent des taux largement en dessous de cette valeur moyenne. De même, la question d'accès reste hypothétique dans certaines localités/régions où les ouvrages sont assez distants des populations.

**Tableau II.2** Taux de desserte en eau potable en milieu rural au 31 décembre 2014 des différentes communes du département des Collines

Commune	Population	Points d'eau fonctionnels	En panne	Taux de desserte (%)
<b>BANTE</b>	166 934	422	27	63
<b>DASSA-ZOUUME</b>	144 886	445	94	77
<b>GLAZOUE</b>	148 063	421	75	71
<b>OUESSE</b>	199 335	413	60	52
<b>SAVALOU</b>	154 493	499	94	81
<b>SAVE</b>	96 171	298	34	77

**Source:** Base de Données Intégrées, Direction Générale des Ressources en Eau - <http://eaururalebenin.org/aep/taux-de-desserte-et-fonctionnalite-par-commune>, consulté le 06 mai 2016

Le département des Collines connaît d'énormes difficultés pour la mobilisation des ressources en eau. Ces difficultés sont notamment liées aux conditions hydrogéologiques difficiles de la zone, constituée exclusivement de formations de socle où les débits des forages sont en général faibles. De même, certaines parties du département connaissent de sérieux problèmes de qualité d'eau. C'est le département dont les eaux souterraines sont les plus contaminées par le fluorure et les nitrate (**Dovonon, 2011**). A ces difficultés, il faut également ajouter la mauvaise gestion des ouvrages d'approvisionnement en eau qui, en milieu rural, tombent régulièrement en panne, ainsi que le coût élevé des branchements et eaux consommées en milieu urbain. En 2012, le taux d'ouvrages non fonctionnels dans le département était estimé à 15,17 %.

En ce qui concerne le volet assainissement, d'importantes difficultés subsistent également, aussi bien au niveau local qu'au niveau national. Seulement 14 % de la population nationale à accès à des installations sanitaires améliorées, 54 % pratiquent toujours la défécation à l'air libre et moins de 30 % se lavent les mains avec du savon ou des cendres. On observe néanmoins une grande disparité entre les zones rurales et les zones urbaines, tant au niveau départemental que communal.

Dans le département des Collines, le niveau d'équipement sanitaire des habitations est particulièrement faible, classant de ce fait ce département dans le groupe de ceux ayant les forts taux de défécation à l'air libre avec près de 85 % de sa population (**PNUD, 2013**). Seulement 8 % de la population en milieu rural et 28,5 % en milieu urbain disposent de toilettes et d'ouvrages d'évacuation des excréta. La nature devient ainsi le lieu de défécation, d'évacuation des ordures ménagères et des eaux usées. Dans certaines habitations, les eaux usées sont même directement jetées dans la cour. Les ouvrages d'assainissement pluvial

n'existent presque pas, sauf les quelques mètres linéaires installées dans les centres urbains. Ces ouvrages sont le plus souvent mal entretenus et sont par endroits encombrés d'ordures du fait de l'incivisme de certains usagers.

Ces mauvaises conditions d'hygiène et d'assainissement constituent une menace potentielle pour la préservation des aquifères, notamment dans les conditions de socle où ceux-ci ne sont protégés que par de faibles couches d'altérite.

## Références Bibliographiques au chapitre II

- Aboubakar, M. (2012).** Caractérisation d'un système aquifère volcanique par approche couplée hydrogéochimique et modélisation numérique. Exemple de l'aquifère des basaltes de Dalha, sud-ouest de la République de Djibouti *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers.* 239
- Adekambi, S. A. (2005).** Impact de l'adoption des variétés améliorées de riz sur la scolarisation et la santé des enfants au Bénin : Cas du département des Collines. *Mémoire pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur Agronome, Université d'Abomey-Calavi.* 79p
- Adissin Glodji, C. L. (2012).** La zone de cisaillement de Kandi et le magmatisme associé dans la région de Savalou-Dassa (Bénin): étude structurale, pétrologique et géochronologique *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet Saint-Etienne.* 276p
- Afouda, F. (2007).** Bilan de l'eau et application agroclimatologique dans le nord Bénin. *Revue de Géographie Tropicale et d'Environnement* 2. 14-22
- Akognongbé, A., Abdoulaye, D., Vissin, E. W. et Boko, M. (2014).** Dynamique de l'occupation du sol dans le bassin versant de l'Oueme à l'exutoire de Bétérhou (Bénin). *Afrique SCIENCE* 10(2). 228-242
- Alassane, A., Azonsi, F. et Boukari, M. (2007).** Preliminary results of detailed inventory of transboundary aquifers in Benin (West Africa). *sous presse.* 7p
- Barbé (Le), L., Alé, G., Millet, B., Texier, H., Borel, Y. et René, G. (1993).** Les Ressources en Eaux Superficiels de la République du Bénin. *ORSTOM et Direction de l'Hydraulique du Bénin.* 543pp
- Bigioggero, B., Boriani, A., Cadoppi, P., Sacchi, R., Vedogbeton, N. et Yevidé, H. (1988).** Données préliminaires sur les granites du Bénin Méridional. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia.* 4(1). 477-484
- Boukari, M. (1982).** Contribution à l'étude hydrogéologique des régions de socle de l'Afrique Intertropicale: l'Hydrogéologie de la région de Dassa-Zoumé (Bénin). *Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle en Géologie Appliquée, mention Hydrogéologie, Université de Dakar (Sénégal).* 173p
- Boussari, W. T. (1975).** Contribution à l'étude géologique du socle cristallin de la zone mobile Pan-Africaine (Région centrale du Dahomey). *Thèse de Doctorat., Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Besançon.* 135p
- Dovonon, F. C. L. (2011).** Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoume (Bénin) : Impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorures et essais de traitement à l'os calciné de bovins. *Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi.* 200p
- Dubroeucq, D. (1967).** Etude des sols de la région ouest Dassa-Zoumé: Carte pédologique au 1/50 000<sup>e</sup>. *Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer-Centre de Cotonou.* 172p
- El-Fahem, T. (2008).** Hydrogeological conceptualisation of a tropical river catchment in a crystalline basement area and transfer into a numerical groundwater flow model - Case study for the Upper Ouémé catchment in Benin - *Thèse de Doctorat, Universität Bonn.* 178p

**Faillat, J.-P. (1986).** Aquifères fissurés en zone tropicale humide: Structure, hydrodynamique et hydrochimique (Afrique de l'Ouest). *Thèse de Doctorat en Sciences, Université des Sciences et de Languedoc, Montpellier (France).* 480p

**Faillat, J. P. et Drogue, C. (1993).** Différenciation hydrochimique de nappes superposées d'altérites et de fissures en socle granitique. *Hydrological Sciences* 38(3,6). 215-228

**INSAE (2004).** Cahier des villages et quartiers de ville - Département des Collines. *Direction des Etudes Démographiques, Institut National de la Statistique et de l'Analyse Economique. Ministère Chargé du Plan, de la Prospective et de l'Analyse Economique. République du Bénin.* 20p

**INSAE (2013).** Résultats provisoires du 4ème Recensement Général de la Population et de l'ITHabitat (RGPH4). *Ministère du Développement, de l'Analyse Economique et de la Prospective(République du Bénin).* 8p

**Judex, M., Röhrig, J., Schulz, O. et Thamm, H.-P. (2009).** IMPETUS Atlas du Bénin. Résultats de recherche 2000 – 2007. *Département de Géographie, Université de Bonn.* 144pp

**Junge, B. et Skowronek, A. (2007).** Genesis, properties, classification and assessment of soils in Central Benin, West Africa. *Géoderma* 196(2007). 357-370

**Kamagaté, B. (2006).** Fonctionnement hydrologique et origine des écoulements sur un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin : bassin versant de la Donga (Haute Vallée de l'Ouémé). *Thèse de Doctorat, Université Montpellier II.* 320p

**Kamagaté, B., Seguis, L., Favreau, G., Seidel, J.-L., Descloitres, M. et Affaton, P. (2007).** Processus et bilan des flux hydriques d'un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin (Donga, haut Ouémé). *Geosciences* 339(6). 418-429

**Kamagaté, B., Seguis, L., Gone, D. L., Favreau, G. et Koffi, K. (2008).** Processus hydrogéochimiques et séparation d'hydrogrammes de crue sur un bassin versant en milieu soudano-tropical de socle au Bénin (Donga, Haute Vallée de l'Ouémé). *Revue des Sciences de l'Eau* 21(3). 363-372

**Lachassagne, P. et Wyns, R. (2004).** Aquifères de socle: nouveaux concepts: Application à la prospection et à la gestion de la ressource en eau. 6p

**Oloukoi, J. (2013).** Scénario socio-économique et écologique des changements de l'occupation des terres au Bénin. *[VertigO] La revue électronique en sciences de l'environnement* vol. 13(n°1). 22p

**Oloukoi, J., Mama, V. J. et Agbo, F. B. (2006).** Modélisation de la dynamique de l'occupation des terres dans le département des Collines au Bénin. *Télédétection* 6(4). 305-323

**Orekan, V., Tente, B., Houndagba, C. J. et Abdoulaye, D. (2007).** Utilisation des terres au Bénin. 11p.

**PNUD (2013).** Cadre d'accélération des OMD: Accès à l'eau potable et à l'assainissement de base - République du Bénin. 112p

**Pougnet, R. (1957).** Le Précambrien du Dahomey. *Bull. Dir. Fédér. Min. Af. Occ. fr. Dakar.* 186p

**Sadequi, M. et Boushaba, A. (1983).** Pétrographie et géochimie du massif granitique tardihercynien d'Alouana (Boutonnière de Debdou, Maroc Nord Oriental). *Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, FSDM, Fès; Laboratoire "Géologie des Ressources Minérales" 000.* 6-15

**Sintondji, L. O., Agbossou, E. K. et Degrissodé, B. (2013).** Dynamique de dégradation des forêts galeries et comblement du cours d'eau Agbado dans le département des Collines au Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 7(4). 1555-1567

**UNICEF (2005).** Etude de faisabilité des forages manuels. Identification des zones potentiellement favorables. 34p

**Viennot, M. et Dubroeucq, D. (1969).** Carte pédologique de reconnaissance à 1/200000 Savè. Dahomey.

**Volkoff, B. (1965).** Note sur les sols de quelques blocs de culture de la région de Dassa-Zoumé (Centre-Dahomey). *ORSTOM.* 27p

**Volkoff, B. (1976).** Notice explicative n°66 (2) de la carte pédologique de reconnaissance de la République Populaire du Bénin à 1/200.000 - Feuille d'Abomey (2). *ORSTOM.* 47p

# Chapitre III. Etat de l'art sur le fluorure dans l'eau : sources, effets sur la santé humaine et hydrogéochimie

---

## III.1. Introduction

Le fluor est un élément important pour la santé humaine. Il assure une fonction importante dans la protection des dents, notamment dans la prévention contre les caries dentaires. Dans le même temps, il devient nocif pour la santé si sa consommation devient excessive. Les effets pervers liés à un excès de consommation de fluor vont de la fluorose dentaire à la fluorose osseuse. L'eau constitue la principale voie d'absorption du fluor. La teneur en fluor recommandée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour les eaux de boisson est de 1.5 mg/L (*Bell et al., 1988; World Health Organization, 2008*).

Plusieurs régions du monde sont affectées par la présence en fortes concentrations du fluor dans les eaux. Les sources du fluor sont assez variées: sources naturelles (endogènes), donc liée à la géologie du milieu, et/ou sources exogènes provenant des activités anthropiques (*Rupasinghe et al., 1984; Dissanayke, 1991; Travi, 1993; Edmunds et al., 1996; Edmunds et al., 2004*).

Les concentrations en fluor observées dans les eaux dépendent de plusieurs facteurs. Outre la présence du fluor dans les minéraux des roches en présence, les concentrations de certaines espèces chimiques comme le calcium et les carbonates peuvent contrôler la mobilisation du fluor en solution (*Seraphim, 1948; Handa, 1975; Travi, 1993*).

Plusieurs travaux de recherche ont porté sur le fluor de par plusieurs régions dans le monde. Nous exposerons dans ce chapitre, à partir des résultats des études existantes, une brève revue abordant les différentes sources de fluor, ses effets sur la santé, les mécanismes susceptibles de contrôler sa géochimie dans les eaux ainsi que les différents procédés de remédiation des eaux riches en fluorure.

## III.2. Origines naturelles du fluor dans les eaux souterraines

Les sources naturelles à l'origine du fluor dans les eaux souterraines sont les roches encaissantes. Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre et représente environ 0.06 à 0.09 % de celle-ci (*Bellomo, 2006; Fawell et al., 2006; World Health Organization, 2008*). Il est présent dans les trois grands types de terrains, à savoir les

bassins sédimentaires, les socles cristallins et les régions volcaniques (*Mazet, 2002*). A titre illustratif, les roches ignées et volcaniques ont des teneurs en fluor de l'ordre de 100 ppm à plus de 1000 ppm, les roches sédimentaires ont des teneurs en fluor allant de 200 ppm (dans les calcaires) à plus de 1000 ppm (dans les schistes argileux) alors que les roches métamorphiques peuvent contenir de 100 ppm à plus de 5000 ppm (*Brunt et al., 2004*). Il convient cependant de faire remarquer que les roches granitiques, malgré leur richesse en fluor n'en libèrent qu'en très faible partie dans l'eau souterraine, car elles s'altèrent moins vite que les autres types de roche (*Mazet, 2002*).

Le fluor se retrouve à des proportions et teneurs significatives dans une grande variété de minéraux dont les plus communs sont indiqués au § *III.6*. La fluorine reste, dans tout ce cortège, le minéral fluoré le plus soluble, avec de grande proportions de fluor, que l'on retrouve aussi bien dans les roches sédimentaires qu'ignées (*Murray, 1986; Dissanayke, 1991; Travi et al., 1998*).

Dans certaines régions connaissant des activités volcaniques, les apports gazeux fluorés sont fréquents, principalement sous forme de fluorure d'hydrogène (HF) pouvant contribuer à l'enrichissement des nappes en fluor (*García et al., 2015*). D'autres émissions gazeuses, quoique moins pourvues en fluor, peuvent tout de même contribuer à l'enrichissement en fluorure des eaux comme  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{SiF}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{NaSiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KBF}_4$  et les organo-fluorés CFC (Chloro-Fluoro-Carbones) (*Bellomo, 2006; Walter, 2010*). Par exemple, les activités volcaniques du Mont Etna (Italie) émettent environ 75 Gigagrammes/an de HF positionnant ainsi ce volcan comme le principal point terrestre d'émission atmosphérique de fluor (*Aiuppa et al., 2003; Bellomo, 2006*).

Au Bénin, la principale région concernée par les fortes teneurs en fluor dans les eaux souterraines se situe sur un socle ancien de granito-gneiss et de migmatite (*Azonsi et al., 2009; Dovonon, 2011; Dovonon et al., 2011*). Dans cette région du centre du Bénin (département des Collines), des teneurs variant généralement entre 3 et 5 mg/L ont été relevées dans les nappes contenues dans des couches fracturées.

### **III.3. Origines anthropiques du fluor**

Les principales sources anthropiques de la contamination des eaux souterraines par le fluor proviennent des activités agricoles et industrielles.

Dans l'agriculture, l'utilisation intensive d'engrais phosphatés (fluorapatite), d'insecticides ou d'herbicides contenant des fluorures en tant que constituant essentiel ou sous forme d'impuretés (cryolite, fluorosilicate de baryum) induit généralement une pollution des nappes phréatiques aux alentours des sols ayant subi un tel traitement. C'est le cas par exemple de l'Inde (région de Talupula) où il a été mis en évidence la présence de fortes concentrations de fluorure dans les nappes d'eau due à l'intensification de l'agriculture (*Garcia et al., 2001; Nagaraju et al., 2010*).

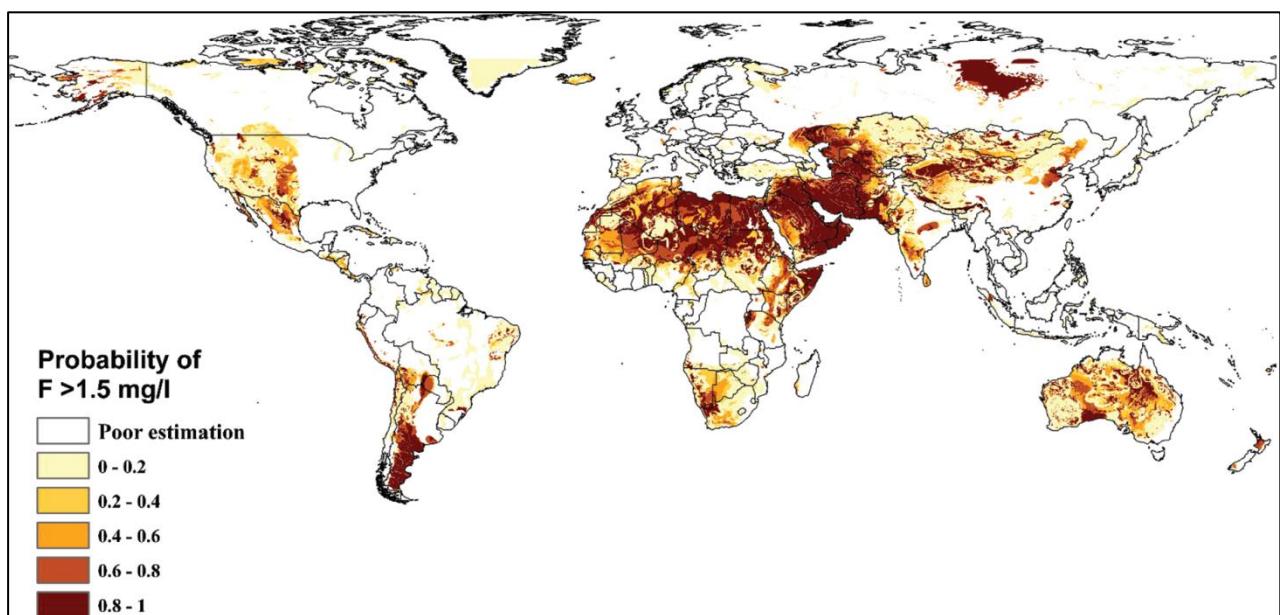
Le fluor est également beaucoup utilisé dans les industries, notamment celles de fabrication d'acier, d'aluminium, de cuivre, de nickel, de verre, de céramique, de tuiles et de pesticides. De ce fait, ces industries constituent de potentielles sources de contamination en fluor de l'environnement à travers le rejet des eaux usées riches en éléments fluorés et l'émission de gaz contenant du fluor (HF et SiF<sub>4</sub>). De même, le traitement de minerais de phosphate, la production d'engrais phosphatés ainsi que le raffinage du pétrole sont aussi à la base d'émission d'importantes quantités de fluor (*Mazet, 2002; Ayoob et al., 2006; Fawell et al., 2006*). Les eaux souterraines des milieux abritant de telles industries sont susceptibles d'être affectées par de fortes concentrations en fluorure.

Le Bénin ne connaît pas encore un développement industriel en tant que tel, encore moins l'existence des industries génératrices de rejets fluorés cités supra. Cependant, il existe une utilisation intense de pesticides et d'intrants phosphorés principalement dans les régions de production du coton (*Mehu, 1998; Insaé, 2004; Crane, 2006; Orekan et al., 2007; Judex et al., 2009*). La région centrale du pays où la présente étude est menée fait partie de ces régions. De grandes étendues de cette culture y sont emblavées chaque année sur plusieurs sites. Cette pratique culturelle pourrait contribuer à l'apport substantiel de fluor dans les eaux souterraines, comme dans certaines régions de l'Inde (*Datta et al., 1996; Datta et al., 1999*).

### **III.4. Régions affectées par les fortes teneurs en fluor à travers le monde**

Plusieurs régions du monde sont endémiques à la contamination du fluor (*Susheela et al., 1999; Mazet, 2002; Fawell et al., 2006; Amini et al., 2008; Amini et al., 2009; Amini, 2011*). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) rapporte qu'une trentaine de Nations sont touchées à travers le monde (*World Health Organization, 2008*). Les zones de moyennes latitudes sont les plus touchées particulièrement (*Ayoob et al., 2006*). Les régions concernées sont pour une grande part situées sur des formations cristallines ignées et métamorphiques de

socle (*Prystupa, 2011; García et al., 2015*). Parmi les régions les plus affectées, on retrouve certains pays de l'Afrique du Nord (Algérie, Tunisie, Maroc), du Rift Est-Africain (Vallée de la Jordanie à la Tanzanie en passant par le Soudan, l'Ethiopie, l'Ouganda, le Kenya), l'Inde, la Thaïlande, la Chine, l'Afrique du Sud et une partie de l'Est du Sénégal (*Chae et al., 2007; World Health Organization, 2008; Amini et al., 2009; Reddy et al., 2010; García et al., 2015*). Dans certaines de ces régions, les teneurs en fluor dans les eaux souterraines sont exceptionnellement élevées avec des valeurs allant jusqu'à 690 mg/L (*Fawell et al., 2006; Amini et al., 2008*) à travers la combinaison de données géologiques, climatiques et géochimiques ont mis au point une carte mondiale de prédition des probabilités d'excéder des teneurs en fluor de 1.5 mg/L recommandées par l'OMS pour les eaux de boisson (**Figure III.1**). Tous les continents sont concernés, à des degrés divers de contamination.



**Figure III.1** Carte de prédition de fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines à l'échelle mondiale (D'après *Amini et al., 2008*)

### III.5. Impacts du fluor sur la santé humaine: utilité et nuisances

Plusieurs investigations ont prouvé que le fluor ainsi que ses différents composés sont aussi toxiques que l'arsenic, le mercure et le plomb. Même dans ses combinaisons naturelles (tel que le fluorure de calcium), le fluor est reconnu pour sa toxicité, laquelle a été amplement étudiée dans certaines villes de l'Inde ou de la Chine qui sont célèbres à cause de l'eau naturellement fluorée et où les habitants souffrent de dégénérescence précoce au niveau des dents et des os (fluorose dentaire et osseuse) et des tissus et de la peau (peau ridée, vieillissement prématué).

L'eau reste la voie prioritaire d'absorption du fluor (*Dissanayake, 1991; Edmunds et al., 2004; Groupe Scientifique Sur L'eau, 2004*). Les effets du fluor sur la santé sont ainsi dépendants de la teneur de celui dans l'eau (**Tableau III.1**) et de la durée d'ingestion (*Bell et al., 1988; Fawell et al., 2006*).

**Tableau III.1** Effets de l'ingestion du fluor sur la santé humaine (D'après Dissanayake, 1991)

Concentration of fluoride	Impact on health
Nil	Limited growth and fertility
0.0 - 0.5 mg/L	Dental caries
0.5 - 1.5 mg/L	Promotes dental health resulting in
1.5 - 4.0 mg/L	Dental fluorosis (mottling of teeth)
4.0 - 10.0 mg/L	Dental fluorosis, skeletal fluorosis
Greater than 10.0 mg/L	Crippling fluorosis

Le taux convenable de fluor dans l'eau de boisson se situerait donc entre 0,8 et 1,5 mg/L pour assurer le bon fonctionnement de l'organisme humain, notamment denture et ossature. Cette valeur de référence doit être adaptée dans chaque pays en fonction des conditions climatiques qui y règnent. Ainsi, dans les pays chauds, où la demande en eau de l'organisme est plus forte impliquant une plus grande consommation d'eau, un taux de 1 mg/L est largement suffisant alors qu'on peut admettre jusqu'à 1,5 mg/L en régions tempérées (*World Health Organization, 2008*).

À des concentrations trop faibles dans l'eau (< 0,6 mg/L), les risques de caries dentaires sont assez élevés, parfois inévitables. Des concentrations élevées du fluor dans l'eau (plus de 1,5 mg/L) provoquent la fluorose dentaire (*Edmunds et al., 1996*). Les études ont également révélé qu'à une concentration de plus de 14 mg/L, il y a risque de fluorose squelettique. Ces affections sont irréversibles et aucun traitement médical n'est à ce jour disponible pour leur remédiation. Cependant, pour des taux très bas (en dessous de 0,1 mg/L), le risque d'une carie dentaire existe (*D'alessandro, 2006*).

Une exposition soutenue à des quantités trop élevées de fluorure durant la période de formation des dents engendre la fluorose dentaire. La fluorose dentaire est due à une hypocalcification des dents et peut se manifester à divers degrés de gravité selon les quantités de fluor ingérées quotidiennement. Ses effets visibles vont de la présence de stries blanches à peine visibles sur les dents pour les cas de fluorose légère, à des cassures de fragments de dents, discrètes ou confluentes pour les cas les plus sévères (*Mazet, 2002; Ayoob et al., 2006; Denbesten et al., 2011; Dovonon, 2011*).

La fluorose osseuse, quant à elle, résulte de l'accumulation excessive de fluor dans les os, les rendant extrêmement fragiles et cassants. Les premiers stades de la fluorose osseuse se caractérisent par une masse osseuse accrue détectable aux rayons X (*Sy et al., 1996; Pontié et al., 2002*). Si l'apport en fluorure reste très élevé durant des années, les changements au niveau des os peuvent entraîner une raideur et des douleurs au niveau des articulations. La forme la plus sévère de fluorose osseuse est connue sous le nom de « fluorose osseuse invalidante » et peut se traduire par une calcification des ligaments, une immobilité, une perte de muscles ainsi que des problèmes neurologiques liés à la compression de la moelle épinière.

Les publications de l'OMS indiquent que plus de 70 millions d'individus environnent à travers le monde souffrent de fluorose sous ses différentes formes (fluorose dentaire à osseuse simple voire invalidante). Les pays affectés par la fluorose endémique sont bien évidemment ceux situés dans les zones présentant de fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines (*Brindha et al., 2011*).

Les enfants sont les sujets les plus exposés aux effets du fluor. Leur organisme assimile près de 80 à 90 % du fluor absorbé alors que chez l'adulte, c'est seulement 50 à 60 % qui l'est (*Fawell et al., 2006*).

Au Bénin, plusieurs cas de fluorose dentaire, de simples à sévères existent dans la région centrale du pays exposées aux fortes teneurs en fluorure (*Dovonon, 2011*). Cependant, aucun cas de fluorose osseuse n'a été décelé jusqu'à présent. Les images de la **Figure III.2** font apparaître des cas de fluorose dentaires et de fluorose osseuse; les photos des **Figure III.2a et III.2b** sont celles des sujets vivant dans la zone d'étude et présentant des cas simples et sévères de fluorose dentaire alors que les **Figure III.2c et III.2d** sont respectivement des cas sévères de fluorose dentaire et osseuse, respectivement en Tanzanie et en Inde.

En dehors de la fluorose dentaire et squelettique, les recherches ont montré qu'il n'existerait pas d'autres effets perceptibles causés par la forte présence du fluor dans l'eau sur l'organisme humain. Il convient cependant de noter qu'après des essais au laboratoire sur des souris soumises à la consommation d'une forte teneur de fluor, les sujets ont présenté des anomalies comme l'augmentation de la taille des cellules hépatiques, la néphrose, la minéralisation du myocarde et la dégénérescence des tubules séminifères (*(Kierdorf et al., 1999; Denbesten et al., 2011)*).



**Figure III.2** Effets de l'ingestion des fortes teneurs en fluorure sur la santé humaine

- cas de fluorose dentaire simple (a) et sévère (b) sur des adolescents dans la zone d'étude
- cas de fluorose dentaire (c) sévère sur un sujet en Tanzanie (*d'après Kaseva, 2006 in Naulleau, G., 2008*)
- cas de fluorose osseuse (d) sur un sujet en Inde (*d'après Ravi, 2004*)

### III.6. Processus chimiques et hydrologiques à l'origine du fluor des eaux souterraines

#### III.6.1. Le fluor, les minéraux fluorés et le cycle hydrogéochimique du fluor

Le fluor est l'élément chimique le plus électronégatif et donc le plus réactif de tous les éléments. Parmi les halogènes, il est l'élément le plus léger. De fait, il se fixe facilement à de nombreux métaux. A l'état ionique, il est plutôt très stable (*Seraphim, 1948; Darell et al., 1977; Travi et al., 1998; Malcuit, 2012*).

Le fluor est communément présent dans divers minéraux (silicatés ou non) de la croûte terrestre. Les plus communs sont: la **fluorine**, la **cryolithe**, la **topaze**, les **apatites**, les **micas**,

les **amphiboles** et le **sphène**. Le **Tableau III.2** présente une liste plus exhaustive des minéraux des formations granitiques susceptibles de contenir du fluor (*Dissanayke, 1991*).

**Tableau III.2** Principaux minéraux fluorés dans les roches granitiques et leur teneur en fluor  
(Repris de Dissanayke, 1991)

Name	Formula	F (wt. %)
Fluorite	CaF <sub>2</sub>	47.81 - 48.80
Cryolite	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	53.48 - 54.37
Fluocerite	CeF <sub>3</sub>	19.49 - 28.71
Yttrifluorite	(Ca, Y)(F, O) <sub>2</sub>	41.64 - 45.54
Gagarinite	NaCaYF <sub>6</sub>	33.0 - 36.0
Bastnasite	Ce(CO <sub>3</sub> )F	6.23 - 9.94
Synchisite	CeCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F	5.04 - 5.82
Parisite	Ce <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub>	5.74 - 7.47
Pyrochlore	NaCaNb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> F	2.63 - 4.31
Microlite	(Ca, Na) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (O, OH, F)	0.58 - 8.08
Amblygonite	LiAl(PO) <sub>4</sub>	0.57 - 11.71
Apatite	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (F, Cl, OH) <sub>2</sub>	1.35 - 3.77
Herderite	Ca(BePO <sub>4</sub> )(F, OH)	0.87 - 11.32
Muscovite	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH, F) <sub>2</sub>	0.02 - 2.95
Biotite	K(Mg, Fe) <sub>3</sub> (AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(OH, F) <sub>2</sub>	0.08 - 3.5
Lepidolite	KLi(Fe, Mg)Al(AlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH, F) <sub>2</sub>	0.62 - 9.19
Zinnwaldite	KLiFe <sup>2+</sup> Al(AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> )(F, OH) <sub>2</sub>	1.28 - 9.15
Polylithionite	KLi <sub>2</sub> Al(Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(F, OH) <sub>2</sub>	3.00 - 7.73
Tainiolite	KLiMg <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )F <sub>2</sub>	5.36 - 8.56
Holmquistite	Li <sub>2</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Al, Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>22</sub> )(OH, F) <sub>22</sub>	0.14 - 2.55
Hornblende	NaCa <sub>2</sub> (Mg, Fe, Al) <sub>5</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	0.01 - 2.9
Riebeckite	Na <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>2</sub> <sup>3+</sup> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	0.30 - 3.31
Arfvedsonite	Na <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> <sup>2+</sup> Fe <sub>3</sub> <sup>3+</sup> (Si <sub>4</sub> O <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	2.05 - 2.95
ferrohastingsite	NaCaFe <sub>4</sub> <sup>2+</sup> (AlFe <sup>3+</sup> )(Si <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>22</sub> )((OH, F) <sub>2</sub>	0.02 - 1.20
Spodumene	LiAl(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.02 - 0.55
Astrophyllite	(K, Na) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> , Mn) <sub>4</sub> (TiS <sub>4</sub> O <sub>14</sub> )(OH) <sub>2</sub>	0.70 - 0.86
Wohlerite	NaCa <sub>2</sub> (Zr, Nb)O(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )F	2.80 - 2.98
Tourmaline	Na(Mg, Fe) <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )(OH) <sub>4</sub>	0.07 - 1.27
Sphene	CaTiSiO <sub>5</sub>	0.28 - 1.36
Topaz	Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	13.01 - 20.43
Yttrifluorite	(Ce, Y) <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	0.50 - 1.48

Le fluor est présent en tant qu'élément majeur dans les minéraux comme la fluorine et l'apatite, alors que dans d'autres, il est présent comme élément mineur ou trace, par exemples micas, amphiboles, sphène [...] (*Travi, 1993*). La fluorine, contrairement aux autres minéraux, peut être présente dans les formations cristallines sous forme primaire ou secondaire. Contrairement à la forme primaire formée pendant la mise en place de la roche-mère, la forme secondaire résulte plutôt d'une recristallisation à partir du calcium et du fluor provenant de l'altération des minéraux existants, surtout dans les zones altérées/diaclasées, ou dans les produits d'altération des roches.

Dans les formations du Précambrien de la partie centrale du Bénin où sont menés les présents travaux, différents travaux ayant abordé l'étude minéralogique (*Boussari, 1975; Boukari, 1982; Bigioggero et al., 1988; Adissin Glodji et al., 2014*) ont rapporté la présence de plusieurs de ces minéraux, notamment les micas (biotite et muscovite), l'apatite, la fluorine et les amphiboles.

La mobilisation du fluor dans les eaux se fait à travers les interactions eau-roche (altération de minéraux, échanges ioniques) et l'évolution de sa teneur en solution est contrôlée par l'état de saturation de celle-ci vis-a-vis de la fluorine.

**La Figure III.3** présente le cycle hydrogéochimique global du fluor, d'après *Edmunds et al. (2004)*. On remarque que les eaux souterraines sont les compartiments du cycle géochimique qui peuvent concentrer les plus fortes quantités en fluor, principalement dans les régions où les activités volcaniques sont plus importantes. Les teneurs en fluor dans les précipitations sont généralement faibles (moins de 0.5 mg/L). Dans les eaux de surface, les concentrations en fluor sont aussi généralement basses. En Inde par exemple, *Datta et al. (1996)* rapportent des valeurs moyennes de 0.066 à 0.154 mg/L de fluor dans les rivières.

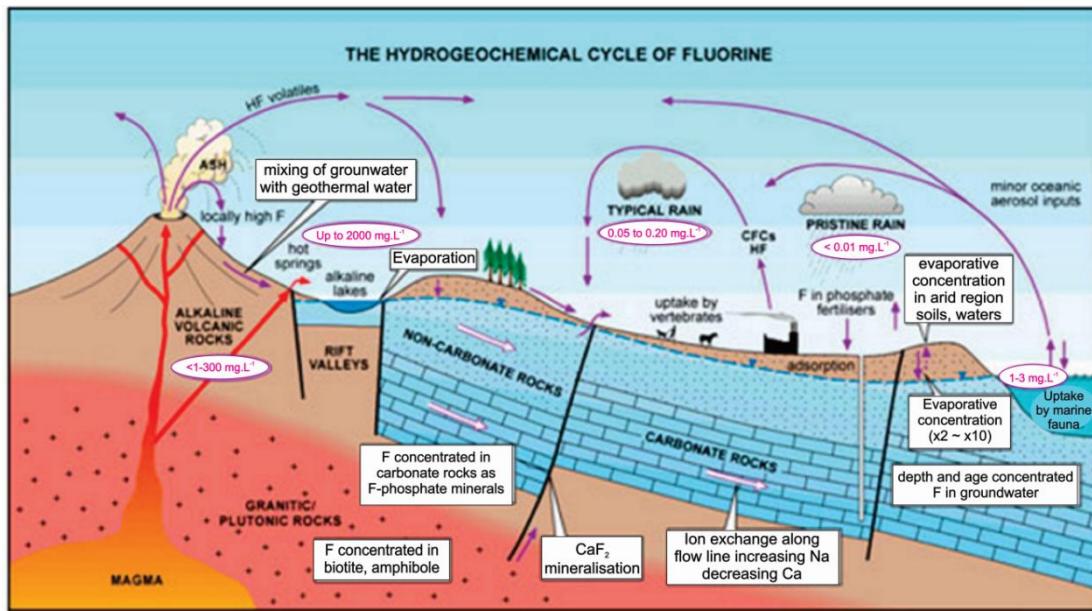


Figure III.3 Cycle hydrogéochimique du fluor (Repris de Edmunds, M. et al., 2004)

### III.6.2. Mobilisation du fluor en solution: interactions eau-roche

Dans les eaux souterraines, le fluor est libéré sous forme d'ions fluorure ( $F^-$ ) et peut former des complexes avec beaucoup de composés organiques et inorganiques (Jabal et al., 2014). Les complexes les plus courants sont ceux formés avec les cations polyvalents tels que  $Mg^{2+}$ ,  $(MgF^+)$ ,  $Fe^{3+}$  ( $FeF^{++}$ ),  $Al^{3+}$  ( $AlF^{++}$ ),  $Ca^{2+}$  ( $CaF^+$ ),  $Na^+$  ( $NaF$ ) et  $Si$  ( $SiF_6^-$ ) selon le pH du milieu (Darell et al., 1977). Certains éléments traces comme B, Be, Si, U, V et les terres rares forment aussi des complexes avec le fluorure. Cependant, la forme libre ( $F^-$ ) reste dominante (jusqu'à 95%) par rapport aux formes complexées dans les réservoirs naturels de par le monde. Les formes complexées ne sont généralement pas stables chimiquement, sauf dans des conditions très acides ( $pH < 3.5$ ) (Goni et al., 1973; Darell et al., 1977; Travi, 1993; Mazet, 2002).

La présence du fluor dans les eaux est étroitement liée à l'abondance et à l'altérabilité des minéraux fluorés dans le milieu. Edmunds et al. (2004) soulignent que les couvertures granitiques sont souvent les plus affectées à cause de la diversité des minéraux riches en fluor qu'elles contiennent. L'interaction entre ces minéraux et l'eau reste l'un des principaux moteurs de mobilisation du fluor en solution (Edmunds et al., 2004; Ayoob et al., 2006; Chae et al., 2006).

Les équations III.1 à III.3 montrent des exemples d'altération chimique de minéraux silicatés plus communs contenant du fluor (micas et amphiboles) ainsi que celle de l'apatite (équation

**III.4)** conduisant à la libération du fluor en solution. Les stœchiométries ne sont pas précisées, seuls, le minéral primaire et les produits d'altération sont simplement indiqués ici.

<b>Biotite:</b>	$KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow [Al_2Si_2O_5](OH)_4 + K^+ + Mg^{2+} + F^- + H_4SiO_4 + HCO_3^-$	<i>Eq.III.1</i>
<b>Muscovite:</b>	$(KAl_3Si_3O_{10})F_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow [Al_2Si_2O_5](OH)_4 + K^+ + F^- + H_4SiO_4 + HCO_3^-$	<i>Eq.III.2</i>
<b>Amphibole:</b>	$Ca_2Mg_3(Al, F)(AlSi_7O_{22})F_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow [Al_2Si_2O_5](OH)_4 + Ca^{2+} + Mg^{2+} + F^- + H_4SiO_4 + HCO_3^-$	<i>Eq. III.3</i>
<b>Apatite :</b>	$Ca_5(PO_4)_3(F, OH) \rightarrow 5Ca^{2+} 3PO_4^- + F^- + OH^-$	<i>Eq. III.4</i>

Un milieu alcalin (pH entre 7.6 et 8.6) avec des teneurs fortes en bicarbonate reste assez propice à la dissolution du fluor dans les eaux souterraines (*Ayoob et al., 2006; Kouser et al., 2013*). *Gelfer (1968)* in *Travi (1993)* a fait remarquer à travers des expériences de lixiviation que la solubilité de la fluorine augmente lorsqu'on enrichit la solution en ions  $Na^+$  et surtout  $Mg^{2+}$  associés à  $SO_4^{2-}$  plutôt qu'à  $Cl^-$ . Par ailleurs *Tsurumaki et Sakuramoto (1976)* in *Travi (1993)*, concluent que le passage en solution du fluor dans les roches granitiques augmente lorsque la solution devient carbonatée sodique et basique.

Une autre voie de mobilisation du fluor dans les eaux souterraines est associée aux échanges anioniques et de substitution entre les ions fluorure ( $F^-$ ) des minéraux et les ions hydroxyles ( $OH^-$ ) en solution. Cette réaction est due à la similitude entre les rayons ioniques de ces deux ions. Ainsi, certains minéraux argileux comme l'illite, la chlorite, les smectite notamment ayant fixé des ions fluorure ( $F^-$ ) à leur interface contribuent également à l'enrichissement en fluor à travers ces échanges anioniques (*Travi, 1993; Apambire et al., 1997; Edmunds et al., 2004*). De même, les ions fluorures de la structure cristalline des minéraux fluorés comme les micas et les amphiboles peuvent être substitués par les ions  $OH^-$  en solution (**Eq. III.5 à III.10**).

<b>Biotite:</b>	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})F_2 + 2OH^- \rightarrow K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2F^-$	<i>Eq. III.5</i>
<b>Muscovite:</b>	$KAl_2(AlSi_3O_{10})F_2 + 2OH^- \rightarrow KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2 + 2F^-$	<i>Eq. III.6</i>
<b>Hornblende:</b>	$Ca_2Mg_5(Si_6Al_2O_{22})F_2 + 2OH^- \rightarrow Ca_2Mg_5(Si_6Al_2O_{22})(OH)_2 + 2F^-$	<i>Eq. III.7</i>
<b>Chlorite :</b>	$[(Mg, Fe)_{10}Al_2(Si, Al)_8O_{10}]F_{16} + 16OH^- \rightarrow [(Mg, Fe)_{10}Al_2(Si, Al)_8O_{10}](OH)_{16} + 2F^-$	<i>Eq. III.8</i>

Les échanges ioniques ont préférentiellement lieu en conditions alcalines (*Saxena et al., 2003; Guo et al., 2007; Dey et al., 2012*). Certains auteurs soulignent que plus le pH augmente, plus ces réactions de substitution s'intensifient (*Gunnar et al., 2005; Srinivasamoorthy et al., 2008; Krishnaraj et al., 2010*).

### III.6.3. Contrôle géochimique de la mobilisation du fluor en solution

De façon globale, lorsqu'un minéral se trouve au contact d'une solution sous-saturée par rapport à lui, il se dissout jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, c'est-à-dire que la solution soit saturée vis-à-vis du minéral en question (*Droubi et al., 1976*). En rappel, l'état de saturation des eaux vis-à-vis d'un minéral est estimé à partir de l'Indice de Saturation (IS). L'Indice de Saturation s'exprime mathématiquement par le rapport du logarithme (à base 10) du produit d'activité (PAI) des éléments constitutifs du minéral à la constante de solubilité (Ks) (*Appelo et al., 2005*); L'IS est thermo-dépendant, c'est-à-dire varie en fonction de la température.

$$IS = \log \frac{PAI}{Ks} \quad Eq. III.9$$

Ks étant la constante thermodynamique d'équilibre ou constante de solubilité du minéral ;

L'activité ionique ( $a_i$ ) est donnée par l'expression:

$$a_i = \gamma_i * [C_i] \quad Eq. III.10$$

où  $a_i$  = Activité de l'ion;  $\gamma_i$  = coefficient d'activité de l'ion de charge i et  $[C_i]$ = molalité (mol/Kg H<sub>2</sub>O).

IS = 0, la solution est saturée vis-à-vis du minéral considéré

IS < 0, la solution est sous-saturée et une dissolution du minéral est encore possible.

IS > 0, la solution est sur-saturée et une précipitation est possible

Pour ce qui concerne spécifiquement l'ion fluorure (F<sup>-</sup>), sa mobilisation en solution dans les eaux naturelles est étroitement liée à l'état de saturation de celles-ci vis-à-vis de la fluorine (CaF<sub>2</sub>) (*Travi, 1993; Apambire et al., 1997; Deutsch, 1997; Brunt et al., 2004; Edmunds et al., 2004; Appelo et al., 2005*).



$$K_{(\text{fluorine})} = (a_{Ca^{2+}})(a_{F^-})^2 = 10^{-10.57} \text{ (à 25 °C)} \quad Eq. III.12$$

$$\text{Soit } \log K_{(\text{fluorine})} = \log(a_{Ca^{2+}}) + 2\log(a_{F^-}) = -10.57$$

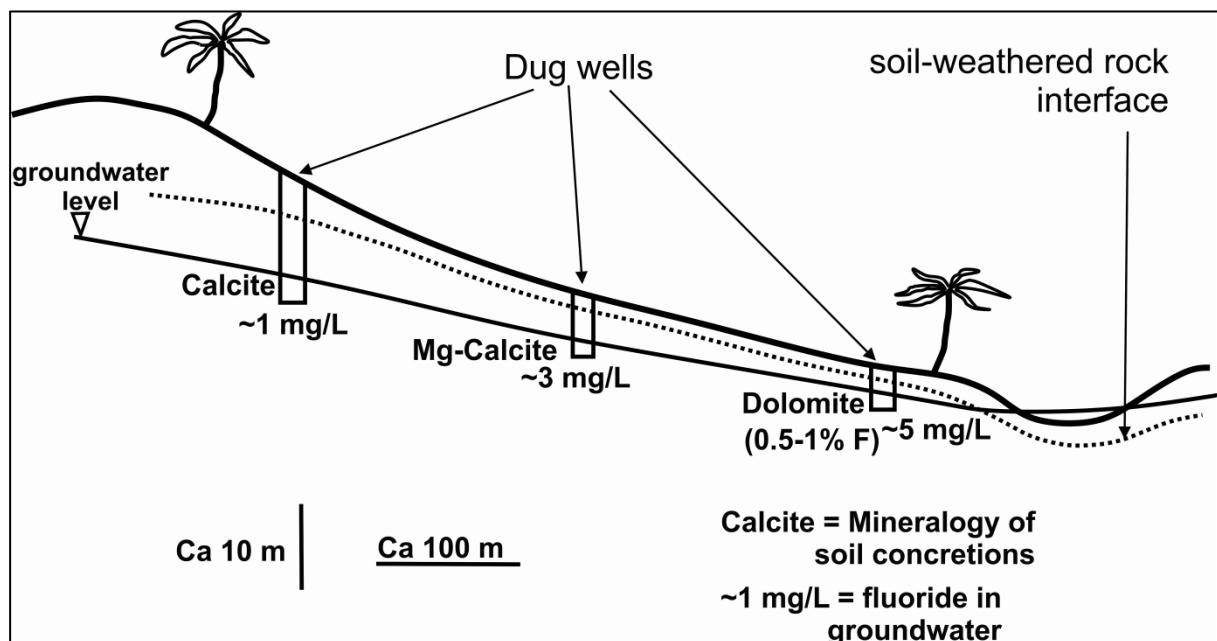
La relation ci-dessus fait apparaître le lien entre les teneurs en Ca<sup>2+</sup> et F<sup>-</sup> pour le contrôle de la précipitation de la fluorine (CaF<sub>2</sub>). La mobilisation du fluor dans les eaux dépend donc indirectement des teneurs en calcium. *Smedleys et al. (1996)*, précisent qu'en présence de la fluorine, les teneurs en fluorure de la solution sont inversement proportionnelles à celles

de  $\text{Ca}^{2+}$ . L'absence de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution favoriserait donc les fortes concentrations du fluor en solution.

La mobilisation du  $\text{Ca}^{2+}$  en solution est quant à elle contrôlée par deux phénomènes prépondérants, à savoir: (i) les équilibres carboniques à travers la dissolution ou la précipitation des phases solides carbonatées de faible solubilité comme la calcite  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite  $\text{CaMgCO}_3$ , le gypse  $\text{CaSO}_4$  et (ii) les échanges de bases.

La précipitation de la calcite  $\text{CaCO}_3$  reste la phase carbonatée solide la plus dominante qui contrôle l'activité du  $\text{Ca}^{2+}$ , notamment dans les réservoirs de socle cristallin. C'est ce que remarquent *Jacks et al. (2005)* au cours de leurs travaux. Ils constatent au cours de l'écoulement des eaux souterraines d'un point haut vers un point bas (direction amont-aval), la séquence de précipitation suivante : calcite, Mg-calcite puis dolomite. La calcite est le premier des minéraux carbonatés à précipiter. En parallèle ils observent un enrichissement de ces eaux en fluor, conséquence de la diminution de la teneur en  $\text{Ca}^{2+}$  tel que schématisé à la

**Figure III.4.**



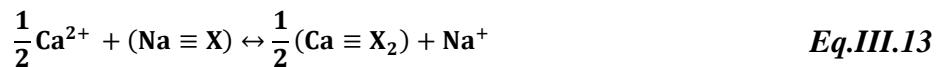
**Figure III.4** Relation entre l'évolution des concentrations en fluor et la précipitation des minéraux carbonatés (calcite et dolomite) suivant la direction des flux sur un profil de bassin versant (Repris de Jacks et al., 2004)

Un autre fait particulier aux réservoirs de socle cristallin est la présence souvent en excès d'ions bicarbonates favorisant la précipitation de la calcite (*Deutsch, 1997; Appelo et al.,*

2005); Ce phénomène constituerait également un facteur important de contrôle de l'activité du Ca<sup>2+</sup> à travers la baisse de sa teneur due à la précipitation de la calcite.

L'état de saturation des eaux vis-à-vis de tout ce cortège de minéraux est naturellement influencée par la température et le pH (Goni et al., 1973; Travi et al., 1991; Deutsch, 1997).

En ce qui concerne les phénomènes d'échanges de bases, leurs actions consistent au remplacement des ions Ca<sup>2+</sup> de la solution par les ions Na<sup>+</sup> de la matrice rocheuse, (Equation 13), préférentiellement en présence de minéraux argileux, induisant du coup un appauvrissement de la solution en Ca<sup>2+</sup> et son enrichissement en Na<sup>+</sup>.

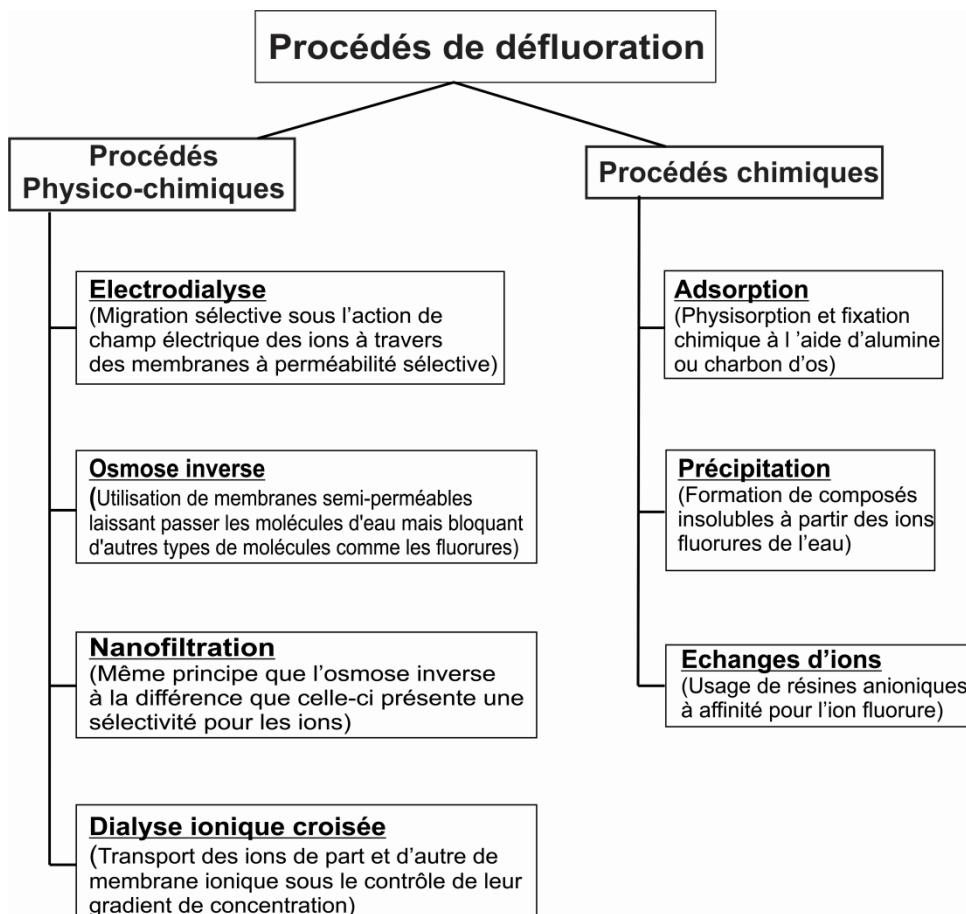


où X représente l'échangeur de bases (argile par exemple)

Dans ces conditions, les eaux tendent souvent vers le type Na-HCO<sub>3</sub> (Appelo et al., 2005). Comme indiqué plus haut, l'appauvrissement des eaux en Ca<sup>2+</sup> favorisera ainsi l'enrichissement de celles-ci en fluor.

### III.7. Remédiation des fortes teneurs en fluor des eaux

Des procédés ont été développés pour éliminer les excès de fluorure dans l'eau (Dissanayake, 1991; Fawell et al., 2006). Il en existe de deux types principalement, les procédés physico-chimiques et les procédés chimiques. L'organigramme ci-dessous montre les deux grands procédés de défluoruration et les différentes techniques et mécanismes développés dans chaque procédé ainsi les principes de base de chacune des techniques.



**Figure III.5** Synthèse des procédés et techniques de défluoration

Les différents procédés supra présentés sont décrits plus amplement par *Fawell et al., (2006)* avec des détails sur les avantages et les inconvénients de chaque méthode. Les lecteurs soucieux d'approfondir les connaissances sur ces questions pourraient se référer à ces auteurs.

Dans tous les cas, le choix d'une méthode doit se faire de façon judicieuse pour espérer une solution fiable et durable.

Au Bénin, *Dovonon et al., (2011)* ont entamé des essais de traitement des eaux fluorées des aquifères de fractures dans la commune de Dassa-Zoumé à base d'os de bœuf calcinés. Les résultats obtenus sont assez satisfaisants, du moins à l'échelle du laboratoire. Le vrai challenge, à l'instar des différents procédés de remédiation développés à travers le monde, reste l'externalisation et l'appropriation par les populations, quel qu'en soit leur situation sociale, notamment en milieu rural. Jusqu'à présent, d'énormes difficultés subsistent pour atteindre cet objectif.

Certains auteurs (*Dissanayake, 1991; Fawell et al., 2006*) ont indiqué que ces techniques sont de façon générale difficiles à mettre en œuvre. Ces difficultés ont trait:

- au coût élevé d'installation, de maintenance et d'entretien des systèmes;
- au faible rendement des systèmes quant à leur capacité d'élimination du fluor;
- aux effets indésirables sur la qualité de l'eau traitée;
- aux procédures généralement complexes dont la mise en œuvre reste assez pénible.

Plusieurs tentatives dans ce sens ont d'ailleurs connu des échecs et frustrations. C'est pourquoi, dans les situations d'excès de fluor dans un ouvrage, la première alternative est de trouver une autre source d'eau où la concentration de fluor est conforme aux normes de potabilité ou de procéder à un mélange d'eau provenant de différentes sources pour abaisser les teneurs.

### **III.8. Conclusion au chapitre III**

D'après les données actuelles de la revue, la présence du fluorure dans les eaux souterraines est liée aux sources naturelles comme anthropogènes. Les sources naturelles sont cependant les plus fréquentes. Plusieurs pays du monde sont ainsi affectés par les teneurs élevées en fluorure dans les eaux, mettant à mal la santé des populations exposées à la consommation de ces eaux. Les affections y afférentes vont de la fluorose dentaire simple à la fluorose osseuse invalidante. Le Bénin, notamment dans sa partie centrale connaît ce problème de contamination des eaux par le fluor. Des travaux de recherche se sont récemment intéressés à ce sujet, notamment à l'aspect relatif à la remédiolation par la défluoruration mais les mécanismes et processus qui concourent à présence des teneurs élevées en fluorure dans les eaux souterraines dans certaines régions du pays restent toujours méconnus. Au Bénin tout comme ailleurs, la grande préoccupation des chercheurs et des dirigeants demeure la remédiolation. Mais en amont d'une approche de remédiolation qui se veut efficace, il est nécessaire de connaître l'origine du contaminant et les processus (hydrogéochimiques) gouvernant sa mobilisation dans les eaux. Les informations/investigations sur les aspects relatifs à l'hydrogéochimie du fluor en général et particulièrement dans les aquifères de socle cristallin des zones tropicales de l'Afrique restent de nos jours encore limitées; Pourtant, ces connaissances sont primordiales pour mieux cerner les processus de remédiolation tels que précédemment mentionnés.

### Références Bibliographiques au chapitre III

- Adissin Glodji, C. L., Bascou, J., Yessoufou, S., Ménot, R.-P. et Villaros, A. (2014).** Relationships between deformation and magmatism in the Pan-African Kandi Shear Zone: Microstructural and AMS studies of Ediacaran granitoid intrusions in central Bénin (West Africa). *Journal of African Earth Sciences* **97**.
- Aiuppa, A., Bellomo, S., Brusca, L., D'Alessandro, W. et Federico, C. (2003).** Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Applied Geochemistry* **18**(2003). 863-882
- Amini, M. (2011).** Un SIG en ligne dédié aux pollutions d'origine géologique. *EAWAG News* **71**. 6-9
- Amini, M., Johnson, A., Abdaspour, K. C. et Mueller, K. (2009).** Modeling large scale geogenic contamination of groundwater, combination of geochemical expertise and statistical techniques. *18th World IMACS / MODSIM Congress, Cairns, Australia 13-17 July 2009*. 4100-4106
- Amini, M., Mueller, K., Abbaspour, K. C., Rosenberg, T., Afyuni, M., Moller, K. N., Sarr, M. et Johnson, C. A. (2008).** Statistical Modeling of Global Geogenic Fluoride Contamination in Groundwaters. *Environ. Sdi. Technol* **42**(2008). 3662-3668
- Apambire, W. B., Boyle, D. R. et Michel, F. A. (1997).** Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology* **33**(1). 13-24
- Appelo, C. A. J. et Postma, D. (2005).** Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd edition. **649p**.
- Ayoob, S. et Gupta, A. K. (2006).** Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **36**(6). 433-487
- Azonsi, F. et Maliki, R. (2009).** Situation de la gestion des eaux souterraines au Bénin. *Communication orale sur la gestion des eaux souterraines transfrontalières du Bassin de la Volta (Accra les 15 et 16 avril 2009)*. 39 Diapositives.
- Bell, M. E., Largent, E. J., Ludwig, T. G., Muhler, J. C. et Stookey, G. K. (1988).** L'approvisionnement de l'homme en Fluor. **58p**
- Bellomo, S. (2006).** Environmental impact of magmatic fluorine emission in the Mt. Etna area. *Dottorato di Ricerca in Geochimica XVI ciclo 56p, Università degli studi di Palermo*.
- Bigioggero, B., Boriani, A., Cadoppi, P., Sacchi, R., Vedogbeton, N. et Yevidé, H. (1988).** Données préliminaires sur les granites du Bénin Méridional. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia*. **4**(1). 477-484
- Boukari, M. (1982).** Contribution à l'étude hydrogéologique des régions de socle de l'Afrique Intertropicale: l'Hydrogéologie de la région de Dassa-Zoumé (Bénin). *Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle en Géologie Appliquée, mention Hydrogéologie*, Université de Dakar (Sénégal). **173p**
- Boussari, W. T. (1975).** Contribution à l'étude géologique du socle cristallin de la zone mobile Pan-Africaine (Région centrale du Dahomey). *Thèse de Doctorat., Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Besançon*. **135p**

**Brindha, K. et Elango, L. (2011).** Fluoride in Groundwater: Causes, Implications and Mitigation Measures. *Monroy, S.D. (ed), Fluoride Properties, Applications and Environmental Management.*, 111-136

**Brunt, R., Vasak, L. et Griffioen, J. (2004).** Fluoride in groundwater: Probability of occurrence of excessive concentration on global scale. *International Groundwater Resources Assessment Centre, UNESCO. Report nr. SP 2004-2.* 20p

**Chae, G.-T., Yun, S.-T., Kwon, M.-J., Kim, Y.-S. et Mayer, B. (2006).** Batch dissolution of granite and biotite in water: Implication for fluorine geochemistry in groundwater. *Geochemical Journal*, **40**. 95-102

**Chae, G.-T., Yun, S.-T., Mayer, B., Kim, K.-H., Kim, S.-Y., Kwon, J.-S., Kim, K. et Koh, Y.-K. (2007).** Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment* **3385**. 272-283

**Crane, P. E. (2006).** Implementation of a sustainable groundwater quality monitoring program in rural Bénin, West Africa. *Master of Science, University of Notre Dame.* **165p**

**D'Alessandro, W. (2006).** Human fluorosis related to volcanic activity: a review. <http://hdl.handle.net/2122/2590>. ISBN: 1-84564-045-4. 10p

**Darell, K. N. et Everett, A. J. (1977).** Fluorite solubility equilibria in selected goethermal waters. *Geochemica et Cosmochimica Vol.41*. 175-188

**Datta, P. S., Deb, D. L. et Tyagi, S. K. (1996).** Stable isotope (180) investigations on the processes controlling fluoride contamination of groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology* **24**. 85-96

**Datta, P. S., Tyagi, S. K., Mookerjee, P., Bhattacharya, S. K., Navindu, G. et Bhatnagar, P. D. (1999).** Groundwater NO<sub>3</sub> and Fcontamination processes in pushkar valley, rajasthan as reflected from <sup>18</sup>O isotopic signature and <sup>3</sup>H recharge studies. *Environmental Monitoring and Assessment* **56**. 209-219

**DenBesten, P. et Li, W. (2011).** Chronic fluoride toxicity: Dental fluorosis. *Monogr Oral Sci* **22**. 81-91

**Deutsch, W. J. (1997).** Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination. Lewis publishers. **221p**.

**Dey, R. K., Swain, S. K., Mishra, S., Sharma, P., Patnalk, T., Singh, V. K., Dehury, B. N., Jha, U. et Patel, R. K. (2012).** Hydrogeochemical processes controlling the high fluoride concentration in groundwater: a case study at the Boden block area, Orissa, India. *Environ Monit Assess* **184**. 3279-3291

**Dissanayake, C. B. (1991).** The fluoride problem in the groundwater of Sri-Lanka - Environmental management and health. *Intern. J. Environmental Studies* **38**. 137-156

**Dovonon, F. C. L. (2011).** Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoume (Bénin) : Impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorures et essais de traitement à l'os calciné de bovins. *Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi.* **200p**

**Dovonon, L. F. C., Soclo, H. H., Gbaguidi, M. A. N. et Youssao, A. (2011).** Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées : Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **5**(4). 1712-1726

**Droubi, A., Fritz, B. et TARDY, Y. (1976).** Equilibres entre minéraux et solutions Programmes de calcul appliqués à la prédition de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol XIV(1)*. 13-38

**Edmunds, M. et Smedley, P. (2004).** Fluoride in natural waters. *British Geological Survey*. 302-328

**Edmunds, V. M. et Smedley, P. L. (1996).** Groundwater geochemistry and health: an overview. *From Appleton, J.D., Fuge, R. & McCall, G. J. H. (eds), 1996, Environmental Geochemistry and Health, Geological Society Special Publication N°. 113, pp. 91-105.*

**Fawell, J., Bailey, K., Chilton, E., Dahi, E., Fewtrell, L. et Magara, Y. (2006).** Fluoride in Drinking-water (World Health Organization (WHO)). *Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H0QS, UK. IWA Publishing*. 144p.

**Garcia, G. et Hidalgo, M. d. V. (2001).** Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucumán province, Argentina. *Hydrogeology journal 2001(9)*. 597-610

**García, M. G. et Borgnino, I. (2015).** Fluoride in the context of the environment. Chapter: Chapter 1. *In "Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects"*, The Royal Society of chemistry. DOI: 10.1039/9781782628507-00003. pp3-31.

**Gelfer, Y. A. (1968).** factors affecting the fluorine content in natural waters. *Soviet Hydrology, USA 6*. 652-656

**Goni, J., Greffard, J., Leleu, M. et Monition, L. (1973).** Le fluor dans les eaux de boisson. *BRGM, Service Géologique National-France*. 25p

**Groupe Scientifique sur l'Eau (2004).** Fluorures, Dans Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine. *Institut National de Santé Publique du Québec, Groupe scientifique sur l'eau, Fiche Fluorures*. 10p

**Gunnar, J., Prosun, B., Vikas, C. et Singh, K. P. (2005).** Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry 20*. 221-228

**Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. et Ma, R. (2007).** Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of geochemical exploration 93*. 1-12

**Handa, B. K. (1975).** Geochemistry and genesis of fluoride-containing groundwater in India. *Groundwater 13(3)*. 275-281

**INSAE (2004).** Cahier des villages et quartiers de ville - Département des Collines. *Direction des Etudes Démographiques, Institut National de la Statistique et de l'Analyse Economique. Ministère Chargé du Plan, de la Prospective et de l'Analyse Economique. République du Bénin*. 20p

**Jabal, M. S. A., Abustan, I., Rozaimy, M. R. et Al-Najar, H. (2014).** Fluoride enrichment in groundwater of semi-arid urban area: Khan Younis City, Southern Gaza Strip (Palestine). *Journal of African Earth Sciences 100*. 259-266

**Judex, M., Röhrg, J., Schulz, O. et Thamm, H.-P. (2009).** IMPETUS Atlas du Bénin. Résultats de recherche 2000 – 2007. *Département de Géographie, Université de Bonn*. 144pp

**Kierdorf, H., Kierdorf, U. et Sedlacek, F. (1999).** Monitoring regional fluoride pollution in the Saxonian Ore mountains (Germany) using the biomarker dental fluorosis in roe deer (*Capreolus capreolus L.*). *Science of the Total Environment 232*. 159-168

**Kouser, L., Raghavendra, H. U., Narahari Rao, K. L., Prabhakar, B. C. et Panner, S. A. (2013).** Hydrogeochemical Studies on Fluoride Concentration in Groundwater of Kamalavathi River Basin, Gulbarga and Yadgiri Districts, Karnataka, India. *Research and Reviews: Journal of Engineering and Technology ISSN: 2319-9873.* 178-188

**Krishnaraj, S., Kannusamy, V., Murugesan, V., Subramanya, S., Sabarathinam, C., Paluchamy, A. et Rama, M. (2010).** Assessment of groundwater quality with special emphasis on fluoride contamination in crystalline bed rock aquifers of Mettur region, Tamilnadu, India. *Arab J Geosci DOI 10.1007/s12517-010-0162-x.* 12p

**Malcuit, E. (2012).** Origine de la minéralisation des eaux dans un aquifère multicouche profond-Exemple de la "la zone minéralisée de l'Entre Deux-Mers"(Bassin Aquitain, France). *Thèse de doctorat, Université de Bordeaux3.* 456p

**Mazet, P. (2002).** Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. *Mémoire de DEA, Université des Sciences et Technologies Montpellier II/Hydrosciences-Monptellier.* 45p

**MEHU (1998).** Rapport national sur la Diversité Biologique au Bénin. *Ministère de l'Environnement, de l'habitat et de l'Urbanisme. Cotonou, Rép. du Bénin.* 69pp

**Murray, J. J. (1986).** Appropriate use of fluorides for human health. *World Health Organization, Geneva.* 83p

**Nagaraju, A., Sarma, M., Aitkenhead-Peterso, J. et Sunil, K. (2010).** Fluoride incidence in groundwater: a case study from Talupula, Andhra Pradesh, India. *Environ Monit Assess 172.* 427-443

**Naulleau, G. (2008).** Données actuelles sur la fluorose dentaire. *Thèse pour le Diplôme d'Etat de Docteur en Chirurgie Dentaire, Université de Nantes.* 184p

**Orekan, V., Tente, B., Houndagba, C. J. et Abdoulaye, D. (2007).** Utilisation des terres au Bénin. 11p.

**Pontié, M., Diawara, C. K. et Rumeau, M. (2002).** Streaming effect of single electrolyte mass transfer in nanofiltration: potential application for the selective defluorination of brackish drinking waters. *Desalination 151.* 267-274

**Prystupa, j. (2011).** Fluorine—A current literature review. An NRC and ATSDR based review of safety standards for exposure to fluorine and fluoride. *Toxicology Mechanisms and Methods 21(2).* 103-170

**Ravi, R. (2004).** Fluorosis. , *Community Medecine PGIMS Rohtak.* 42 slides.

**Reddy, D. V., Nagabhushanam, P., Sukhija, B. S., Reddy, A. G. S. et Smedley, P. L. (2010).** Fluoride dynamics in the granitic aquifer of the Wailapally watershed, Nalgonda District, India. *Chemical Geology 269* (2010). 278-289

**Rupasinghe, M. S., Banerjee, A., Pense, J. et Dissanayake, C. B. (1984).** The Geochemistry of Beryllium and Fluorine in the Gem Fields of Sri Lanka. *Mineralium Deposita 19*(1984). 86-93

**Saxena, V. K. et Ahmed, S. (2003).** Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology 43.* 731-736

**Seraphim, H. R. (1948).** Some aspects of the geochemistry of fluoride *Thèse de Doctorat, Massachusetts Institut of Technology.* 110p

**Srinivasamoorthy, K., Chidambaram, S., Prasanna, M. V., Vasanthavihar, M., John, P. et Anandhan, P. (2008).** Identification of major sources controlling groundwater chemistry

from a hard rock terrain – A case study from Mettur taluk, Salem district, Tamil Nadu, India. *J. Earth Syst. Sci.* **117**(1). 49-58

**Susheela, A. K. et Keast, G. (1999).** Fluoride in Water: An overview. *Unicef WATERfront(Issue 13 - December 1999)*. 11-13

**Sy, M. H., Sene, P., Diouf, M. M. et Diouf, S. (1996).** Fluorose osseuse au niveau de la main: A propos de deux observations. *Ann Chir Main (Ann Hand Surg)* **15**(2). 109-114

**Travi, Y. (1993).** Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du sénégal, Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines. *Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay*. **155p**

**Travi, Y. et Chernet, T. (1998).** Fluoride contamination in the Lakes Region of the Ethiopian Rift: Origin, mechanism and evolution. *IAEA-TECDOC 1046*. 95-105

**Travi, Y. et Faye, A. (1991).** Fluoride in Paleocene aquifer in Senegal: An example of contamination of a confined aquifer by its roof zone, aggravated by an intensive exploitation. *XXIII I.A.H Congress "Aquifer overexploitation"*, Canary Islands, Spain. 171-174.

**Tsurumaki, M. et Sakuramoto, Y. (1976).** genesis of high fluoride water in the Rokho Mountains, Hyogo prefecture, Japan. *J. Geosci., Osaka City Univ.*, **20**. 1-17

**Walter, J. (2010).** Les eaux souterraines à salinité élevée autour du lac Saint-Jean, Québec: Origines et incidences. *Mémoire de Maîtrise en Sciences de la Terre, Université du Québec*. **186p**

**World Health Organization (2008).** Guidelines for drinking-water quality. Volume 1. *World Health Organization*. **668p**

## **Partie II. Résultats d'investigations**

# Chapitre IV. Hydrogéochimie et origine des fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines des aquifères du précambrien du Bénin central

---

## Préambule

Ce chapitre a pour but d'identifier et de décrire dans un premier temps les processus gouvernant la minéralisation globale des eaux souterraines de la région d'étude et, dans un second temps, les mécanismes d'enrichissement anormal de ces eaux en fluorure. Pour atteindre ces résultats, les investigations ont été basées sur des données hydrochimiques explorées à l'aide d'outils classiques d'hydrogéochimie et d'analyses statistiques multivariées (Analyses en Composantes Principales notamment). Les résultats de ces investigations sont présentés sous forme d'un article (en anglais) qui a été soumis pour publication à la revue *Environmental Earth Sciences*. L'article comporte une partie principale (introduction à conclusion) et un Supplément Matériel (*Supplementary Material (SM)*). Le *Supplementary Material* est fourni dans ce rapport de thèse aux *Annexe 1 et 2*.

Il est important de préciser que l'article reprend dans sa partie généralité, certaines informations déjà mentionnées dans la première partie de ce document (Cadre général) afin de permettre aux futurs lecteurs de l'article, quand il sera publié, de mieux comprendre le cadre contextuel de l'étude.

**Article: Hydrogeochemical mechanisms governing the mineralization and elevated fluoride (F<sup>-</sup>) contents in Precambrian aquifer groundwater in central Benin, Western Africa**

Yao Yélidji Joël Tossou<sup>1,2\*</sup>, Philippe Orban<sup>1</sup>, Julie Gesels<sup>1</sup>, Soulémana Yessoufou<sup>2</sup>, Moussa Boukari<sup>2</sup> & Serge Brouyère<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. University of Liège, Hydrogeology – GEOMAC, Building B52/3 - Sart Tilman, 4000 Liège, Belgium

[yao.tossou@doct.ulg.ac.be](mailto:yao.tossou@doct.ulg.ac.be) ; [tossou\\_joel@yahoo.fr](mailto:tossou_joel@yahoo.fr)

<sup>2</sup>. Université d'Abomey-Calavi, Institut National de l'Eau, Laboratoire d'Hydrologie Appliquée, 01 BP 4521 Cotonou, Bénin

**Article submitted in *Environmental Earth Sciences***

*Abstract*

Elevated concentrations of fluoride ( $F^-$ ) in drinking water cause severe health problems, like dental and skeletal fluorosis. High concentrations of fluoride are often observed in crystalline aquifers around the world. However, the hydrogeochemical mechanisms leading to such elevated fluoride concentrations are usually not fully understood. This is the case in central part of Benin (Western Africa), where groundwater from Precambrian crystalline bedrock aquifers is the main source of drinking water. In this context, this research aims to identify the hydrogeochemical processes governing groundwater mineralization and the origin of the high fluoride concentrations.

The investigations are based on groundwater samples collected in the central part of the country (Department of Collines). The hydrogeological system consists of a thin altered bedrock layer (shallow aquifer) and a deep fractured crystalline bedrock (deep aquifer).

The collected dataset was explored using geochemical approaches and multivariate statistics. The results reveal that Groundwater mineralization is derived from the hydrolysis of silicate minerals, but it is also influenced by anthropogenic effects, particularly in the shallow reservoir. However, the fluoride has a natural origin, primarily from the weathering of silicate minerals (biotite primarily). Ion exchanges between groundwater and the rock matrix also occur. Saturation of the water with respect to calcite and the precipitation of this mineral, which reduces calcium activity, also favor the release of fluoride from rocks. Further investigations will study the links among crystalline rock types, the associated primary minerals and fluoride concentrations to identify the geological contexts that are more prone to these problems.

*Keywords:* fluoride, Hydrogeochemistry, groundwater, crystalline aquifer, Benin.

## IV.1. Introduction

Fluoride ( $F^-$ ) is an essential element in the human diet. At reasonable concentrations, it is essential for human health, mainly for the formation and protection of teeth and bones. However, fluoride becomes toxic to teeth and bones if consumed in excess (*Edmunds et al., 2004*). Excess fluoride ingestion causes dental fluorosis and, in extreme cases, skeletal fluorosis. Drinking water constitutes the main source of fluoride in the human diet (*World Health Organization - Who, 2008*). Thus, high concentrations of fluoride in water (more than 2 mg/L) can lead to dental fluorosis (yellow and brown or marbled teeth), whereas low concentrations (< 0.6 mg/L) can lead to dental decay. Adequate doses for human consumption are approximately 0.05 mg/day/kg body weight (*Bell et al., 1988*). For humans, the suitable content in water ranges from 1 to 1.5 mg/L, according to the World Health Organization guidelines (*Bell et al., 1988; Fawell et al., 2006; World Health Organization - Who, 2008*).

The presence of fluoride in water is due to natural or anthropogenic sources or a combination of the two. Natural sources are related to the geological conditions of the environment (e.g., volcanic ash or rocks with high fluoride contents), while anthropogenic sources are mainly associated the use of agricultural fertilizers (e.g., phosphate fertilizers) and coal combustion (e.g., for the production of oven bricks) (*Edmunds et al., 2004; Brindha et al., 2011*).

As in many other countries in Africa and around the world, areas with high levels of fluoride in the water associated dental fluorosis cases are present in Benin. The most affected areas are located in the central part of the country (département des Collines) and in the northeastern part (*Dovonon et al., 2011*). The geological material in these regions is mainly Precambrian in age and consists primarily of granite and migmatite-gneiss formations (*Trompette, 1973; Boukari, 1982; Bigioggero et al., 1988*). In these areas, groundwater is the main source of water, both for urban and rural communities. The fluoride contents of groundwater in the area exceed generally WHO guideline values (1.5 mg/L) and can reach more than 7 mg/L in some locations, according to data available in the BDI (Base de Données Intégrées) of the Direction Générale de l'Eau. Approximately 40 % of available water data points in the area display high fluoride contents (more than 1.5 mg/L) (*Dovonon, 2011*).

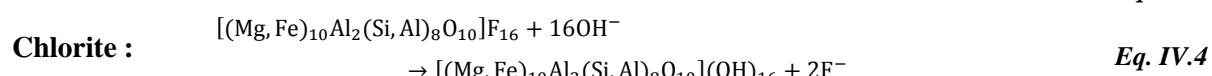
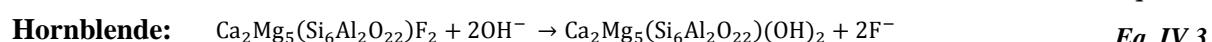
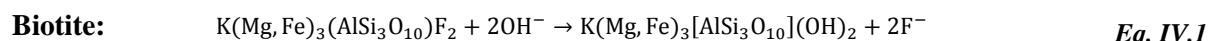
In recent years, some studies have been devoted to the topic of fluoride in Benin, focusing on its distribution in groundwater, its effects on the health of the inhabitants and on propositions

for remediation (*Dovonon, 2011*). However, the hydrogeochemical characteristics of the relevant aquifers have been poorly studied.

The aims of this work are to provide new information on the mechanisms and processes governing water mineralization in the crystalline aquifers of the central region of Benin and to explain the origin of the anomalous concentrations of fluoride in the groundwater. As a first step, the overall water mineralization in the area is discussed, and then the origin and geochemical mechanisms governing the presence of fluoride in the groundwater are investigated.

## IV.2. Short review of fluoride hydrogeochemistry

Fluoride in crystalline aquifer is closely related to the presence of minerals such as fluorite ( $\text{CaF}_2$ ); cryolithe ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ); topaze ( $\text{Al}[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$ ); apatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ ); micas, including biotite ( $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$ ) and muscovite ( $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$ ); amphiboles, such as hornblende ( $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5[\text{Si}_6(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$ ); and sphène ( $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ ) (*Seraphim, 1948; Handa, 1975; Josephus Thomas et al., 1977; Travi, 1993; Susheela et al., 1999; Edmunds et al., 2004*). Some clay minerals, such as illite, chlorite, and smectite, also contribute greatly to fluoride enrichment by promoting ion exchange between fluoride and hydroxides because of the similarity in ionic radius. Substitution (the substitution of  $\text{OH}^-$  in water for  $\text{F}^-$  in clay and silicate minerals) also contributes to the presence of fluoride in the water, as demonstrated by the following equations (*Travi, 1993; Apambire et al., 1997*). Alkaline terrains are more favorable for anionic exchange reactions (*Saxena et al., 2003; Guo et al., 2007; Dey et al., 2012*).



Once in water, in addition to the free form ( $\text{F}^-$ ), fluoride may exist in soluble complexes with polyvalent cations, such as que  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $(\text{MgF}^+)$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{FeF}^{++}$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{AlF}^{++}$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{CaF}^+$ ),  $\text{Na}^+$  ( $\text{NaF}$ ) and  $\text{Si}$  ( $\text{SiF}_6^-$ ), depending on the water pH (*Darell et al., 1977*), as well as with trace elements present in water, such as B, Be, Si, U, V and rare earth elements. Free fluoride ( $\text{F}^-$ ), however, is the predominant species in most groundwater reservoirs worldwide

(approximately 95 %) because complexes are not stable and may be present only in low concentrations under acidic conditions (pH values less than 3.5) (*Goni et al., 1973; Darell et al., 1977; Travi, 1993; Mazet, 2002*).

Fluoride concentrations in groundwater also depend on the saturation state of the water with respect to fluorite ( $\text{CaF}_2$ ); thus, it is limited by the solubility constant (K) of fluorite (*Travi et al., 1998; Mazet, 2002; Appelo et al., 2005*).

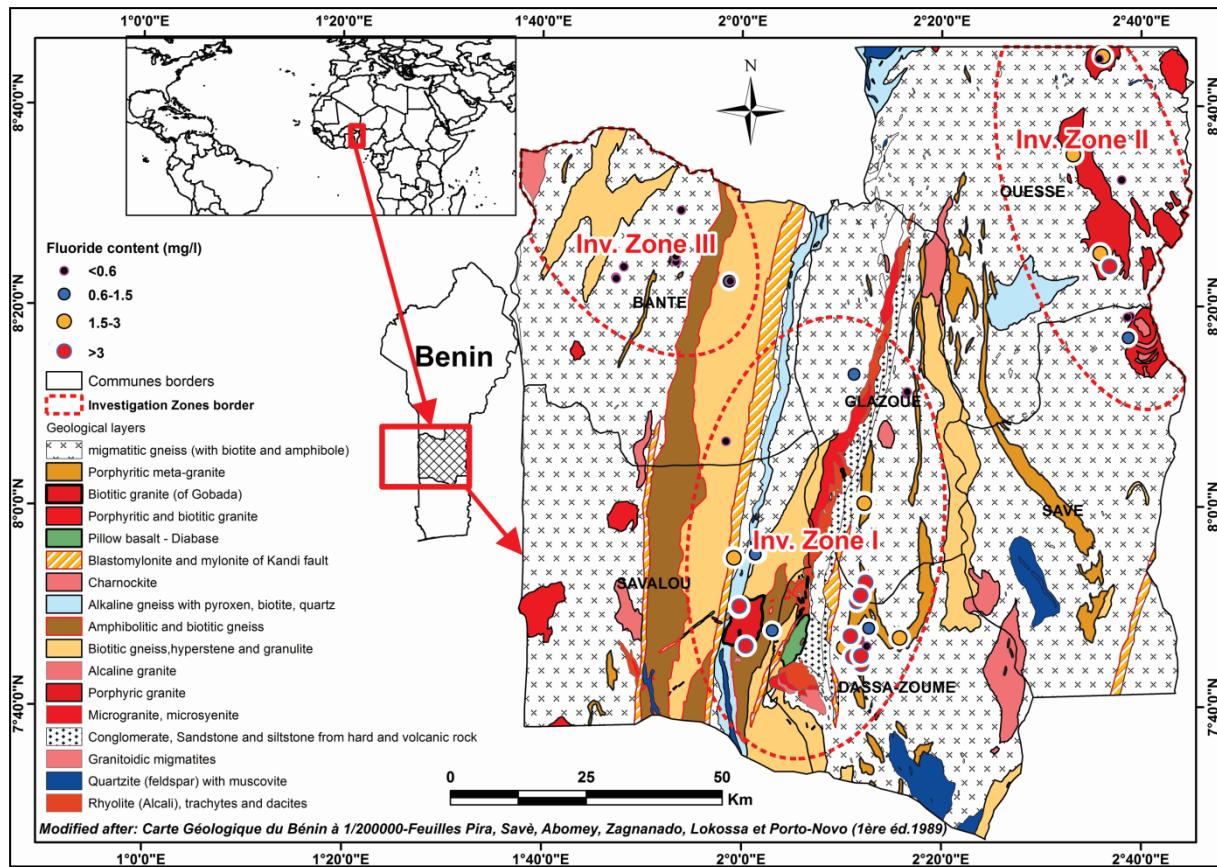


$$K_{(\text{fluorine})} = [\text{Ca}^{2+}] * [\text{F}^-]^2 = 10^{-10.57} \text{ at } 25 \text{ }^\circ\text{C} \quad \text{Eq. IV.6}$$

The calcium carbonate equilibrium of the water also indirectly controls the fluoride hydrogeochemical behavior in groundwater because of the common ion effect with other calcium minerals. Therefore, most of the time, it is controlled by the state of saturation of the water with respect to carbonate minerals, such as calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) or dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), or sulfate minerals, such as gypsum( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). In particular, excess bicarbonate in groundwater may promote the precipitation of calcite (*Deutsch, 1997; Appelo et al., 2005*) and the concomitant release of fluoride into groundwater. Temperature and pH are also factors influencing the dissolution and saturation of water with respect to the minerals mentioned above (*Goni et al., 1973; Travi et al., 1991; Deutsch, 1997*).

### IV.3. Description of the study area

The study area corresponds to the so-called "département des Collines" administrative region of Benin. This department (**Figure IV.1**) is located in the central part of the country, between latitudes  $7^\circ 27'$  and  $8^\circ 46'\text{N}$  and longitudes  $1^\circ 39'$  and  $2^\circ 44'\text{E}$ . It covers approximately 14,000 km<sup>2</sup> with six administrative districts (so-called communes): Bantè, Dassa-Zoumé, Glazoué, Ouessè, Savalou and Savè. In 2013, there were 716,558 inhabitants in the department (*Adekambi, 2005; INSAE, 2013*). The population growth rate is approximately 2.6 %/year.



**Figure IV.1** Map of the study area showing geological layers, and samples locations with fluoride contents variation

The climate of the region is mainly of the Sudan-Guinean type. It is characterized by one rainy season (from May to October) and one dry season (from November to April). The mean annual rainfall (at Savè) over the last three decades (1981-2010) has been 1100 mm. Temperature varies from 21 °C to 35 °C, with an average value of 28 °C. The lowest temperatures are observed between December and January (Harmattan) and between July and August (rainy season), while the highest temperatures are observed between February and April and between October and November. The annual mean actual evapotranspiration (AET) has been approximately 1000 mm/year over the period from 1981 to 2010. The western part of the area is drier than the eastern part, where there are many hills.

The landform is a relatively homogeneous peneplain on the Precambrian basement, with an average elevation varying from 170 m in the north to 60 m in the south. There are series of scattered inselbergs with abrupt slopes, mainly in Dassa-Zoumé, Savè, and Savalou, and small chains of hills that can extend over longer distances (more than ten kilometers). The highest elevations are located at the mountain summits in Dassa-Zoumé (465 m), Savalou (520 m) and Savè (400 m) (*Dubroeucq, 1977; Igue et al., 2001; Oloukoi et al., 2006*).

**Figure IV.1** presents the different geological formations in the region. According to previous studies (*Aicard, 1957; Pougnet, 1957; Bigioggero et al., 1988; Faure et al., 1996*), the area is dominated by three main geological units of Precambrian age (500-600 Ma): migmatitic gneiss, granites, and porphyritic gneiss (biotitic and amphibolitic). Blastomylonites, alkali granites, biotitic granite and alkaline rhyolites are also present in the area. A large portion of the southern and eastern regions of the department is covered by granitoids in addition to the migmatitic layers. In the southern part, the basement is overlain by sedimentary formations restricted to a narrow tectonic basin (the Daho-Mahou series) in the Dassa-Zoumé region. In the northwest, gneissic and migmatitic formations are dominant.

The mineralogy of the rocks is dominated by quartz, biotite, feldspars, amphibole and accessory ilmenite, titanite, epidote, apatite, and fluorite (*Boussari, 1975; Bigioggero et al., 1988*).

The study area includes various soil types derived from the alteration of the crystalline substrata. The soils are mostly thin (bedrock is reached at a few meters depth) except in the northwestern part of the department, where the thicknesses are greater. The soils also have various mineralogical compositions according to the petrographic nature of the bedrock and topography (*Volkoff, 1976*). On the lower slopes and in depressions, hydromorphic soils, which are temporarily or permanently waterlogged, are present. On slopes of less than 5 %, deep soils without gravel are present. On very steep slopes (greater than 5 %) and on the summits, shallow mineral soils containing gravel cover the bedrock. The dominant soils are ferruginous soils on leached embrechite, with iron segregation (20 %) and hydromorphic leached soils on embrechite and gneiss (19 %) (*Bossa et al., 2012*). Many embrechites have produced vertic clay rich in kaolinite (*Volkoff, 1976*).

The aquifers of the area are typical of those frequently present in tropical regions with a crystalline basement. Two aquifer types are present: a shallow aquifer is developed in the altered regolith layer overlying the deep discontinuous aquifer in fractured zone (*Boukari, 1982*). The aquifer type is therefore a bilayer "weathered zone - fractured zone". Its yield depends mostly on two parameters: the thickness and effective porosity of the regolith on one hand and the fracture density in the basement on the other.

Fractured aquifers are the most productive and most used for water supply via boreholes equipped with hand pumps. Regolith aquifers are less productive for sustainable use,

especially during the dry season, because most boreholes and wells drilled in this layer dry up very early. This aquifer is usually exploited through traditional open and large-diameter wells.

The regolith aquifers show low permeability ( $1 \times 10^{-7}$  to  $9 \times 10^{-7}$  m/s), with effective porosity ranging between 2 and 5 %, depending on the bedrock. In a fractured body, the effective porosity is very low, only 0.1 to 0.2 %. The transmissivity depends greatly on the rate and width of the fractures. It generally decreases from the regolith layers to the fractured zone (**Boukari, 1982; Chilton et al., 1995**).

Communication between the two main groundwater reservoirs is quite developed; thus, the two aquifers can be considered a single aquifer system in which the regolith layer primarily plays a storage function and the fractured zone a transmissive one. **Guihéneuf et al. (2014)** have shown that in the crystalline aquifer, during high groundwater level conditions, the saprolite-granite interface controls groundwater flow at the watershed scale. In contrast, when groundwater levels are lower than this interface, hydrological compartmentalization appears, due to a decrease in the number of transmissive fractures with depth, which in turns considerably decreases connectivity with depth. Subsequently, the terms "shallow reservoir" and "deep reservoir" will be used for the regolith aquifer and the fractured aquifers, respectively.

Groundwater depths (relative to the ground surface) vary spatially and greatly between the wet and dry seasons. During the wet season, the water table ranges between 0.5 and 5 m beneath the surface, and during the dry season, it drops to approximately 4 to 18 m, depending on the situation of the well on the topography.

#### IV.4. Data and methods

Due to the large extent of the department (14,000 km<sup>2</sup>), water sampling was concentrated mainly in the southern part of the department, covering a part of Dassa-Zoumé, Savalou and Glazoué municipalities, where dental fluorosis prevalence is the highest (35 % of the population), according to **Dovonon, L. (2011)**. Some samples, however, were taken in the extreme northeastern (Ouessè and Savè) and northwestern areas (Bantè), where dental fluorosis cases are rare. The sampling sites in the so-named Investigation Zone are shown in **Figure IV.1**.

Groundwater samples were collected from both reservoir types (shallow altered and deep fractured reservoirs). Two borehole types are sampled, depending on the reservoir: large-

diameter dug wells for the shallow reservoir and drilled wells with hand or foot pumps for the fractured reservoir. A total of 162 samples were collected during two field campaigns in November 2013 (83 samples), corresponding to high groundwater levels (end of the wet season), and April 2014 (79 samples), corresponding to low groundwater levels (end of the dry season). The list of sampling points and their geographic coordinates, together with their relative analytical chemical data are presented in the **Table of Supplementary Material 1 (Annexe 1)**.

Before sampling, the boreholes were purged. Thus, for the boreholes equipped with manual pumps (hand or foot), a quantity of water corresponding to 100 cycles of handle pumping (approximately 100 liters) was evacuated. For dug wells with large diameters, a mini-submersible pump (Tornado 4602820) was used to collect the sample, but the power of this pump was quite low for the purge of the well. In any cases, the wells were in active production at or within the 24 h preceding the sampling period, indicating that the water in the borehole or dug well had been regularly renewed.

At each point, 250 mL of water was collected in a polyethylene bottle and kept cold during the sampling campaign. The bottles were rinsed at least three times with groundwater then filled completely with the sampled water to avoid air bubbles.

In the field, physical-chemical parameters, such as temperature ( $T$  °C), electrical conductivity (EC in  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) and pH, were measured using a multi-parameter *Hanna HI 9913 01* device. Total alkalinity as  $\text{HCO}_3^-$  was also measured on site through volumetric titration using chemical field kits (HACH-AL-DT). The collected groundwater samples were sent for chemical analyses to the Aqueous Phase Analysis Laboratory of the Group of Hydrogeology and Environmental Geology Unit at the University of Liège in Belgium. The following methods were used:

- flame atomic absorption for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{SiO}_2$ ,
- titrimetric method for  $\text{Ca}^{2+}$ ,
- capillary ion analysis (CIA) for  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$ , with  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and  $\text{CO}_2$  being determined by calculation from pH and Complete Alkalimetric Title (CAT) using the Rodier formula.

The collected hydrogeochemical dataset was explored using geochemical approaches and multivariate statistics to investigate the origin of the groundwater mineralization and processes controlling fluoride behavior.

The results of the chemical analyses show acceptable errors (less than 5 %) in the electrical charge balance (cations vs. anions).

No significant difference is observed in the overall mineralization of the water from the wet to the dry periods, as shown by the boxplots in Erreur ! Source du renvoi introuvable.a. Furthermore, the chemical composition of groundwater (major elements) also does not vary sensibly with time, as shown by the graphics in Supplementary Material 2 (*Annexe 2*). The correlation between the two campaigns for each element concentration is close to 1. Hence, it is assumed that groundwater mineralization does not change sensibly with time and that the subsequent global analysis can be based on one groundwater analysis per sampling spot. In this case, the more numerous samples from the dry season campaign (83 samples) are used for the next steps.

## IV.5. Results and discussion

### IV.5.1. General description of groundwater hydrochemistry in the study area

A statistical summary of the chemical data is presented in TABLEAU V.1

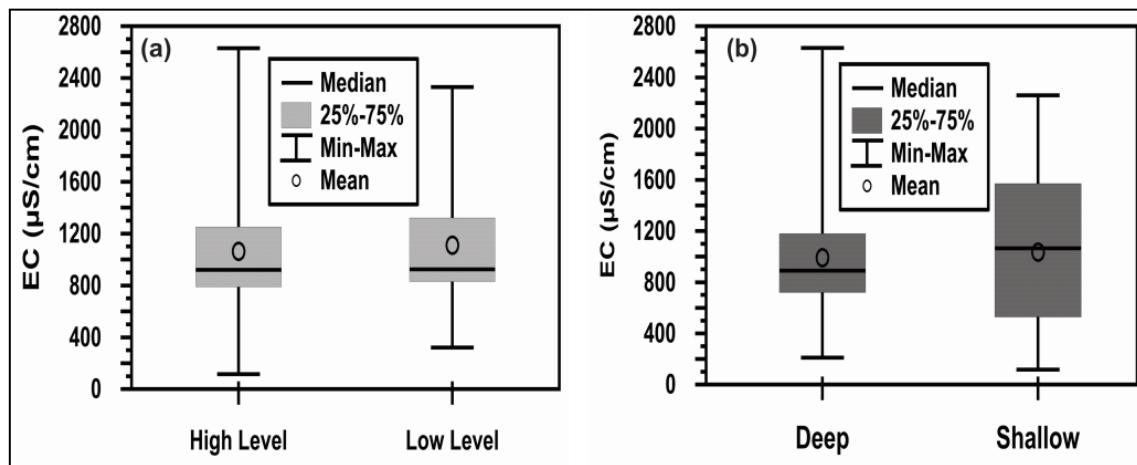
**Table IV.1** Descriptive statistics of the data from the groundwater chemical analyses

Parameters (*)	Min.	Max.	Mean.	Med.	P25	P75	Standard deviation	Coef. Var.	National Guideline	% of samples exceeding guideline
pH	5.9	8.0	6.8	6.9	6.6	7.1	0.4	5.9	6.5-8.5	
Temp	27.7	35.0	29.6	29.6	28.9	30.2	1.0	3.5		
EC	109.9	2200.2	916.8	817.3	615.8	1097.8	476.7	52.0		
Ca <sup>2+</sup>	11.87	207.48	75.15	62.26	46.21	97.12	44.86	59.69	100	20 %
K <sup>+</sup>	0.74	130.97	11.99	5.60	3.82	7.94	23.23	193.72	120	5 %
Mg <sup>2+</sup>	1.41	110.71	24.89	21.76	12.73	32.48	19.45	78.13	50	5 %
Na <sup>+</sup>	7.93	128.30	50.45	49.76	25.78	65.64	26.51	52.54	200	
Cl <sup>-</sup>	2.19	260.92	67.67	52.61	20.40	103.07	59.55	88.01	250	5 %
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	< DL	427.53	75.98	34.67	1.64	115.95	101.46	133.53	45	40 %
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.47	148.02	30.62	17.70	5.06	45.60	33.68	110.00	500	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	60.91	659.37	283.34	274.77	164.36	374.39	136.85	48.30	-	
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.01	2.54	0.44	0.30	0.11	0.64	0.45	102.85	-	
F <sup>-</sup>	< DL	7.19	2.01	1.54	0.61	3.18	1.62	80.93	1.5	50 %
SiO <sub>2</sub>	20.51	108.40	58.78	55.93	43.18	73.01	19.85	33.77	-	

(\*) All parameters are in mg/L, except EC (µS/cm), Temp (°C) and pH.

The pH ranges between 5.91 and 8.02. In the deep reservoir, it varies between 5.9 and 7.94 (average: 6.86, median: 6.95) whereas in the shallow reservoir, it ranges between 6.39 and 8.02 (average: 7.08, median: 7.20).

The electrical conductivity (EC) values are between 109  $\mu\text{S}/\text{cm}$  and 2700  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (average: 916  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , median: 817  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), indicating moderately to highly mineralized groundwater. The groundwater samples from the shallow reservoir appear to be more mineralized than those from the deep reservoir (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.b**). Usually, if one assumes longer transit and residence times, groundwater should naturally be more mineralized in deep reservoirs. Additionally, because the shallow reservoir is primarily composed of rocks that have been strongly leached over time, it should contribute to a lesser extent to groundwater mineralization. The probable factor that explains the higher mineralization observed at shallow depth is the anthropogenic contribution of waste water effluents containing significant quantities of chemical elements, such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ , as well as the evapotranspiration effect, which tends to concentrate the dissolved compounds (**Faillat, 1986; Faillat et al., 1993; Kamagaté, 2006; Kamagaté et al., 2011**).

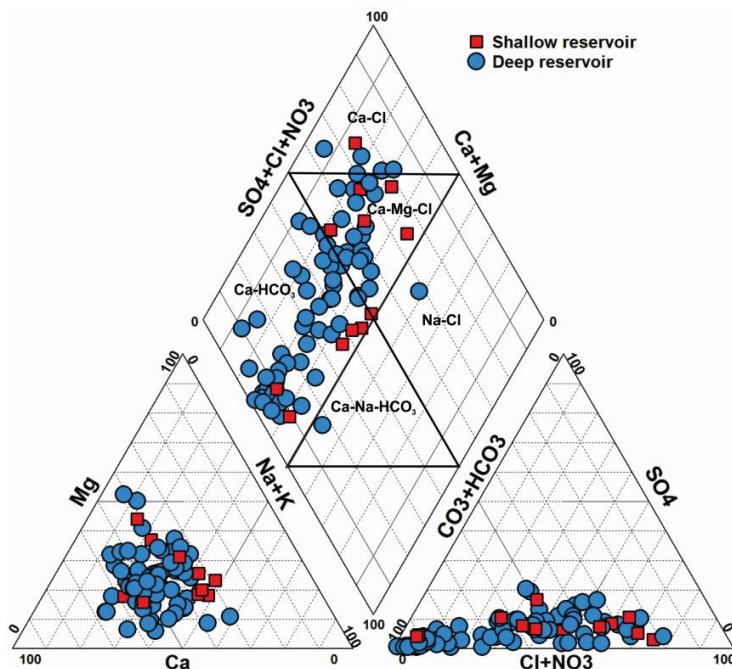


**Figure IV.2** Groundwater mineralization according to (a) the sampling period and (b) the reservoir type

The **Figure IV.3** shows that the  $\text{Ca} - \text{HCO}_3$  chemical type is dominant, followed by the  $\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cl}$  type.

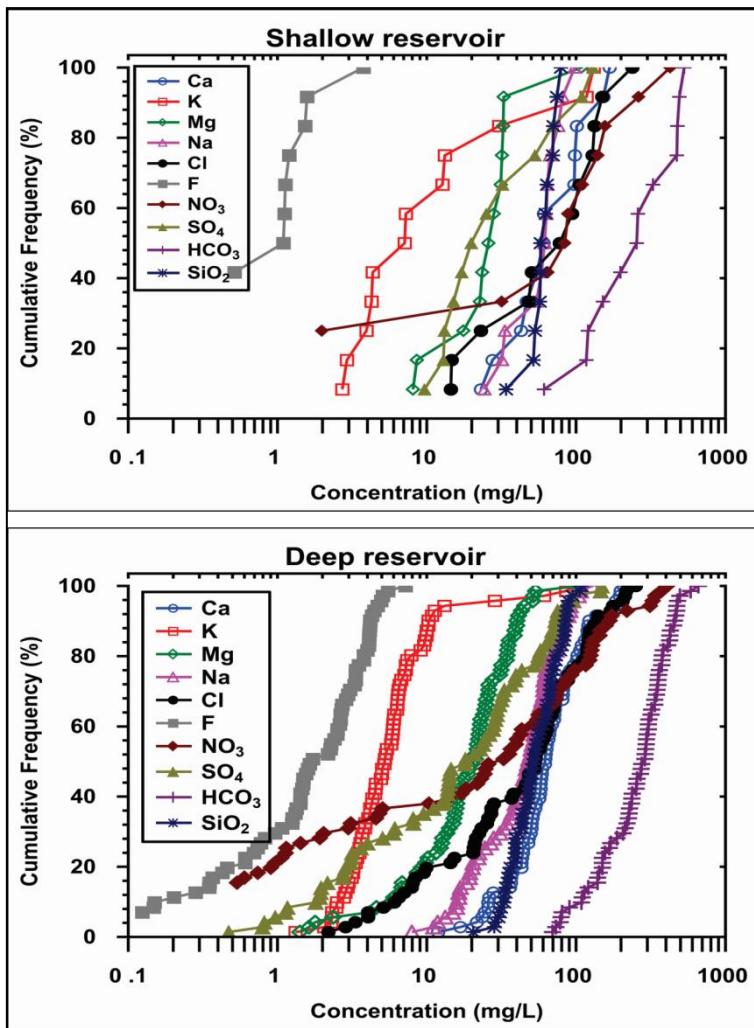
For both aquifer types (shallow and deep reservoirs), the mean concentrations of the major cations and anions (in meq/L) show the following order of abundance:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$  for cations and  $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  for anions. Generally speaking, the similarity of

hydrochemical facies in the shallow and deep reservoirs indicates probable interactions between both reservoirs (*Kamagaté et al., 2011*).



**Figure IV.3** Piper diagram showing water types according to the reservoir types

**Figure IV.4** shows the cumulative frequency plots of dissolved element concentrations in the shallow and deep reservoirs. These plots can help to point out influences of natural or anthropogenic on the groundwater mineralization (*Edmunds et al., 2003; Ladouce et al., 2004; Appelo et al., 2005; Shand et al., 2007; Potot, 2011*). The plots show that, for both reservoir, for some chemical elements such as  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ , the distributions exhibit breaks in the slope or irregular distribution. This suggests that their concentrations in the groundwater are influenced by anthropogenic or external inputs. In particular,  $\text{K}^+$  present normal distribution for most samples, except for the highest concentrations (only three samples in the deep reservoir and two in the shallow one) where the curve displays convex slope. These sampling points with highest content of  $\text{K}^+$  are situated in urban area, closed to an ancient large waste deposit in the municipality of Dassa-Zoumé. This case suggests that concentration of the concerned samples may be due to local pollution, mainly from the wastes compounds, according to *Ladouce et al. (2004)*. The other chemical compounds show more regularly shaped cumulative frequency plots corresponding to normal concentration distributions and suggesting that their occurrence in groundwater is related to natural processes, mainly water-rock interactions.



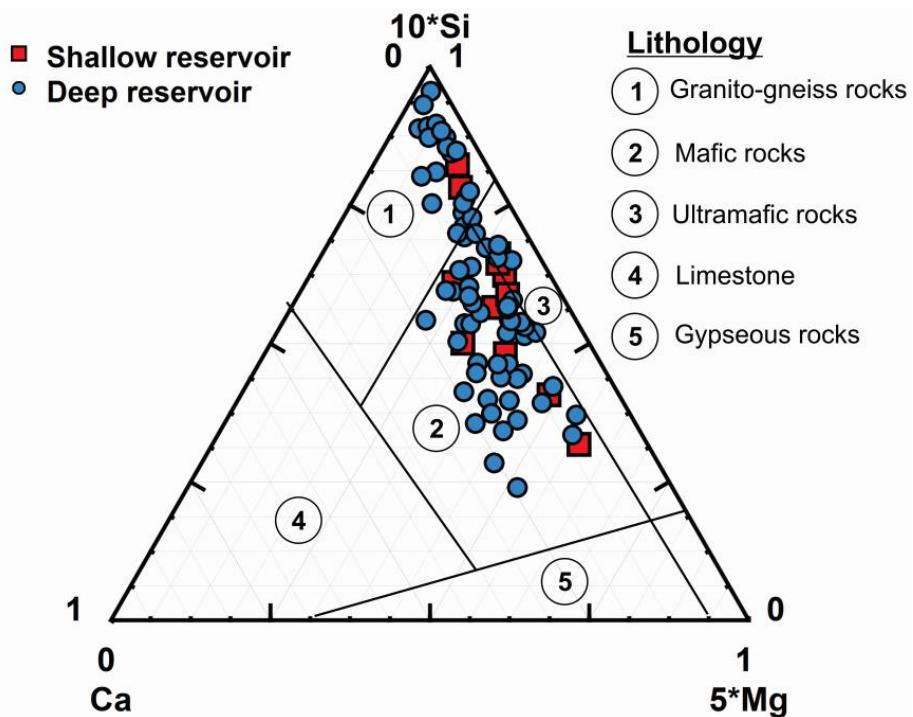
**Figure IV.4** Cumulative frequency diagram of major elements concentrations including  $\text{SiO}_2$  and  $(\text{F}^-)$  for reservoir type

#### IV.5.2. Groundwater mineralization mechanisms in the area

In crystalline basement aquifers, groundwater mineralization is naturally dominated by hydrolysis of primary silicate minerals, sometimes followed by the dissolution of carbonate minerals if those are present (Schoeller, 1959; Travi, 1993; Appelo *et al.*, 2005). Other chemical reactions and processes, such as mineral precipitation, ion exchange or evapotranspiration, can also be involved in the hydrogeochemical processes.

The ternary diagram  $[\text{Ca} - 5 * \text{Mg} - 10 * \text{Si}]$  can be used to identify the lithology of rocks in which water has circulated (Pfeifer *et al.*, 2000; Derron, 2004; Adiaffi, 2008). This diagram

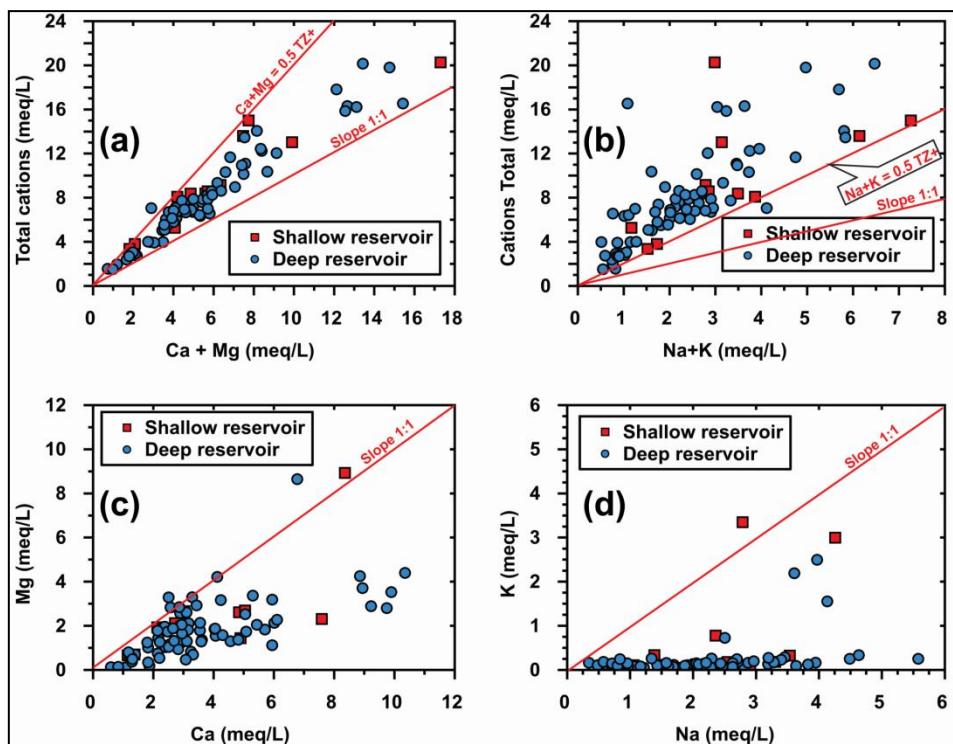
**Figure IV.5** suggests that the groundwater mineralization is mainly derived from the hydrolysis of granite, gneiss and, to a lesser extent, mafic rocks (which contain high concentrations of magnesium and iron). It can also be concluded that the dissolution of carbonate minerals remains almost non-existent or negligible.



**Figure IV.5** Simplified Ternary diagram Ca-5\*Mg-10\*Si for identifying main lithology involved in water mineralization

**Figure IV.6 a** and **b** also indicate that alkaline earth compounds ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) are more significant in proportion (over half of total cations) to alkali metals ( $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ). When comparing the alkaline earth proportions to each other,  $\text{Ca}^{2+}$  generally exceeds  $\text{Mg}^{2+}$  (**Figure IV.6c**). Among the alkali metals,  $\text{Na}^+$  exceeds  $\text{K}^+$  (**Figure IV.6d**). In such a crystalline environment, the abundance of  $\text{Ca}^{2+}$  relative to  $\text{Mg}^{2+}$  among the alkaline earth elements and the abundance of  $\text{Na}^+$  relative to  $\text{K}^+$  among the alkali metals, in addition to the dominance of the  $\text{Ca} - \text{HCO}_3$  facies, suggest significant involvement of plagioclase in the groundwater mineralization.

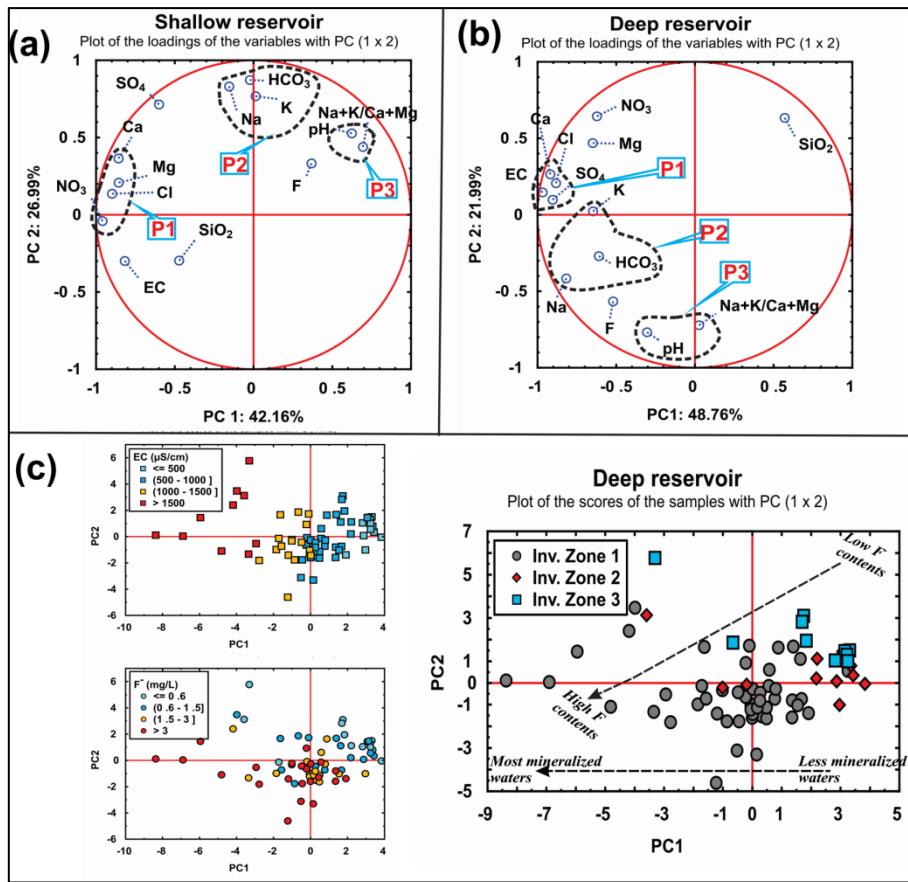
According to the alteration sequence of **Goldich (1938)**, the most weatherable minerals delivering calcium in groundwater are Ca-plagioclase minerals. In this context, the hydrolysis of calcium plagioclase (anorthite) should be predominant (**Stallard et al., 1983; Appelo et al., 2005; Elango et al., 2007**). The alteration or influence of other minerals, such as albite, orthoclase, ferromagnesian minerals (mica, amphibole, etc.) or clays, appears to be secondary.



**Figure IV.6** Bivariate plots showing comparison between (a) Ca +Mg (alkaline earth) to Total cations, (b) Na+K (metal alkali) to Total cations<sup>a</sup>, (c) Ca to Mg and (d) Na to K

Principal Component Analysis (PCA) was performed to better discriminate among the hydrochemical phenomena contributing to the mineralization of the groundwater. PCA was performed for each reservoir type separately. In addition to the major ions, fluoride, pH and the ratio  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  were considered in the PCA. The pH and the ratio  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  were taken into account to determine the influence of acidic conditions and cation exchange reactions, respectively, on fluoride mobilization in groundwater. All the variables were first normalized to minimize weighting effects. The first two principal components (PCs), which account for approximately 70 % of the total variance in each case, were adopted for interpretation. Fig. 7 summarizes the PCA results through the representation of chemical parameters in the plane defined by the axes of components 1 (PC1) and 2 (PC2). Three clusters can be distinguished in this matrix for the both reservoirs. Pole 1 (P1) includes elements that are more correlated with  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$  and may be more influenced by external inputs. In Pole 2 (P2),  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , and  $\text{K}^+$ , that are often derived from water rock interaction in crystalline reservoir, as shown by *Shahid et al. (2010)* are present. This pole represents water-rock interactions indicator. Pole 3 (P3) consists of pH and the ratio  $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)/(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  that are indicator of ions exchanges.

<sup>a</sup> TZ<sup>+</sup> on slope lines means also Total Cations



**Figure IV.7** Bivariate plots of the different PCs (PC1xPC2) **(a)** and **(b)** for the variables respectively in shallow reservoir and deep reservoir and **(c)** for the samples according to EC ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), F- (mg/L) and Investigation Zones showing spatial differentiation in groundwater mineralization

In both reservoirs, PC1, with the highest variance, has a strong relationship with EC. Thus, this component may represent the most important process controlling the water mineralization.

In the shallow reservoir (**Figure IV.7a**), parameters of pole 1 such as NO<sub>3</sub> and Cl<sup>-</sup>, which are indicators of anthropogenic contamination sources, have strong associations with PC1 (42.16 % of variance). Parameters of Pole 2 (Na<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, K<sup>+</sup>) and SiO<sub>2</sub>, which are generally derived from natural processes such as water-rock alteration, are more correlated with PC2 (26.99 % of variance). Hence, it is inferred that the mineral charges in the shallow reservoir are mainly controlled by external inputs (anthropogenic effects), which exert more influence than the natural processes, such as water-rock interactions.

In the deep reservoir (**Figure IV.7b**), the first component (PC1), which accounts for 48.76 % of the variance, shows relationships with Pole 1 and Pole 2. In this case, correlation between NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and another parameters in Pole 1 is however lower than in shallow reservoir. Furthermore

$\text{NO}_3^-$  is moderately correlated with PC1, suggesting that the influence of anthropogenic inputs still exists but to a lesser extent compared to the shallow reservoir.

Thus, it is assumed that natural processes (water-rock interactions) may be dominant in processes governing water mineralization in the deep reservoir.

A negative correlation is observed between dissolved silica ( $\text{SiO}_2$ ) and some of the ions, mainly those derived from water-rock interactions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{HCO}_3^-$ ), in both reservoirs. According to *Marshall et al., 1982*, *Langmur, 1997*, and *Bourrié, 2010*, this negative relationship can be explained by the singular behavior of amorphous silica chemistry, whose solubility decreases as the concentration of electrolytes (ionic charge) in the solution increases. Thus, the relationship between  $\text{SiO}_2$  and elements such as  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  and  $\text{HCO}_3^-$  and their association with the same PC (PC2 in the shallow reservoir and PC1 in the deep reservoir) confirm the involvement of silica mineral hydrolysis in the water mineralization. As mentioned above, these silica minerals may be the Ca- and Na-rich minerals, such as plagioclase, and K-rich minerals, such as K feldspar, micas (biotite and muscovite), and amphibole, that are present in the area.

Assessing the geochemical behavior of fluoride in the water using PCA is discussed in the following section.

#### **IV.5.3. Factors controlling the occurrence of fluoride in the groundwater**

**Figure IV.1** presents the spatial distribution of fluoride concentrations in groundwater. Fluoride contents range from the detection limit (0.05 mg/L) to 7.18 mg/L with average and median values of 2.00 and 1.54 mg/L, respectively. The highest concentrations are found in the deep fractured reservoir (mean = 2.18 mg/L and median = 1.72 mg/L). In the shallow reservoir, fluoride concentrations are usually low (mean = 0.99 mg/L and median = 1.10 mg/L).

As indicated by the PCA matrix (**Figure IV.7a**), in the shallow reservoir, the quality of  $\text{F}^-$  representation is less, and its loading with the first principal component is also weak. This observation, coupled with the low fluoride contents generally recorded in this reservoir, suggests that the main fluoride-bearing process does not occur in this compartment of the aquifer and instead occurs in the deep reservoir. However, in this reservoir,  $\text{F}^-$  has a strong relationship with elements in the pole 3 (pH and  $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ). A significant

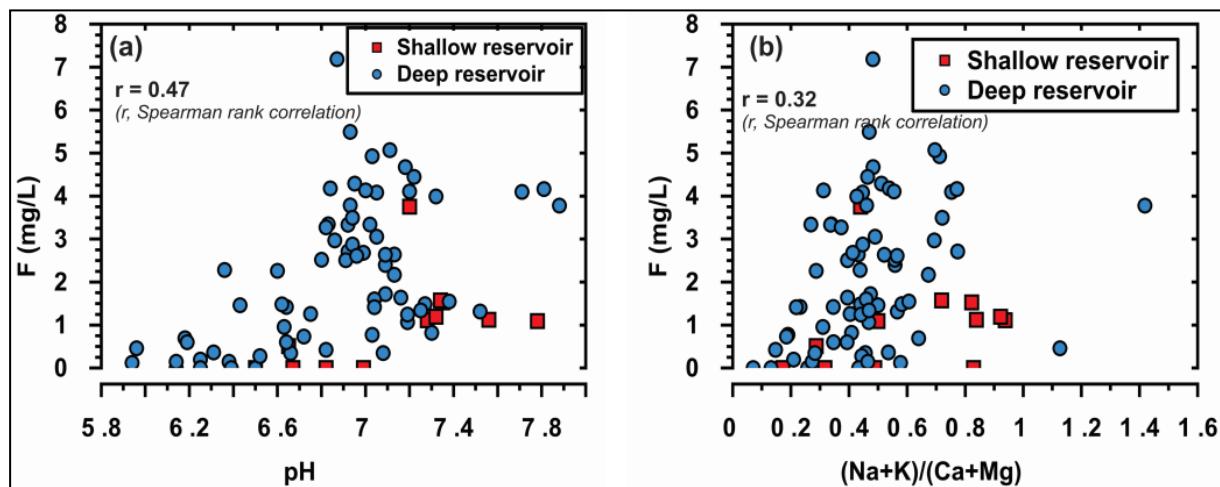
correlation between pH and  $F^-$  suggests that anion exchange may occur, with the substitution of  $OH^-$  from water by  $F^-$  from clay and silicate minerals, contributing to fluoride mobilization in groundwater as shown in **Equations IV.1 to IV.4**. Based on the findings of **Ricour et al. (1977)**, a significant correlation between  $F^-$  and  $(Na^+ + K^+)/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  is also indicative of favorable conditions for cation exchange (sorption of  $Ca^{2+}$  and desorption of  $Na^+$ ) between the reservoir and groundwater. This cation exchange also promotes the mobilization of fluoride in solution by reducing the ionic activity of  $Ca^{2+}$ . According to these observations, it appears that in the shallow reservoir, ions exchanges occur and may contribute to  $F^-$  in the groundwater.

In the deep reservoir, the representation of  $F^-$  in the variables matrix is better than in the shallow reservoir, although it exhibits moderate loading with PC1 and PC2 (**Figure IV.7b**). Furthermore,  $F^-$  has a strong relationship with elements in pole 1 ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $HCO_3^-$ ) and  $SiO_2$  (negatively). This therefore suggests that fluoride may be derived from the hydrolysis of fluoride-rich silicate minerals that contain  $F^-$  and  $K^+$  in their chemical structure, such as biotite, muscovite, amphibole, chlorite, etc. The presence of these minerals in crystalline formations in the area has also been reported by previous geological studies (**Boussari, 1975; Bigioggero et al., 1988; Adissin Glodji, 2012**).

The individuals plot on the two principal components matrix and their classification by group according to EC ( $\mu S/cm$ ),  $F^-$  ( $mg/L$ ) and Investigation Zones respectively (for the deep reservoir) (**Figure IV.7c**) emphasize that the samples plot as three distinct clusters according to the investigation zones. Most of the samples from Investigation Zones 2 and 3 are located in the less mineralized and low fluoride contents field, compared to those of Investigation Zone 1. Thus, this regionalization of fluoride content distribution in water, associated with the finding above that fluoride is derived from natural sources (water-rock interaction) in the area, leads to the conclusion that the underlying geology and nature of the rocks (including their mineralogical and chemical compositions) may play an important role in the fluoride distribution in groundwater. The southern part of the area (Investigation Zone 1), where the fluoride contents in the groundwater are highest, is underlain by various types of rock (gneiss, granite, migmatite, and volcanic and sedimentary series) and is covered by hills. The two other zones are dominated by migmatitic rocks and a few scattered granitic hills.

In the deep reservoir, like in shallow reservoir, it appears that pH and  $(Na^+ + K^+)/(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  have a strong relationship with PC2 and that they are moderately correlated with  $F^-$ . **Figure**

**IV.8** helps to confirm the relationships between  $F^-$ , pH and  $(Na^++K^+)/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$ , as the Spearman rank correlations between the parameters are significant. As mentioned above, these relations demonstrate the existence of ion exchange in the reservoir, leading to fluoride enrichment in the groundwater.

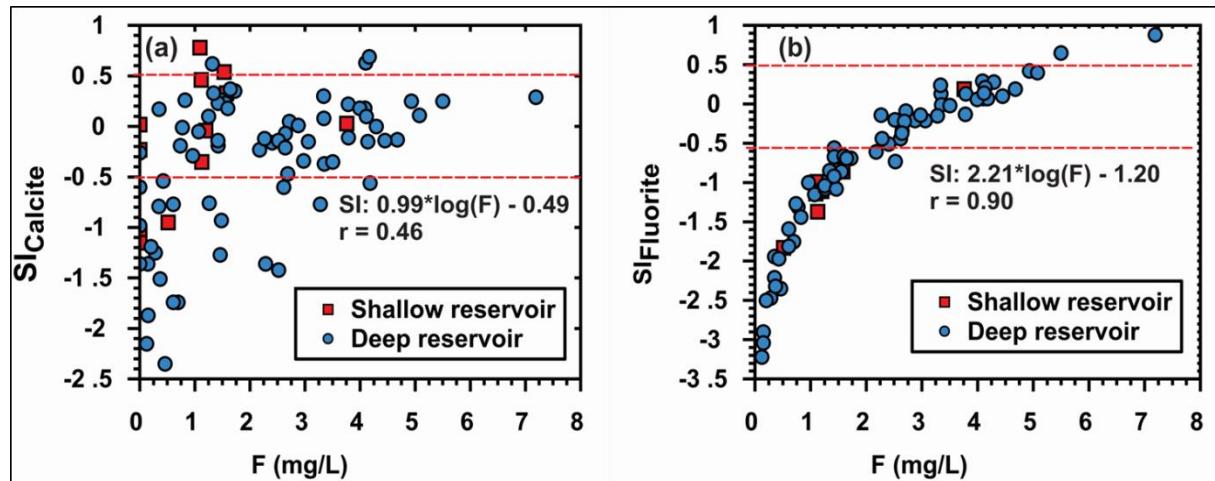


**Figure IV.8** Bivariate plots showing the relationship between ( $F^-$ ), (pH) and  $(Na^++K^+)/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$

For both reservoirs,  $F^-$  has not shown an apparent relationship with anthropogenic pollution indicators, such as  $NO_3^-$  and  $Cl^-$  (Pole 3). On the contrary, its relationship is clearer and stronger with elements such as  $SiO_2$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$ , and  $K^+$  (Pole1), which are derived from natural processes. Hence, it appears that the occurrence of fluoride in groundwater is mainly due to natural processes, such as water-rock alteration phenomena.

The enrichment of fluoride in solution depends also on the saturation state of water with respect to calcite and fluorite. Both calcite and fluorite contain calcium; hence, their solubilities are interdependent (*Travi et al., 1998; Mazet, 2002; Appelo et al., 2005; Salifu et al., 2012*). **Figure IV.9** shows the variation in the saturation state of water with such minerals. In the shallow reservoir, it appears that most samples achieve saturation with respect to calcite (**Figure IV.9a**), whereas they all remain undersaturated with respect to fluorite (**Figure IV.9b**). This early saturation of calcite may be due to an excess of bicarbonate ions, according to *Appelo and Postma (2005)*, who indicated that in crystalline terrains, carbonate precipitation can be the result of an increase in bicarbonate due to silicate mineral weathering. In the deep reservoir, waters reach saturation respect to calcite and fluorite. Thus, the saturation of water with respect to calcite in the shallow aquifer may reduce the content of  $Ca^{2+}$  in the water and create favorable conditions for the release of fluoride as the water migrates to the deep

aquifer. In the deep aquifer, saturation of the water with respect to fluorite may limit the mobilization of fluoride.



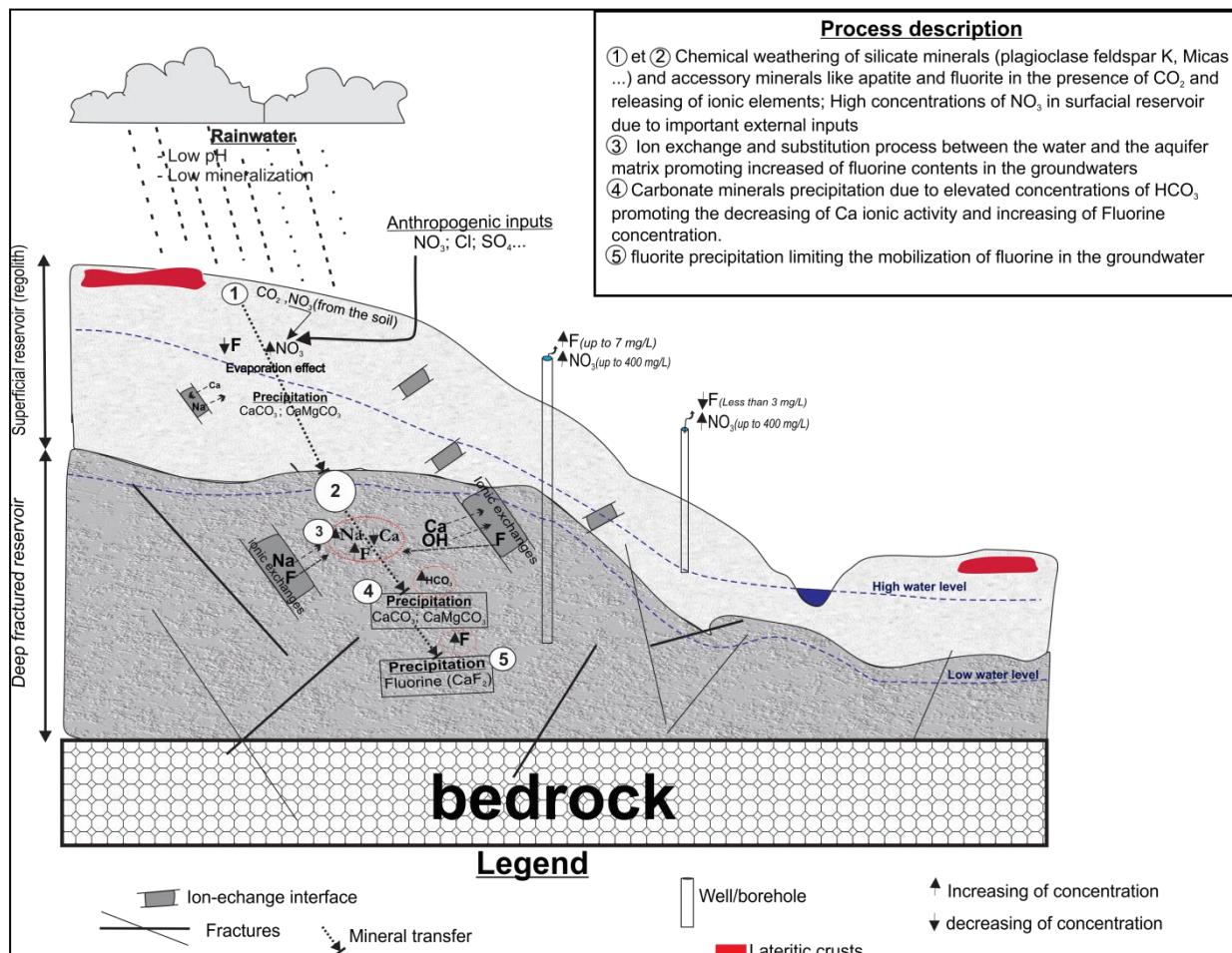
**Figure IV.9** Bivariate plots showing the relationship between (a)  $\text{Ca}^{2+}$  and Saturation Index of Calcite and (b)  $(\text{F}^-)$  and Saturation Index of fluorite

#### IV.5.4. Synthesis of fluoride hydrogeochemistry and its occurrence in groundwater

The results presented above can be summarized as follows to explain the origin of high fluoride concentrations in groundwaters in the area. This process is summarized by the conceptual scheme presented in **Figure IV.10**.

- Rainwater infiltrates into the shallow aquifer first, and the deeper aquifer next. This water is relatively aggressive (low pH and dissolved oxygen). This leads to degradation of organic matter in the upper soil and a further reduction in pH. Weathering of rock materials (mainly silicate minerals) may also start in this layer. All these processes give rise to groundwater mineralization (in particular  $\text{HCO}_3^-$ , silica and cations). An increase in water mineralization, in particular  $\text{HCO}_3^-$ , contributes to calcite precipitation. Ion exchanges ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  cation exchanges and  $\text{F}^-/\text{OH}^-$  anion exchanges) also occur in this reservoir and promote fluoride mobilization in the groundwater.
- As the groundwater continues to infiltrate, the saturation limit of different minerals may be reached (calcite and fluorite) and, more or less at the same time, ion exchange processes ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$  cation exchange and  $\text{F}^-/\text{OH}^-$  anion exchange) contribute to increase the fluoride concentrations and decrease calcium concentrations. This further contributes to increasing concentrations of fluoride in groundwater. Finally, the

precipitation of fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) reduces the activity of fluoride and limits its release in the groundwater solution.



**Figure IV.10** Conceptual scheme of the main processes controlling the groundwater mineralization and occurrence of high fluoride content in the area

(Not to scale)

#### IV.5.5. Conclusions and perspectives

From this study, it appears that water mineralization in the study area is derived from the hydrolysis of silicate minerals, mainly those in granite and gneiss, and ferromagnesian-rich minerals. Anthropogenic effects are however remarkable, especially in the shallow reservoir.

The predominant mechanism of fluoride enrichment in the groundwater is the hydrolysis of F-bearing silicate minerals, such as biotite, muscovite, amphibole, chlorite, etc., as well as the fluorite and apatite that are also present in the area. Other processes, including  $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$  exchange,  $\text{F}^-/\text{OH}^-$  anion exchange and carbonate mineral precipitation, are probably involved in mechanisms controlling the fluorine enrichment.

In terms of future work, the next step will be a petrographical, mineralogical and geochemical investigation to establish the links among the crystalline rock types, associated primary minerals and fluoride concentrations in order to identify the geological contexts that are more prone to fluoride-enrichment problems. The last goal of the study is to identify and establish fluoride risk areas and to make efficient recommendations on appropriate locations of further groundwater extraction wells.

#### *Acknowledgements*

We are indebted to Wallonie Bruxelles Internationale (WBI), who financially supported this research project: "*Renforcement des capacités relatives à l'exploitation des ressources en eau souterraine au Bénin: Diagnostic de leur qualité et impact de leur consommation sur la santé*". We would also like to greatly thank the managers of the Direction Générale de l'Eau (Benin) and particularly Dr. Léonce Dovonon for providing historical data. Many thanks to Prof. Jacques Mudry for the important remarks and comments that helped to improve this paper. Acknowledgements are extended to the many other people who helped with the new data, in the field and in the lab.

## References (article)

- Adekambi, S. A. (2005).** Impact de l'adoption des variétés améliorées de riz sur la scolarisation et la santé des enfants au Bénin : Cas du département des Collines. *Mémoire pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur Agronome, Université d'Abomey-Calavi.* 79p
- Adiaffi, B. (2008).** Apport de la géochimie isotopique, de l'hydrochimie et de la télédétection à la connaissance des aquifères de la zone de contact "socle-bassin sédimentaire" du Sud-est de la Côte d'Ivoire. *Thèse de Doctorat, Sciences de la Terre, Université Paris Sud.* 231p
- Adissin Glodji, C. L. (2012).** La zone de cisaillement de Kandi et le magmatisme associé dans la région de Savalou-Dassa (Bénin): étude structurale, pétrologique et géochronologique *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet Saint-Etienne.* 276p
- Aicard, P. (1957).** Le Précambrien du Togo et du Nord-Ouest du Dahomey. *Bull. Dir. Fédér. Mines et Géol. Dakar.* 23. 226p
- Apambire, W. B., Boyle, D. R. et Michel, F. A. (1997).** Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology* 33(1). 13-24
- Appelo, C. A. J. et Postma, D. (2005).** Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd edition. 649p.
- Bell, M. E., Largent, E. J., Ludwig, T. G., Muhler, J. C. et Stookey, G. K. (1988).** L'approvisionnement de l'homme en Fluor. 58p
- Bigioggero, B., Boriani, A., Cadoppi, P., Sacchi, R., Vedogbeton, N. et Yevidé, H. (1988).** Données préliminaires sur les granites du Bénin Méridional. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia.* 4(1). 477-484
- Bossa, A. Y., Diekkrüger, B., Igue, A. M. et Gaiser, T. (2012).** Analyzing the effects of different soil databases on modeling of hydrological processes and sediment yield in Benin (West Africa). *Geoderma* 173(174). 61-74
- Boukari, M. (1982).** Contribution à l'étude hydrogéologique des régions de socle de l'Afrique Intertropicale: l'Hydrogéologie de la région de Dassa-Zoumé (Bénin). *Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle en Géologie Appliquée, mention Hydrogéologie, Université de Dakar (Sénégal).* 173p
- Bourrié, G. (2010).** Rôle des composés amorphes dans le contrôle de la composition chimique des solutions du sol. *Association Française pour l'Etude du Sol.* 10p
- Boussari, W. T. (1975).** Contribution à l'étude géologique du socle cristallin de la zone mobile Pan-Africaine (Région centrale du Dahomey). *Thèse de Doctorat., Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Besançon.* 135p
- Brindha, K., Rajesh, R., Murugan, R. et Elango, L. (2011).** Fluoride contamination in groundwater in parts of Nalgonda District, Andhra Pradesh, India. *Environ Monit Assess* 172. 481-492

- Chilton, P. J. et Foster, S. S. D. (1995).** Hydrogeological characterisation and water-supply potential of basement aquifers in Tropical Africa. *Hydrogeology journal* **3**(1). 36-49
- Darell, K. N. et Everett, A. J. (1977).** Fluorite solubility equilibria in selected goothermal waters. *Geochemica et Cosmochimica Vol.41*. 175-188
- DenBesten, P. et Li, W. (2011).** Chronic fluoride toxicity: Dental fluorosis. *Monogr Oral Sci* **22**. 81-91
- Derron, M.-H. (2004).** Géochimie des eaux de sources et interaction eau-roche dans les Alpes. 18p.
- Deutsch, W. J. (1997).** Groundwater geochemistry: Fundamentals and applications to contamination. Lewis publishers. **221p**.
- Dey, R. K., Swain, S. K., Mishra, S., Sharma, P., Patnalk, T., Singh, V. K., Dehury, B. N., Jha, U. et Patel, R. K. (2012).** Hydrogeochemical processes controlling the high fluoride concentration in groundwater: a case study at the Boden block area, Orissa, India. *Environ Monit Assess* **184**. 3279-3291
- Dovonon, F. C. L. (2011).** Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoume (Bénin) : Impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorure et essais de traitement à l'os calciné de bovins. *Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi*. **200p**
- Dovonon, L. F. C., Soclo, H. H., Gbaguidi, M. A. N. et Youssao, A. (2011).** Utilisation des os calcinés dans la défluoruration des eaux contaminées : Détermination expérimentale de la température de calcination et de la granulométrie optimales des os. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **5**(4). 1712-1726
- Dubroeucq, D. (1977).** Carte pédologique de reconnaissance de la République du Bénin à 1/200.000. Feuille de Savè. *Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer*. 53p
- Edmunds, M. et Smedley, P. (2004).** Fluoride in natural waters. *British Geological Survey*. 302-328
- Edmunds, W. M., Shand, P., Hart, P. et Ward, R. S. (2003).** The natural (baseline) quality of groundwater: a UK pilot study. *The Science of the Total Environment* **310**(2003). 25-35
- Elango, L. et Kannan, R. (2007).** Rock–water interaction and its control on chemical composition of groundwater. *Developments in Environmental Science, Volume 5, Chapter 11 ISSN: 1474-8177/DOI:10.1016/S1474-8177(07)05011-5*. 229-243
- Faillat, J.-P. (1986).** Aquifères fissurés en zone tropicale humide: Structure, hydrodynamique et hydrochimie (Afrique de l'Ouest). *Thèse de Doctorat en Sciences, Université des Sciences et de Languedoc, Montpellier (France)*. **480p**
- Faillat, J. P. et Drogue, C. (1993).** Différenciation hydrochimique de nappes superposées d'altérites et de fissures en socle granitique. *Hydrological Sciences* **38**(3,6). 215-228

- Faure, P. et Volkoff, B. (1996).** Différenciation régionale des couvertures pédologiques et litho-géomorphologie sur socle granito-gneissique du Bénin (Afrique Occidentale). *Géosciences de surface* **322**(IIa). 393-400
- Fawell, J., Bailey, K., Chilton, E., Dahi, E., Fewtrell, L. et Magara, Y. (2006).** Fluoride in Drinking-water (World Health Organization (WHO)). *Alliance House, 12 Caxton Street, London SW1H 0QS, UK. IWA Publishing.* **144p.**
- Goldich, S. (1938).** A Study in Rock Weathering. *Journal of Geology* **46**(1). 17-58
- Goni, J., Greffard, J., Leleu, M. et Monition, L. (1973).** Le fluor dans les eaux de boisson. *BRGM, Service Géologique National-France.* **25p**
- Guihéneuf, N., Boisson, A., Bour, O., Dewandel, B., Perrin, J., Dausse, A., Viossanges, M., Chandra, S., Ahmed, S. et Maréchal, J. C. (2014).** Groundwater flows in weathered crystalline rocks: Impact of piezometric variations and depth-dependent fracture connectivity. *Journal of Hydrology* **511**. 320-334
- Guo, Q., Wang, Y., Ma, T. et Ma, R. (2007).** Geochemical processes controlling the elevated fluoride concentrations in groundwaters of the Taiyuan Basin, Northern China. *Journal of geochemical exploration* **93**. 1-12
- Handa, B. K. (1975).** Geochemistry and genesis of fluoride-containing groundwater in India. *Groundwater* **13**(3). 275-281
- Igue, A. M. et Weller, U. (2001).** Géologie et géomorphologie du Sud Bénin. **9p.**
- INSAE (2013).** Résultats provisoires du 4ème Recensement Général de la Population et de l'Habitat (RGPH4). *Ministère du Développement, de l'Analyse Economique et de la Prospective (République du Bénin).* **8p**
- Josephus Thomas, J., Glass, H. D., White, W. A. et Trandell, R. M. (1977).** Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials. *Clays and Clay Minerals* **25**. 278-284
- Kamagaté, B. (2006).** Fonctionnement hydrologique et origine des écoulements sur un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin : bassin versant de la Donga (Haute Vallée de l'Ouémé). *Thèse de Doctorat, Université Montpellier II.* **320p**
- Kamagaté, B., Goni, L. D., Doumouya, I., Ouattara, I., Ouedraogo, M., Bamba, A. et Savane, I. (2011).** Relation nappe-rivière dans le bassin versant du Bandama en milieu de socle fissuré en Côte d'Ivoire : approche couplée hydrochimie – télédétection. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* **5**(1). 206-216
- Ladouce, B., Chery, L. et Petelet-Giraud, E. (2004).** Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Application de la méthodologie en milieu de socle fracturé (Naizin, Morbihan). *Rapport BRGM/RP-53025-FR.* **67p**
- Langmuir, D. (1997).** Aqueous Environmental Geochemistry. **590p.**

**Marshall, W. L. et Chen, C.-T. A. (1982).** Amorphous silica solubilities V. Predictions of solubility behavior in aqueous mixed electrolyte solutions to 300 °C. *Geochemica et Cosmochimica acta* **42**(2). 289-291

**Mazet, P. (2002).** Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. *Mémoire de DEA, Université des Sciences et Technologies Montpellier II/Hydrosciences-Montpellier.* **45p**

**Oloukoi, J., Mama, V. J. et Agbo, F. B. (2006).** Modélisation de la dynamique de l'occupation des terres dans le département des Collines au Bénin. *Télédétection* **6**(4). 305-323

**Pfeifer, H.-R., Derron, M.-H., Rey, D., Schlegel, C., Atteia, O., Dalla Piazza, R., Dubois, J.-P. et Mandia, Y. (2000).** Natural trace element input to the soil-sediment-water-plant system: examples of background and contaminated situations in Switzerland, Eastern France and Northern Italy. *In "Trace elements - Their distribution and effects in the environment."* Markert, B. and Friese, K.: 33-86.

**Potot, C. (2011).** Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var: Apport des éléments traces et des isotopes (Sr, Pb,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ). *Doctorat, Université de Nice-Sophia Antipolis.* **240p**

**Pougnet, R. (1957).** Le Précambrien du Dahomey. *Bull. Dir. Fédér. Min. Af. Occ. fr. Dakar.* 186p

**Ricour, J., Landreau, A. et Ramon, S. (1977).** Répartition du Fluor dans les eaux de quelques aquifères Lorrains. *Rapport BRGM, Service Géologique National.* **29p**

**Salifu, A., Petrusevski, B., Ghebremichael, K., Buamah, R. et Amy, G. (2012).** Multivariate statistical analysis for fluoride occurrence in groundwater in the Northern region of Ghana. *Journal of Contaminant Hydrology* **140**(141). 34-44

**Saxena, V. K. et Ahmed, S. (2003).** Inferring the chemical parameters for the dissolution of fluoride in groundwater. *Environmental Geology* **43**. 731-736

**Schoeller, H. (1959).** Hydrologie des régions arides, progrès récents. *UNESCO.* **127p.**

**Seraphim, H. R. (1948).** Some aspects of the geochemistry of fluoride *Thèse de Doctorat, Massachusetts Institut of Technology.* **110p**

**Shahid, N., Tahir, R., Erum, B., Muhammad, I. B., Amanullah, L. et Tanzil, H. U. (2010).** Lithological influences on occurrence of high-fluoride groundwater in Nagar Parkar area, Thar Desert, Pakistan. *Chemosphere* **78**. 1313-1321

**Shand, P., Edmunds, W. M., Lawrence, A. R., Smedley, P. L. et Burke, S. (2007).** The natural (baseline) quality of groundwater in England and Wales. *British Geological Survey Research Report RR/07/06 and Technical Report NC/99/74/24.* 82p

**Stallard, R. F. et Edmond, J. M. (1983).** Geochemistry of the Amazon2: Influence of Geology and weathering environment on the dissolved load. *Journal of geophysical research* **88**(C14). 9671-9688

**Susheela, A. K. et Keast, G. (1999).** Fluoride in Water: An overview. *Unicef WATERfront(Issue 13 - December 1999)*. 11-13

**Travi, Y. (1993).** Hydrogéologie et hydrochimie des aquifères du sénégal, Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines. *Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay*. **155p**

**Travi, Y. et Chernet, T. (1998).** Fluoride contamination in the Lakes Region of the Ethiopian Rift: Origin, mechanism and evolution. *IAEA-TECDOC 1046*. 95-105

**Travi, Y. et Faye, A. (1991).** Fluoride in Paleocene aquifer in Senegal: An example of contamination of a confined aquifer by its roof zone, aggravated by an intensive exploitation. *XXIII I.A.H Congress "Aquifer overexploitation"*, Canary Islands, Spain. 171-174.

**Trompette, R. (1973).** Le Précambrien supérieur et le Paléozoïque inférieur de l'Adrar de Mauritanie (bordure occidentale du bassin de Taoudenni, Afrique de l'Ouest), un exemple de sédimentation de craton: Etude stratigraphique et sédimentologique. *Thèse de Doctorat, Université de Provence, Centre de St. Jérôme - Marseille*. **257p**

**Volkoff, B. (1976).** Notice explicative n°66 (2) de la carte pédologique de reconnaissance de la République Populaire du Bénin à 1/200.000 - Feuille d'Abomey (2). *ORSTOM*. **47p**

**World Health Organization - WHO (2008).** Guidelines for drinkingwater quality. Volume 1. *World Health Organization*. **668p**.

# Chapitre V. Pétrographie, minéralogie et géochimie des roches aquifères et leur influence sur la minéralisation et les fortes teneurs en fluorure des eaux

---

## Préambule

Ce chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques des principales roches constituant les aquifères. L'objectif visé dans ce cadre est d'analyser le lien entre les caractéristiques géochimiques de ces roches et le chimisme des eaux ainsi que leur enrichissement en fluorure. L'étude a été basée aussi bien sur des observations de terrain que des analyses au laboratoire. Les données ainsi collectées sont analysées et traitées à l'aide des outils de géochimie et d'analyses statistiques multivariées. Les résultats sont présentés sous la forme d'un article (en cours de préparation) qui sera soumis pour publication à la revue *Journal of African Earth Sciences*. Outre la partie principale, l'article comporte aussi un supplément matériel (*Supplementary Material (SM)*) fourni dans ce rapport de thèse aux *Annexe 3 et 4*.

Cet article reprend également dans sa partie généralité, certaines informations déjà mentionnées dans la première partie de ce document (Cadre général) afin de permettre aux futurs lecteurs de l'article (après publication), de mieux comprendre le cadre contextuel de l'étude.

**Article: Apport de la pétrographie, de la minéralogie et de la géochimie des roches du socle à la compréhension de l'hydrogéochimie et de l'origine des fortes concentrations en fluorure (F<sup>-</sup>) dans les aquifères de fractures du Précambrien de la partie centrale du Bénin (Afrique de l'Ouest)**

Tossou, Yao Yélidji Joël.<sup>1,2</sup>; Yessoufou, S.<sup>2</sup>; Orban, P.<sup>1</sup>; Vander Auwera, J.<sup>3</sup>; Boukari, M.<sup>2</sup> et Brouyère, S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>. University of Liège, Hydrogeology – GEOMAC, Building B52/3 - Sart Tilman, 4000 Liège, Belgium

[yao.tossou@doct.ulg.ac.be](mailto:yao.tossou@doct.ulg.ac.be) ; [tossou\\_joel@yahoo.fr](mailto:tossou_joel@yahoo.fr)

<sup>2</sup>. Université d'Abomey-Calavi, Institut National de l'Eau, Laboratoire d'Hydrologie Appliquée, 01 BP 4521 Cotonou, Bénin

<sup>3</sup>. University of Liège, Department of Geology (B20), University of Liège - Sart Tilman, 4000 Liège, Belgium

**Article en préparation pour *Journal of African Earth Sciences***

## *Résumé*

Dans le département des Collines au centre du Bénin, les eaux des aquifères de socle migmatito-granito-gneissiques d'âge précambrien, présentent des concentrations anormalement élevées en fluorure. Une étude hydrogéochimique a montré que le fluor présent dans les eaux souterraines a une origine naturelle (géogénique). L'objectif est de déterminer les minéraux sources du fluor et d'analyser l'influence des caractéristiques pétrographiques, minéralogiques et géochimiques des formations géologiques de la zone sur les processus d'acquisition minérale et les fortes teneurs en fluorure ( $F^-$ ) des eaux souterraines. Trente-cinq échantillons de roches ont été prélevés à l'affleurement dans différentes zones où les eaux souterraines sont caractérisées par des concentrations contrastées en fluorure. Les analyses faites sur ces roches révèlent que leurs teneurs en fluor varient entre 100 et 2900 ppm. Plusieurs minéraux sources de fluor comme les minéraux hydratés (biotite, muscovite, amphibole), titanite, fluorine, fluor-apatite et dans une moindre mesure, fluor-allanite, epidote et chlorite ont été mis en évidence. Les eaux souterraines à fortes teneurs en fluorure se retrouvent dans les formations géologiques présentant une minéralogie assez remarquable en fluor. Les plus fortes teneurs en fluor sont enregistrées dans la biotite des formations granitiques. Elle semble être le minéral qui contribue au taux élevé en fluor total de la roche.

**Mots clés:** Fluor, Hydrogéochimie, Minéralogie, Aquifère de socle cristallin, Bénin

## V.1. Introduction

Dans le monde en général et en République du Bénin en particulier, les eaux souterraines sont largement exploitées pour l'approvisionnement en eau potable des populations. Ces eaux doivent donc respecter les normes de qualité chimique nationales et internationales. Dans la région centrale du Bénin (Dassa-Zoumé et environs) où se déroule la présente étude, le substratum est principalement constitué de socle cristallin d'âge précambrien à dominance gneissique, migmatitique et granitique. Les plus importants aquifères de fractures sont en grande partie localisés dans ces différentes roches magmatiques et métamorphiques. Des concentrations élevées en fluorure (plus de 5 mg/L) sont enregistrées dans les nappes fracturées profondes (*Dovonon, 2011*) contre une valeur guide de 1.5 mg/L (*Ministère De La Santé, 2001*), concentrations préjudiciables à la santé humaine. Sur le terrain, de nombreux cas de fluorose dentaire sont enregistrés. Les données hydrogéochimiques disponibles (*Tossou et al., 2016, soumis*)<sup>a</sup> montrent que la présence de fluorure dans les eaux souterraines est essentiellement due aux interactions eau-roches encaissantes. De même, le fluor ne se retrouve qu'en trace après dosage dans les principaux intrants agricoles utilisés dans la zone d'étude. De ce fait, la composition minéralogique et géochimique des formations aquifères de la région pourraient constituer l'une des sources probantes de fluorure dans les eaux du réservoir fracturé de la région.

Le fluor est un élément ubiquiste pouvant se retrouver dans plusieurs types de roches (sédimentaire, métamorphique et magmatique), intégré à différents minéraux, silicatés ou non (*Pertti et al., (2000) et Smedley et al. (2004)*). En rappel, les minéraux essentiels des roches ignées qui contiennent le fluor (*Seraphim, 1948; Handa, 1975; Josephus Thomas et al., 1977; Travi, 1993; Susheela et al., 1999; Edmunds et al., 2004*) sont:

- **Fluorine:**  $\text{CaF}_2$
- **Cryolithe:**  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$
- **Apatite:**  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$
- **Topaze:**  $\text{Al}[\text{SiO}_4](\text{OH}, \text{F})_2$
- **Biotite:**  $\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$
- **Muscovite:**  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH}, \text{F})_2$
- **Amphiboles:**  $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5[\text{Si}_6(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_{22}](\text{OH}, \text{F})_2$
- **Sphène:**  $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}, \text{F})$

---

<sup>a</sup> Article soumis à Environmental Earth Sciences (**Tossou, Y. Y. J., Orban, P., Gésels, J., Yessoufou, S., Boukari, M. et Brouyère, S. (2016)**). Hydrogeochemical mechanisms governing the mineralization and elevated fluoride ( $\text{F}^-$ ) contents in Precambrian aquifer groundwater in central Benin, Western Africa).

Les minéraux d'altération comme les chlorites et les argiles pourraient également contenir du fluor dans leurs structures.

La concentration moyenne du fluor dans la croûte terrestre varie entre 500 et 1000 ppm. Cette valeur peut atteindre les 5000 ppm dans certaines roches comme les granites Rapakivi en Finlande (*Bell et al., 1988*). Tout comme en Finlande, plusieurs autres régions du monde présentent des roches riches en fluor.

La teneur en fluorure des eaux souterraines ainsi que celle des autres éléments dissous dépendent en grande partie de leur importance dans les roches potentiellement lessivées (*Hem, 1985; Edmunds et al., 2004; Karro et al., 2013*). De ce fait, pour comprendre les facteurs influençant la minéralisation des eaux et surtout la présence de fortes teneurs en fluor, il est important de mener des investigations sur la nature et la composition minéralogique et géochimique des roches aquifères dans lesquelles les eaux circulent.

Le but du présent travail est d'analyser le comportement géochimique du fluor et des éléments majeurs présents dans les différentes formations géologiques de la région, pour identifier la géologie et les principaux minéraux qui interviennent dans la minéralisation des eaux souterraines en général dans la zone d'étude et, en particulier, ceux qui sont sources de fluor. Il s'agira en outre de donner un bref aperçu sur la pétrographie, la minéralogie et la géochimie des formations afin d'apprécier leur contribution à la minéralisation des eaux souterraines et d'identifier les minéraux qui sont à l'origine de la présence de fluorure dans les eaux.

## **V.2. Zone d'étude**

### **V.2.1. Situation et traits physiques**

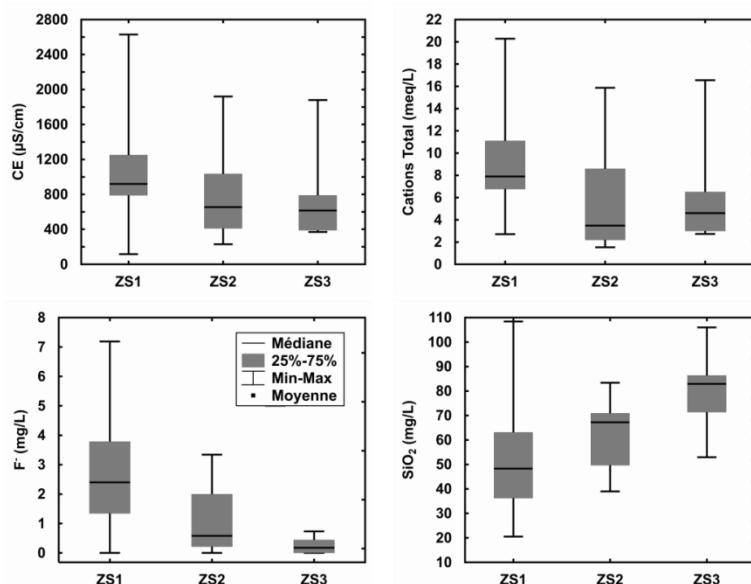
Les différentes caractéristiques (situation géographiques, contextes physiques, géologie et hydrogéologie) de la zone d'étude ont été amplement décrites dans les précédentes parties, notamment au chapitre II. Il n'est donc plus opportun de les réécrire dans cette partie du présent manuscrit de thèse.

### **V.2.2. Données sur l'hydrogéochimie et la qualité des eaux souterraines de la zone**

Les analyses hydrogéochimiques dans la région (*Tossou et al., 2016*) montrent que les eaux sont pour la plupart, de type bicarbonaté-calcique à bicarbonaté calcique et magnésienne et leur chimisme ne connaît pas une variation perceptible d'une saison à une autre (hautes eaux

ou basses eaux). Les eaux de la nappe superficielle d'altérites ont une charge minérale plus importante que celles de la nappe profonde à cause de l'influence anthropique et des phénomènes d'évaporation qui concentrent d'avantage les eaux. Du point de vue de la répartition spatiale, les eaux sont plus minéralisées dans la partie méridionale (Communes de Dassa-Zoumé et environs) avec de fortes teneurs en fluorure alors que les eaux de la partie septentrionale (Communes de Bantè, Ouessè et environs) présentent une minéralisation moins prononcée. Dans la partie nord-ouest (Bantè et environs), les teneurs en fluorure dans les eaux souterraines sont faibles et n'atteignent guère la limite de 1.5 mg/L.

Les graphiques de la **Figure V.1** illustrent les variations spatiales observées au niveau de la minéralisation et des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines.



**Figure V.1** Variations spatiales de la minéralisation globale des eaux (EC), Cations Total et teneurs en fluorure et  $\text{SiO}_2$  dans les eaux souterraines de la région - ZS1 (partie méridionale), ZS2 (partie nord-est) et ZS3 (partie nord-ouest) désignent les zones de suivi et leur description est précisée au §.3.1.

(D'après Tossou et al, 2016 – soumis à *Environmental Earth Sciences*)

Les investigations ont montré que la minéralisation globale des eaux est surtout contrôlée par l'interaction eau-roche, notamment l'hydrolyse des minéraux silicatés, quoique les apports externes influencent énormément les teneurs en certains éléments comme le nitrate, le chlorure, surtout dans le réservoir superficiel. L'origine du fluorure dans les eaux est cependant géogénique et liée à l'hydrolyse des minéraux contenant du fluor (micas, amphiboles, fluorine ...) et les phénomènes d'échanges anioniques ( $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ ) entre l'eau et la matrice rocheuse.

## V.3. Matériels et méthodes

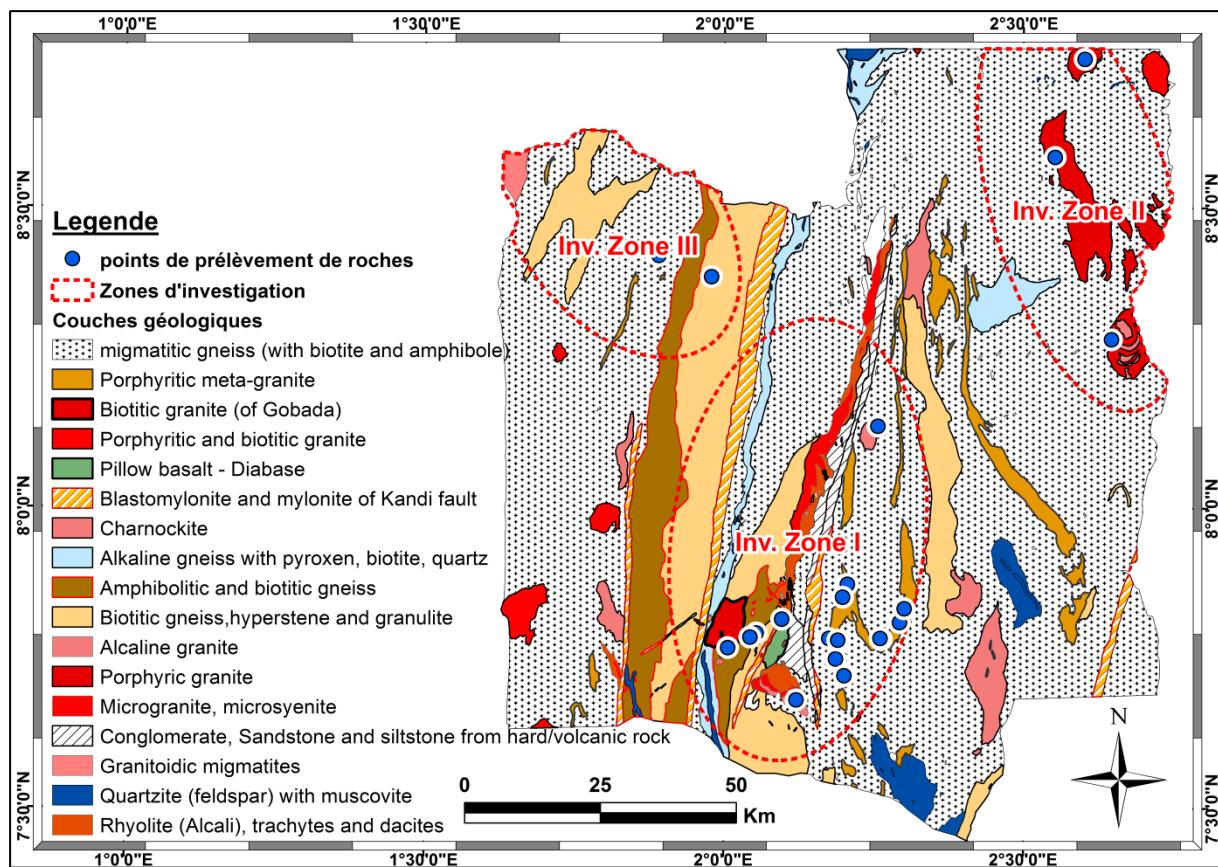
### V.3.1. Observations de terrain et collecte d'échantillons de roches

Les échantillons de roches exploitées dans le cadre de ce travail proviennent de trois zones d'investigations définies sur base des résultats préliminaires de caractérisation hydrogéochimique (**Tossou et al., 2016**). Ces zones d'investigations sont dénommées "Zones de Suivi (ZS)" et matérialisées sur la carte de la **Figure V.2**

La **Zone de Suivi 1 (ZS1)** se situe dans la partie méridionale et est caractérisée par les eaux ayant les plus fortes minéralisations et des teneurs en fluorure ( $F^-$ ) importantes (jusqu'à 7 mg/L). Une vingtaine d'échantillons de roche couvrant les différents faciès dominants (granites, gneiss, migmatite, volcanite) ont été prélevés.

La **Zone de Suivi 2 (ZS2)** est située dans le secteur nord-est avec des eaux moins minéralisées que celles de la ZS1 mais avec néanmoins des concentrations en  $F^-$  par endroits supérieures à la norme recommandée (jusqu'à 3 mg/L). Quatre (04) échantillons de roche y ont été prélevés.

La **Zone de Suivi 3 (ZS3)** est située dans le secteur nord-ouest ; la minéralisation des eaux souterraine est similaire à celle observée en ZS2 (donc plus faible qu'en ZS1). La particularité ici est que les teneurs en  $F^-$  dans les eaux sont beaucoup plus faibles, largement en dessous de la norme recommandée. Sept échantillons de roches ont été collectés dans cette zone.



**Figure V.2** Géologie de la zone d'étude et points de prélèvement des échantillons de roches

(*Inv. Zone sur la carte désigne les Zones de Suivi décrites au chapitre méthodologie*)

Tous les échantillons de roche, soit au total trente-cinq (35), ont été prélevés à l'affleurement à l'exception d'un seul (DZ14 en ZS1), qui a été récupéré dans un puits en cours de forage, à environ 10 mètres de profondeur par rapport au sol. Cet échantillon était totalement altéré et friable. Le TABLEAU V.1 présente la liste des échantillons collectés, leurs coordonnées géographiques (en degré décimal), la description de leur nature et les différents méthodes, mesures et analyses (décris plus loin au § V.3.2) qui leur ont été appliquées.

**Tableau V.1** Liste des échantillons de roche avec les coordonnées géographiques des sites de prélèvement et leur type

Nom	ZS	Xcoord	Ycoord	Type de roche	Lames minces, DRX et Fluorescence X	Microsonde Electronique	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	Comptage de points
<b>BA1</b>	3	2.1923	7.7762	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×			
<b>BA2</b>	3	2.2023	7.7821	Gneiss à biotite et hyperspire	×	×		
<b>BA3</b>	3	2.2152	7.8214	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×			
<b>BA4a</b>	3	2.2633	7.782	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×			
<b>BA4b</b>	3	2.2569	8.1364	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×		×	
<b>BA4c</b>	3	2.5526	8.5845	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×			
<b>BA4d</b>	3	2.2066	7.8735	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×			
<b>DZ10</b>	1	2.0542	7.7919	granite porphyrique	×		×	
<b>DZ11</b>	1	1.9786	8.3849	Granite alcalin	×		×	×
<b>DZ12</b>	1	2.1986	7.8518	Rhyolite alcalin	×		×	
<b>DZ13a</b>	1	2.187	7.7491	granite porphyrique	×			×
<b>DZ13b</b>	1	2.187	7.7491	granite porphyrique	×			×
<b>DZ14</b>	1	2.1756	7.7831	Altérite	×	×	×	
<b>DZ1a</b>	1	2.1907	7.7804	granite porphyrique	×			×
<b>DZ1b</b>	1	2.2011	7.7213	granite porphyrique	×	×		
<b>DZ2</b>	1	2.2624	7.7813	granite porphyrique	×	×		
<b>DZ3</b>	1	2.2612	7.7833	granite porphyrique	×			×
<b>DZ4a</b>	1	2.2936	7.8097	granite porphyrique	×			
<b>DZ4b</b>	1	2.3014	7.8327	granite porphyrique	×			
<b>DZ5a</b>	1	2.3014	7.8327	granite porphyrique	×	×		
<b>DZ5b</b>	1	2.6471	8.2809	granite porphyrique	×			
<b>DZ6a</b>	1	2.6026	8.7477	granite porphyrique	×			
<b>DZ6b</b>	1	2.6026	8.7477	granite porphyrique	×			
<b>DZ7</b>	1	2.6026	8.7477	granite porphyrique	×			
<b>DZ8</b>	1	1.8906	8.4199	granite porphyrique	×			
<b>DZ9</b>	1	1.8906	8.4199	granite porphyrique	×			×
<b>GLA1</b>	1	1.8906	8.4199	gneiss migmatitique à biotite et amphibole	×	×		
<b>GLA2</b>	1	1.8906	8.4199	granite porphyrique	×	×		
<b>OU1</b>	2	2.0069	7.7674	granite porphyrique	×	×	×	
<b>OU2</b>	2	2.0439	7.7853	granite porphyrique	×			
<b>Ou3a</b>	2	2.1209	7.6808	granite porphyrique	×			
<b>Ou3b</b>	2	2.0969	7.8153	granite porphyrique	×			
<b>SVL1</b>	1	2.1913	7.779	Granite à biotite	×	×		
<b>SVL2</b>	1	2.1913	7.779	Granite à biotite	×	×		
<b>SVL3</b>	1	2.2233	7.8338	Granite à biotite	×			×

### **V.3.2. Méthodes d'analyse des échantillons de roches et outils d'interprétation des données**

Différentes méthodes d'analyse ont été appliquées aux échantillons collectées afin de décrire et de quantifier les divers paramètres nécessaires aux interprétations.

Pour chacun des échantillons de roche, une lame mince a été réalisée sur des spécimens bien frais, au laboratoire de pétrologie sédimentaire du département de Géologie de l'Université de Liège. Ces lames minces ont été par la suite analysées au microscope optique polarisant en vue d'identifier les différents minéraux ainsi que leurs proportions.

La détermination semi-quantitative de la composition minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X sur les échantillons de poudre des roches à l'Unité de Recherche Argiles, Géochimie et Environnements du département de Géologie de l'Université de Liège.

La méthode de détermination semi-quantitative de la composition minéralogique ne permet pas d'identifier les phases minérales en faible proportion (< 5%), notamment les phases accessoires comme la fluorine et l'apatite qui peuvent contenir des proportions assez importantes de fluor, ces phases ont été toutefois observées au microscope optique. Pour corriger cette insuffisance, l'approche par comptage de points en lames minces au microscope optique sur platine automatisée (Norme NF EN 932-3, sur compteur type PELCON) a été réalisée à l'Unité de Recherche de Pétrologie, Géochimie endogènes et Pétrophysique du département de Géologie de l'Université de Liège. Cette manipulation a été réalisée sur dix (10) lames minces, principalement celles d'échantillons de roches dont les teneurs en fluor sont les plus élevées.

La composition en éléments majeurs (% pds) et en fluor (% pds) des minéraux a été mesurée à l'aide de la microsonde électronique Cameca SX-100 à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand en France dans une sélection de 10 échantillons au total (6 en ZS1, 2 en ZS2 et 2 en ZS3) supposés assez représentatifs des différentes formations géologiques. Les résultats détaillés sur la composition chimique des différents minéraux ainsi que leurs formules structurales sont présentés en *Annexe 3*.

De même, 6 échantillons ont été explorés en Microscopie Electronique à Balayage (au Laboratoire de Morphologie Fonctionnelle et Evolutive, Faculté des Sciences/Université de Liège) sur sections polies pour le mapping des différents éléments et l'identification de certains minéraux non reconnus en microscopie optique.

L'analyse chimique par fluorescence X sur roche totale a permis de quantifier les teneurs en éléments majeurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ ) et en certains éléments en traces (Co, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Th, U, Y, Zn, Zr) des 35 échantillons. Elle a été réalisée à l'Unité de Recherche de Pétrologie, Géochimie endogènes et Pétrophysique (département de Géologie) de l'Université de Liège.

Le dosage du fluor sur roche totale a été réalisé par potentiométrie avec électrode spécifique au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du Centre de Recherches Pétrographiques et géochimique de Nancy (France).

Différents outils, allant des graphiques binaires classiques aux statistiques multivariées, ont été utilisés pour explorer les données collectées. Les outils d'analyse multivariée, principalement, la méthode des matrices auto-organisantes de Kohonen (Self Organizing Maps - SOM), ont permis d'apprécier l'implication réelle de chacun des minéraux fluorés au fluor total de la roche. La Classification Hiérarchique Ascendante (CAH) vient en complément à la méthode SOM pour confirmer les résultats, notamment la classification et le groupage des individus.

Si la CAH est fréquemment utilisée dans les études géochimiques et connue de nombreux chercheurs avec une littérature assez foisonnante (*Chery et al., 2000; Blum et al., 2002; Chery et al., 2003; Ladouche et al., 2004; Brinis & Boudoukha, 2011; Aka et al., 2013*), il n'en est pas de même pour les matrices auto-organisantes de Kohonen dont les principes de base seront rappelés ici.

La méthode du SOM a en effet été développée par Kohonen (*Kohonen, 1982, 1998*) et son application typique est de produire une carte à deux dimensions à partir d'un espace multidimensionnel complexe. Il s'agit d'une variante de réseaux de neurones artificiels (désignés nœuds) non-supervisés qui permettent d'ordonner et de classer des échantillons en différents groupes selon leur similarité. Les données d'entrée (points de mesure ou observations, ici données minéralogiques et géochimiques) sont projetées non linéairement sur une grille de sortie rectangulaire (matrice à 2-dimensions,  $m \times n$ ) formée de plusieurs nœuds (hexagonaux). Cette grille, sur laquelle s'organiseront les données en fonction de leur similarité, est dite carte de Kohonen (*Giraudel et al., 2001; Scher, 2005; Kamagaté, 2010*). Le nombre de nœuds dépasse généralement le nombre d'observations et chaque observation est associée au nœud ayant la plus proche similarité. Les échantillons disposés sur des nœuds proches sont supposés être proches (du point de vue géochimie et minéralogie dans le cas

présent). La visualisation des résultats de l'analyse SOM est assez significative et intuitive (*Khedairia, 2014*). Elle se fait à travers deux types de graphiques: La matrice des distances unifiées de Ultsch (*Ultsch et al., 1989*), appelée U-matrix et le plan des composants.

Le U-matrix permet de visualiser toutes les distances de chaque unité avec ses voisins et permet à travers un gradient de couleur entre individus de distinguer les différents groupes d'individus.

Le plan des composants quant à lui permet de mesurer les dépendances entre les différentes variables (ici, composition minéralogique et teneurs en fluor et éléments majeurs) et d'en dégager les corrélations entre celles-ci.

En gros, avec la méthode SOM, il sera possible d'identifier des groupes englobant des individus (échantillons) de caractéristiques géochimique et minéralogique semblables et en même temps de pouvoir analyser les corrélations entre les différents variables caractérisant ces individus.

L'interface « SOM toolbox » sous Matlab (version 2012) a permis de réaliser cette analyse statistique.

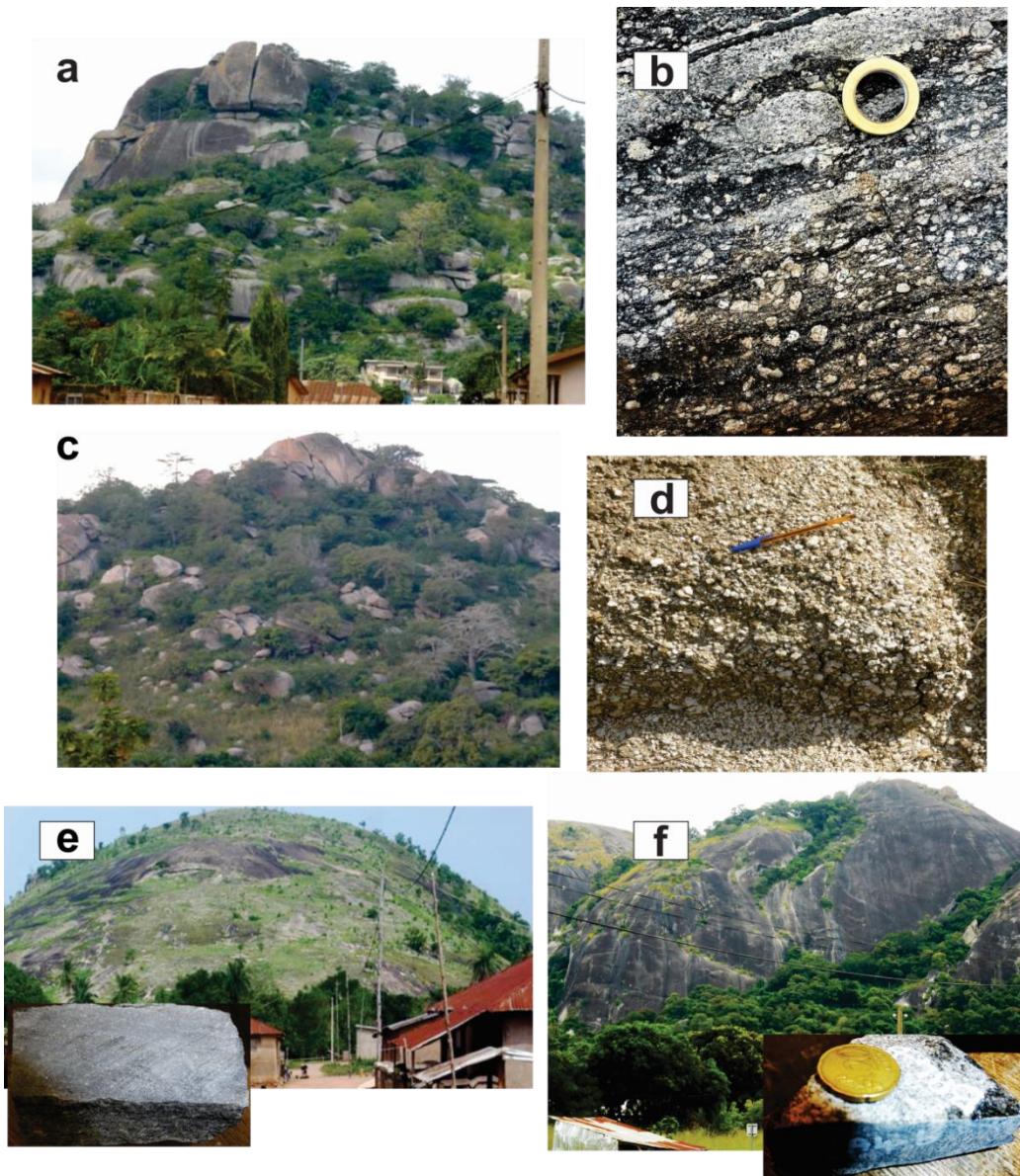
## V.4. Résultats et discussions

### V.4.1. Aperçu sur la pétrographie des formations

La première étape de la description de l'aperçu pétrographique a consisté à la description des faciès géologiques sur le plan macroscopique. En effet, la variabilité et l'hétérogénéité du point de vue morphologique et granulométrique des formations d'une zone de suivi à une autre sont évidentes (**Figure V.3**). En ZS1 (Dassa-Zoumé et environs), on rencontre fréquemment de longues chaînes d'affleurements fortement diaclasés et dispersés dans la végétation (**Figure V.3 a à d**). Par contre, dans les ZS 2 et 3, la présence des affleurements est moins marquée et les formations se présentent souvent sous forme de dômes (**Figure V.3 e et f**) avec de faibles étendues.

La texture varie d'une zone à une autre. En ZS1, les formations sont essentiellement porphyriques alors que dans les autres zones (ZS2 et ZS3), la granulométrie est plus fine avec néanmoins quelques structures porphyriques localement. A l'intérieur de chaque zone de suivi, l'hétérogénéité texturale est également perceptible. Dans le granite porphyrique de Dassa, la granulométrie du feldspath potassique augmente vers la partie orientale du massif

(région de Soclogbo, Gbaffo et Minifi). Dans cette partie, les formations présentent de grands cristaux de feldspaths (de tailles centimétriques) et sont fortement arénisées avec présence de minéraux argileux (comme le montrent les images des **Figure V.3 c et d** au niveau de l'affleurement à Awaya, région de Awaya-Gbaffo). Cette différenciation zonale et effets remarquables d'altération chimique des formations ne sont pas perceptibles dans les autres plutons de la zone.



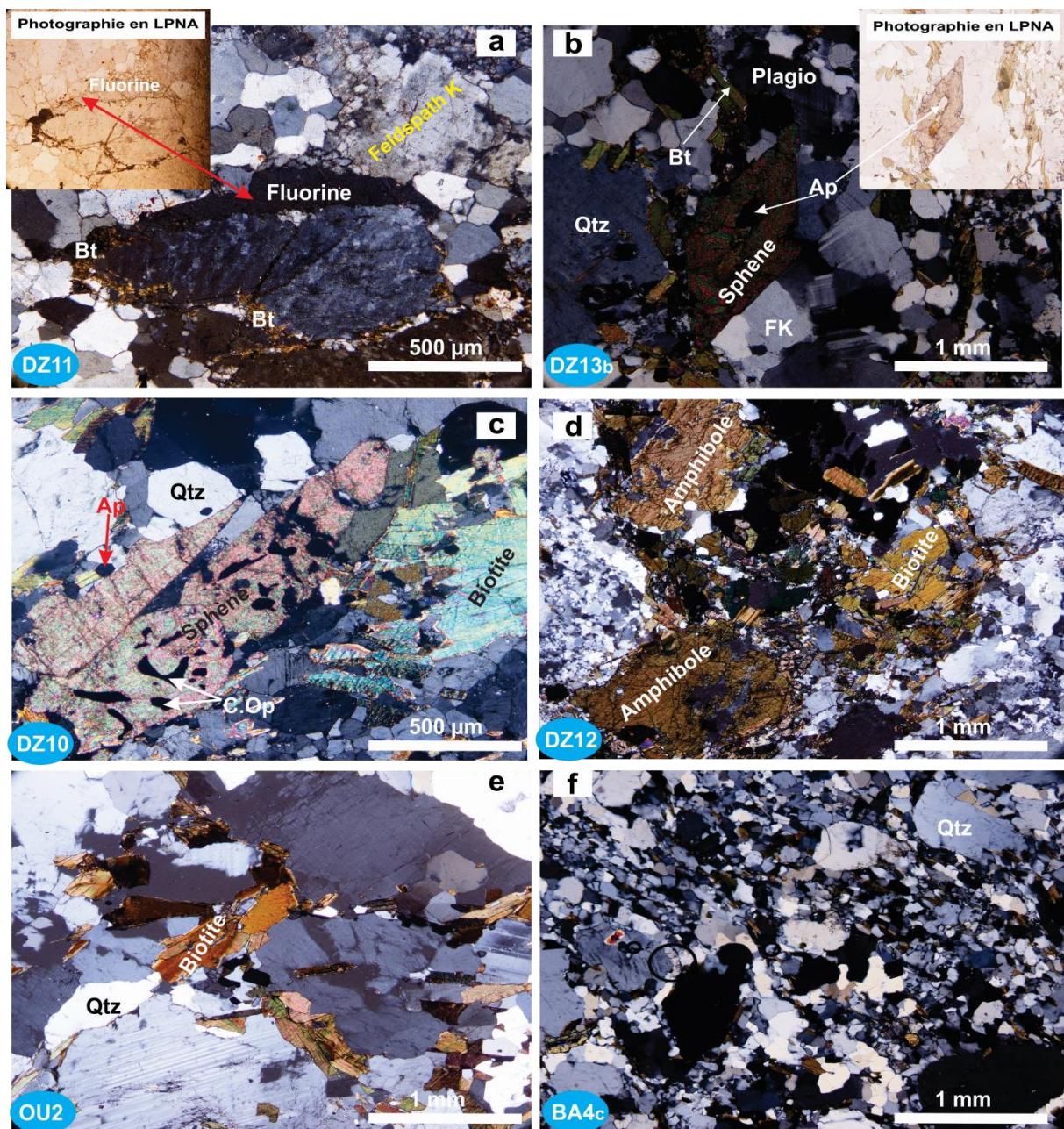
**Figure V.3** Diversité morphologique et texturale des affleurements dans les ZS

(a) et (c) plutons granitiques présentant des diaclases dans la région de Dassa-Zoumé (ZS1); (b) Zoom sur les porphyres de feldspath potassique de (a); (d) Produit argileux d'altération incomplète au pied du pluton granitique à porphyres de Soclogbo (ZS1); (e) et (f) formations rocheuses en dôme compacte finement grenues, respectivement à Gogoro, Ouessè (ZS2) et à Bantè (ZS3)

Au plan microscopique, l'examen des lames minces (**Figure V.4 a,b,c,d,e,f**) et les analyses en microcopie électronique à balayage (**Figure V.5 a,b,c**) révèle la présence dans les différents échantillons de roches, une importante gamme de minéraux dont les plus abondant sont le quartz, les plagioclases, les feldspaths potassiques (orthose, microcline) et la biotite. Les minéraux accessoires sont la chlorite, la muscovite (très faible proportion par rapport à la biotite), hornblende, sphène, fluorine, apatite (parfois en inclusion dans d'autres minéraux comme biotite, plagioclase), grenat, olivine, pyroxène, zircon, minéraux opaques, fluor-allanite. Les travaux de **Boussari (1975)**, **Boukari (1982)**, **Biggiogero (1988)**, **Adissin (2012; 2014)** dans la région avaient mis en exergue ces minéraux. **Boussari (1975)** avait notamment souligné la présence remarquable de fluorine, parfois en inclusion dans la biotite dans la ZS1 (partie méridionale de la région).

La ZS3 est plus pauvre en biotite, localement chloritisée, et la diversité minéralogique y est moins perceptible que dans les ZS1 et ZS2. La fluorine n'est pas non plus observée dans ZS3. L'étude des échantillons en lame mince confirme également que la texture porphyrique est dominante en ZS1 alors qu'en ZS2 et ZS3, c'est la structure moyennement à finement grenue qui prévaut (**Figure V.4**).

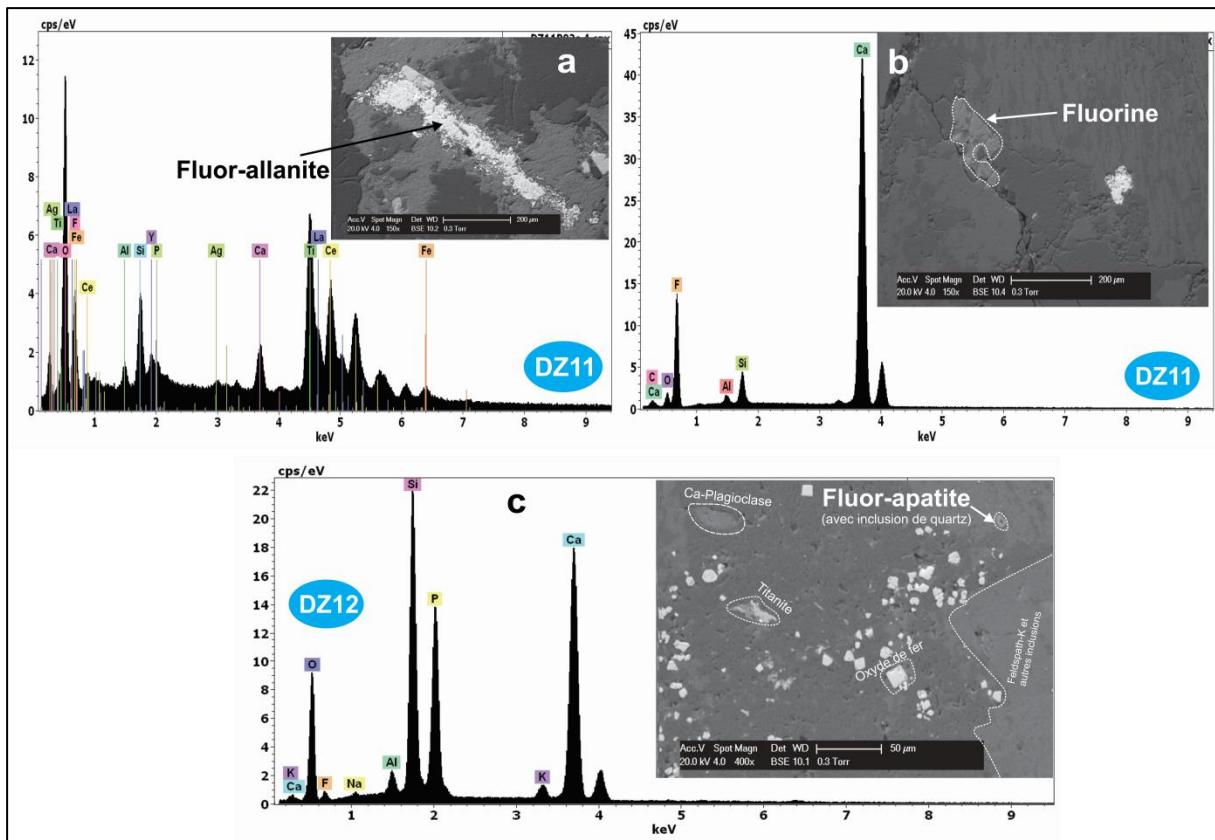
Parmi les minéraux observés en lames minces, plusieurs sont sources de fluor. Il s'agit de la fluorine, de la biotite, de la muscovite, des amphiboles, de la chlorite, du sphène et de l'apatite. Ces minéraux sont plus abondants dans les échantillons de la ZS1 et ZS2 qu'en ZS3.



**Figure V.4** Microphotographies de lames minces en microscopie optique

(a) granite alcalin de Fita (ZS1); (b), (c) et (d) granite porphyroïde de Dassa-Zoumé (ZS1); (e) granite finement grenue à Gogoro, Ouessè (ZS2) et (f) gneiss migmatitique finement grenue à Bantè (ZS3).

**Bt:** Biotite; **Ap:** Apatite; **Qtz:** Quartz; **plagio:** plagioclase; **FK:** Feldspath potassique; **C.Op:** Corps Opaques



**Figure V.5** Scans et spectres chimiques de minéraux fluorés en MEB sur échantillons de roches en ZS1.

*NB: En (c) le spectre chimique présenté est celui du fluor-apatite ayant en inclusion de la silice*

L'analyse pétrographique montre donc que les formations dans le département présentent spatialement un fort contraste du point de vue caractéristiques texturales et minéralogiques. Cette différence spatiale de la texture et de la minéralogie des formations dans lesquelles circule et séjourne l'eau pourrait expliquer les variations spatiales du comportement hydrogéochimique des eaux souterraines évoquée précédemment dans la région. En effet, les eaux les plus minéralisées se situent en ZS1 et plus spécialement dans les aires adjacentes au pluton de Dassa-Zoumé où les roches présentent une texture grenue avec des mégacristaux et des signes de désagrégation physique et d'altération chimique avancées: formations diaclasées, importantes arènes riches en éléments argileux au pied des formations. **Hoareau et al. (2005)** avaient évoqué que la différenciation des roches et la proportion de phénocristaux dans la roche jouent un rôle important dans le contrôle de la composition des solutions d'altération. Selon **Rondeau (1960)** et **Dutreuil (1979)**, les formations porphyriques sont plus facilement affectées par les phénomènes de désagrégation physique et, du fait, sujettes à une altération chimique plus prononcée, rendant ainsi les eaux qui y circulent plus minéralisées.

#### **V.4.2. Analyse de la composition minéralogique**

Les minéraux identifiés par diffraction de rayons X sur les poudres de roche et présents dans presque tous les échantillons sont le quartz, les micas (biotite principalement), plagioclases, feldspath potassique. Les pyroxènes, les amphiboles et la chlorite sont également identifiés dans certains des échantillons. La composition minéralogique (% pds) de chacun des échantillons prélevés est présentée dans le **Tableau V.2.**

**Tableau V.2** Proportions minérales par DRX (% pds) et concentrations en éléments majeurs (% pds) et fluor (ppm) dans les roches

Echantillons	BA1	BA2	BA3	BA4a	BA4b	BA4c	BA4d	DZ10	DZ11	DZ12	DZ13a	DZ13b	DZ14	DZ1a	DZ1b	DZ2	DZ3	DZ4a
<b>Quartz</b>	39.00	30.00	33.00	37.00	39.00	40.00	35.00	33.00	34.00	24.00	32.00	32.00	0.00	38.00	31.50	22.50	34.00	28.00
<b>Orthoclase</b>	5.50	6.00	4.00	5.00	3.00	3.00	6.00	2.00	3.00	0.50	1.00	1.00	0.00	1.50	3.00	3.00	1.00	4.00
<b>Albite</b>	25.00	10.00	21.00	29.50	29.00	31.00	23.00	24.00	29.00	53.00	18.50	20.00	0.00	20.00	21.50	21.50	22.50	19.00
<b>Anorthite</b>	8.00	23.00	3.00	6.00	6.00	6.00	2.00	15.00	6.00	2.00	6.00	5.00	6.00	2.00	6.00	6.50	2.50	10.50
<b>Biotite</b>	5.00	20.00	1.00	5.00	5.00	6.00	6.00	7.50	2.00	0.50	7.50	8.00	0.00	1.50	12.50	9.00	6.00	14.50
<b>Titanite</b>	0.00	2.00	0.00	2.50	1.50	1.50	2.00	2.50	1.00	1.00	2.00	2.00	0.50	0.50	2.00	2.00	1.50	2.00
<b>Microcline</b>	17.00	6.00	38.00	14.50	14.00	12.00	20.00	12.00	25.00	19.00	31.00	30.00	1.00	36.50	22.50	32.00	30.50	18.50
<b>Amphibole</b>	0.50	1.50	0.00	0.50	2.50	0.50	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	88.50	0.00	1.00	3.50	0.00	3.50
<b>Pyroxène</b>	0.00	1.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Chlorite</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	4.00	0.00	0.00	2.00	2.00	4.00	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00
<b>Total</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	14.86	15.72	14.22	14.98	14.86	15.08	12.96	15.57	12.47	14.11	13.80	13.92	5.28	12.72	15.35	15.78	13.80	15.37
<b>CaO</b>	2.01	4.33	0.94	2.29	2.35	2.38	2.29	3.21	0.69	0.67	2.09	2.02	13.04	1.03	3.23	2.49	1.54	4.19
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1.33	7.84	0.64	1.55	1.80	1.77	5.61	2.72	1.69	3.59	3.74	3.66	10.66	0.73	4.77	4.97	3.25	5.92
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.49	2.67	7.16	3.32	3.31	2.87	5.33	3.69	5.41	3.24	5.79	5.58	0.58	5.87	4.57	5.95	5.76	4.05
<b>MgO</b>	0.34	2.27	0.00	0.33	0.37	0.39	0.28	0.70	0.00	0.00	0.54	0.57	16.20	0.11	1.24	0.88	0.32	1.57
<b>MnO</b>	0.03	0.12	0.01	0.04	0.05	0.04	0.09	0.04	0.02	0.06	0.05	0.05	0.21	0.01	0.08	0.07	0.04	0.09
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4.36	3.25	2.30	4.03	3.91	4.13	2.16	3.66	3.07	5.56	2.23	2.31	0.12	2.66	3.45	3.39	2.88	2.84
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.05	0.43	0.11	0.03	0.02	0.03	0.17	0.13	0.00	0.00	0.19	0.19	0.03	0.05	0.31	0.23	0.11	0.33
<b>SiO<sub>2</sub></b>	72.38	62.01	72.69	70.91	71.20	71.87	69.25	66.62	74.61	70.59	69.64	70.08	51.35	75.25	65.92	63.84	71.72	63.21
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.19	1.22	0.06	0.22	0.23	0.23	0.73	0.55	0.17	0.35	0.61	0.55	0.56	0.13	0.86	0.79	0.38	1.09
<b>LOI</b>	0.38	0.73	0.29	0.04	0.57	0.36	0.13	0.52	0.70	0.40	0.42	0.46	3.18	0.43	0.62	0.68	0.91	0.39
<b>Total</b>	<b>99.42</b>	<b>100.59</b>	<b>98.42</b>	<b>97.73</b>	<b>98.67</b>	<b>99.15</b>	<b>99.01</b>	<b>97.39</b>	<b>98.83</b>	<b>98.55</b>	<b>99.10</b>	<b>99.38</b>	<b>101.20</b>	<b>98.99</b>	<b>100.39</b>	<b>99.07</b>	<b>100.71</b>	<b>99.06</b>
<b>F (ppm)</b>	350	970	210	380	390	400	410	1000	2900	100	2000	1800	500	290	2500	1200	1600	2100

**Tableau V. 2 (Suite)**

Echantillons	DZ4b	DZ5a	DZ5b	DZ6a	DZ6b	DZ7	DZ8	DZ9	GLA1	GLA2	OU1	OU2	Ou3a	Ou3b	SVL1	SVL2	SVL3
Quartz	34.00	30.50	25.50	34.00	31.50	22.50	25.00	33.00	40.50	33.00	40.00	38.00	30.00	44.50	15.00	34.50	18.50
Orthoclase	1.00	1.50	4.00	2.00	2.00	1.50	2.00	2.50	2.50	1.50	1.50	2.00	2.00	1.50	0.00	1.00	1.50
Albite	19.00	19.50	19.00	14.50	13.00	19.50	25.00	19.00	32.50	27.00	25.00	23.00	25.00	23.00	33.00	26.50	26.00
Anorthite	3.00	14.50	17.00	9.00	9.00	10.00	8.00	13.50	2.00	2.50	2.50	2.00	2.50	2.00	1.00	1.00	2.00
Biotite	7.00	20.50	24.00	10.00	12.50	10.00	11.00	13.00	0.50	10.50	2.50	6.00	14.00	6.00	17.00	5.00	14.50
Titanite	1.50	2.00	2.50	1.50	2.00	2.00	3.00	3.00	2.00	2.50	1.00	1.50	3.00	1.00	2.50	1.00	2.00
Microcline	32.50	11.50	8.00	29.00	30.00	30.50	22.50	13.50	20.00	23.00	27.00	26.00	17.50	20.00	10.00	29.00	29.00
Amphibole	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	3.50	2.50	0.00	0.00	0.00	0.00	4.00	0.00	19.50	0.00	6.50
Pyroxène	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Chlorite	2.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	1.50	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00
<b>Total</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>	<b>100.0</b>								
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13.65	15.62	15.81	13.48	13.80	15.36	15.05	15.34	13.79	14.47	13.50	13.71	15.32	13.52	16.77	14.03	16.77
<b>CaO</b>	1.43	4.27	4.34	1.73	1.80	3.32	3.53	4.08	0.71	2.32	1.30	1.91	3.92	1.71	6.31	1.39	4.80
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.30	6.43	5.92	3.37	3.49	5.58	6.99	5.92	0.67	4.75	1.78	3.39	5.75	2.84	8.38	2.39	6.07
<b>K<sub>2</sub>O</b>	6.12	3.54	3.62	6.03	6.12	5.49	4.75	4.06	5.32	5.56	5.03	5.42	4.22	3.80	1.72	5.10	4.67
<b>MgO</b>	0.27	2.35	2.24	0.35	0.41	0.93	0.94	1.54	0.04	0.75	0.29	0.45	1.44	0.35	3.73	0.26	2.12
<b>MnO</b>	0.05	0.10	0.07	0.04	0.04	0.08	0.11	0.09	0.02	0.07	0.03	0.05	0.08	0.05	0.13	0.05	0.12
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.03	2.95	3.05	1.85	1.87	2.73	3.04	2.90	3.45	3.06	3.19	2.28	2.83	2.86	4.40	3.11	3.00
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.09	0.30	0.34	0.16	0.15	0.21	0.25	0.31	0.00	0.29	0.09	0.14	0.31	0.11	0.45	0.07	0.33
<b>SiO<sub>2</sub></b>	71.37	62.09	62.03	71.20	70.16	63.26	63.02	63.49	75.69	67.38	73.53	70.56	63.41	72.81	56.44	72.14	60.47
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.40	1.10	1.20	0.53	0.51	0.90	1.05	1.08	0.08	0.78	0.28	0.55	1.11	0.37	1.27	0.33	0.66
<b>LOI</b>	0.43	0.55	0.63	0.49	0.40	0.40	0.31	0.42	0.92	0.73	0.64	0.37	0.56	0.43	1.20	0.38	0.60
<b>Total</b>	<b>99.15</b>	<b>99.30</b>	<b>99.25</b>	<b>99.24</b>	<b>98.75</b>	<b>98.26</b>	<b>99.04</b>	<b>99.23</b>	<b>100.69</b>	<b>100.16</b>	<b>99.67</b>	<b>98.82</b>	<b>98.94</b>	<b>98.84</b>	<b>100.81</b>	<b>99.24</b>	<b>99.59</b>

Les analyses à la microsonde électronique et par microscopie électronique à balayage ont également permis de confirmer la présence d'épidote, d'ilménite, de fluorine et de fluorallanite pour lesquels il y avait de doute avec la microscopie optique.

Les proportions de la plupart des minéraux accessoires observés en lames minces n'ont pu être quantifiées en DRX. Comme indiqué plus haut, la technique du comptage de points a permis de contourner ce problème et les résultats sont présentés dans le **Tableau V.3**. Les proportions des minéraux majeurs déterminées par DRX et comptage de points sont concordantes. De cette analyse, les proportions en minéraux fluorés comme l'apatite, la fluorine et la muscovite ont pu être estimées. On note ainsi que les proportions de ces minéraux (apatite, fluorine et muscovite) sont tout de même assez faibles (<1%).

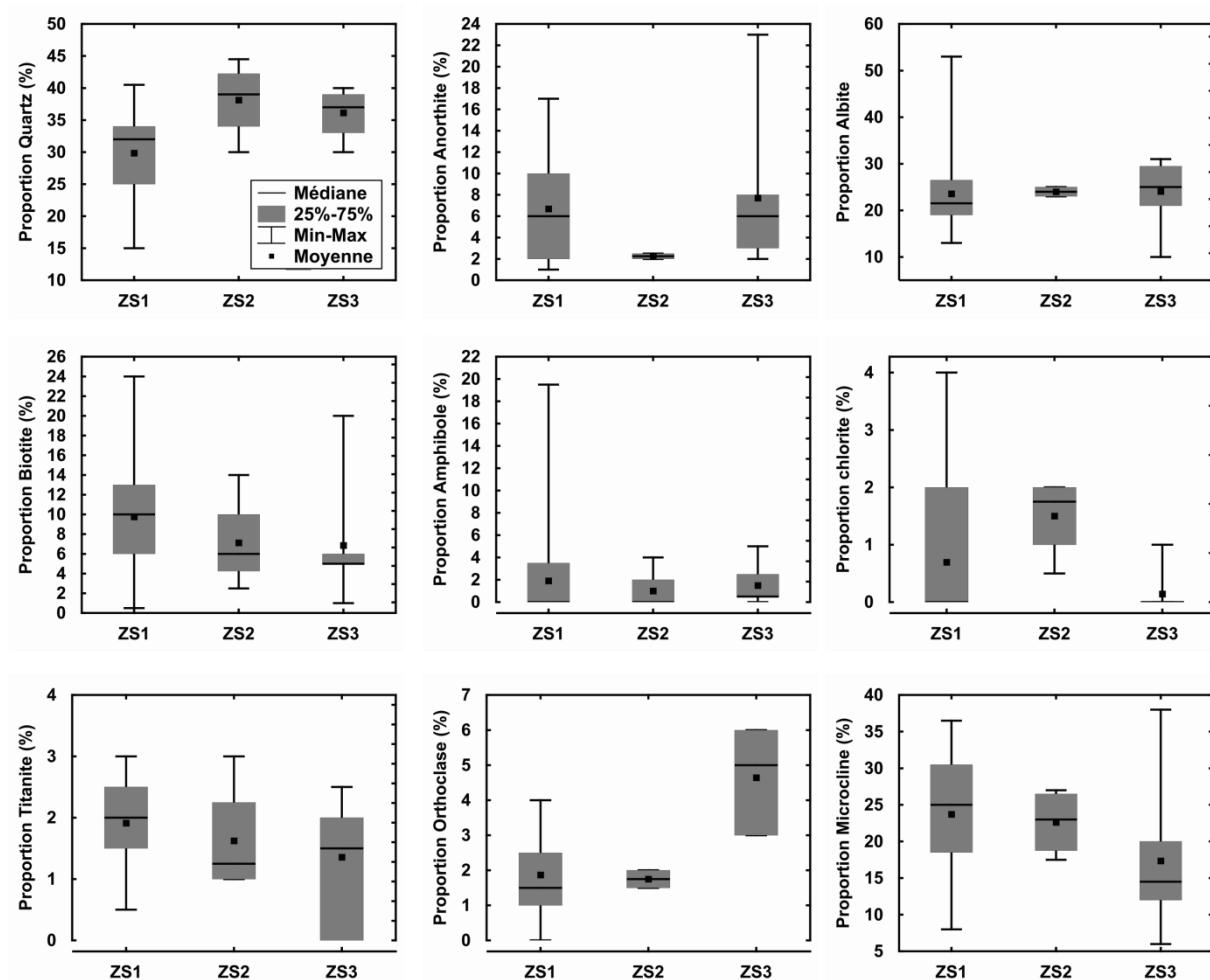
**Tableau V.3** Proportions minérales (% pds) estimées par comptage de points

Echant.	BA1	BA2	DZ11	DZ13a	DZ13b	DZ1a	DZ3	DZ9	GLA2	OU2
<b>Quartz</b>	39.79	33.40	34.85	30.71	30.78	39.79	32.11	33.20	32.05	33.69
<b>Plagio</b>	33.33	30.01	35.05	24.45	24.45	21.22	24.15	32.66	31.51	25.37
<b>FK</b>	19.83	6.51	25.03	29.51	30.11	35.81	31.44	13.55	22.12	27.36
<b>Chlorite</b>	0.00	0.00	0.00	2.27	2.00	0.00	2.14	0.00	0.00	1.46
<b>Oxyde</b>	0.47	0.53	0.27	0.67	0.47	0.20	0.13	0.40	0.33	1.40
<b>Sphène</b>	0.00	2.52	1.00	2.13	2.27	0.60	1.54	3.02	2.47	1.66
<b>Biotite</b>	5.06	21.25	2.00	7.66	7.99	1.66	6.56	13.08	10.46	6.99
<b>Muscovite</b>	0.40	0.80	0.40	1.00	0.47	0.00	0.27	0.67	0.60	0.33
<b>Amphibole</b>	0.60	2.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.48	0.00	0.00
<b>Zircon</b>	0.00	0.27	0.40	0.73	0.60	0.33	1.00	0.54	0.20	0.80
<b>Pyroxène</b>	0.53	2.12	0.33	0.20	0.47	0.40	0.54	0.27	0.07	0.53
<b>Apatite</b>	0.00	0.07	0.13	0.33	0.27	0.00	0.13	0.13	0.20	0.27
<b>Fluorine</b>	0.00	0.00	0.53	0.33	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
<b>Total (%)</b>	<b>100</b>	<b>99.9</b>	<b>99.3</b>	<b>99.33</b>	<b>99.6</b>	<b>100</b>	<b>99.9</b>	<b>99.9</b>	<b>99.8</b>	<b>99.6</b>

Sur le plan de la répartition spatiale des éléments par zones de suivi (**Figure V.6**), on peut constater que la biotite, l'anorthite, la titanite, le microcline sont plus abondants en ZS1 que dans les deux autres zones de suivi (ZS2 et ZS3). A contrario, les échantillons de la ZS2 et ZS3 renferment plus de quartz et il s'observe une nette dominance de l'orthoclase en ZS3.

Les minéraux les plus résistants à l'altération (quartz, orthoclase) suivant la série de Goldich (*Goldich, 1938*) sont en proportions plus importantes en ZS2 et ZS3. Cela va alors sans dire que l'altération chimique des roches dans ces zones sera moindre qu'ailleurs et par conséquent justifierait en partie les plus faibles minéralisations des eaux observées dans ces ZS

comparativement à ZS1. Ce constat, vient en complément à l'argument sus évoqué sur la texture pour expliquer la différence du degré de minéralisation plus prononcé en ZS1, comparativement aux ZS2 et ZS3.



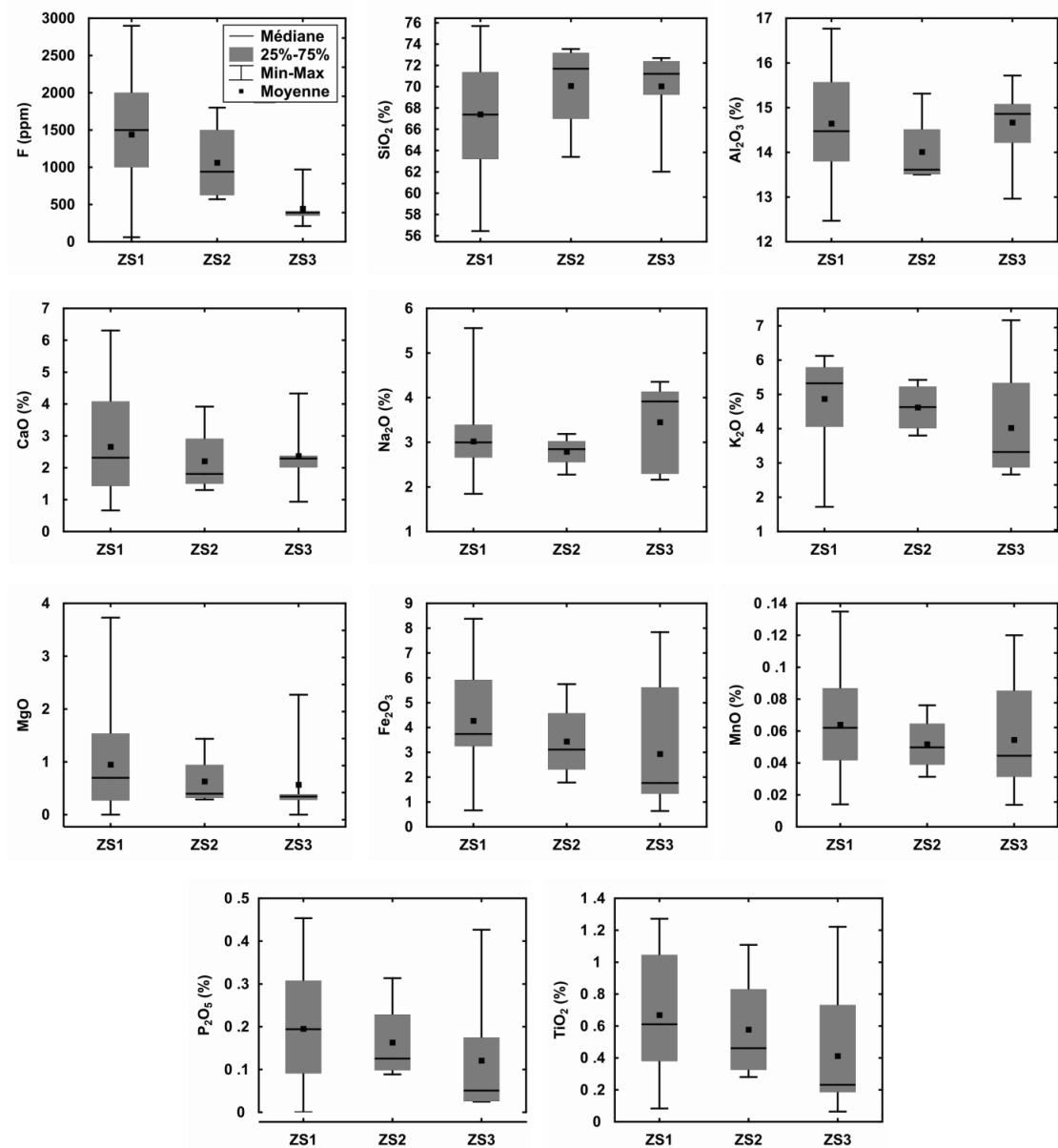
**Figure V.6** Variation des proportions des minéraux (% pds) identifiés en DRX suivant les Zones de Suivi

#### V.4.3. Géochimie

Les graphiques de la **Figure V.7** montrent les variations des proportions en fluor (en ppm) et des éléments majeurs (en % de poids) par Zone de Suivi (ZS) et par type de roche. Une certaine variabilité spatiale s'observe au niveau de la distribution de ces éléments dans les roches.

Ainsi, on remarque que les proportions en  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $MnO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  et  $TiO_2$  sont plus importantes dans les échantillons de la ZS1. A contrario, la ZS3 présente les plus faibles proportions pour ces éléments. Par contre,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Na_2O$  sont en proportions plus

importantes en ZS3; pour ces trois éléments, la ZS1 présente les proportions les plus faibles. Le CaO est moyennement en proportion semblable pour les trois ZS mais les échantillons de la ZS1 présentent les proportions les plus élevées. Ces résultats sont bien en lien avec les variations de proportions minéralogiques.

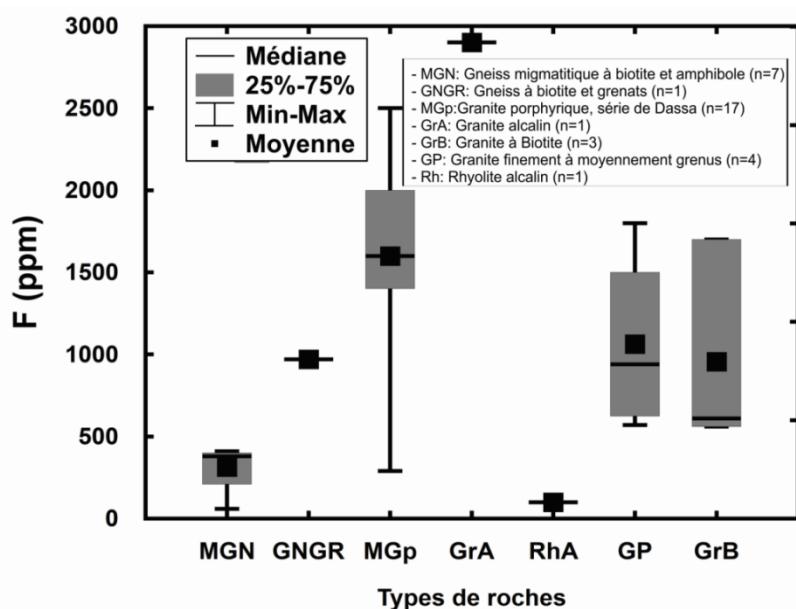


**Figure V.7** Teneurs en fluor (ppm) et en éléments majeurs (% pds) et sur roche totale par zone de suivi

Quant au fluor, sa teneur varie de 60 à 2900 ppm avec une valeur moyenne de 1171 ppm. Ces gammes de valeurs sont proches de celles observées à travers le monde dans des environnements où les eaux souterraines ont des teneurs élevées en fluor (*Seraphim, 1948; Apambire et al., 1997; Gunnar et al., 2005; Abdelgawad et al., 2009*).

Les échantillons de la ZS1 sont de loin les plus riches en fluor suivis de ceux de la ZS2 puis de la ZS3 (qui renferment de très faibles teneurs en fluor).

Selon la nature de la roche, ce sont les granites, notamment les granites de Dassa-Zoumé qui présentent les teneurs les plus importantes en fluor ; l'encaissant migmatitique et gneissique apparaît plus pauvre en fluor (**Figure V.8**). La plus forte teneur en fluor a été obtenue dans le granite alcalin de Fita (échantillon DZ 11).



**Figure V.8** Teneurs en fluor (ppm) suivant le type de roches échantillonnées

#### V.4.4. Principales sources de fluor dans la roche

Les analyses faites à la microsonde électronique et au microscope électronique à balayage confirment la présence de fluor dans plusieurs minéraux particulièrement en ZS1 : la fluorine (14.30 à 52.19 % avec une moyenne de 34.84%), l'apatite (0.99 à 6.11%), la biotite, le sphène, l'amphibole et la muscovite. Dans quelques spécimens de minéraux comme la chlorite, l'épidote et les argiles, le fluor a été aussi quantifié mais en proportions très négligeables (généralement inférieure à 0.05% de poids) (**Figure V.9** et **Tableau V.4**).

**Tableau V.4** Synthèse statistique des teneurs en fluor (% pds) des minéraux fluorés (analyses par microsonde électronique)

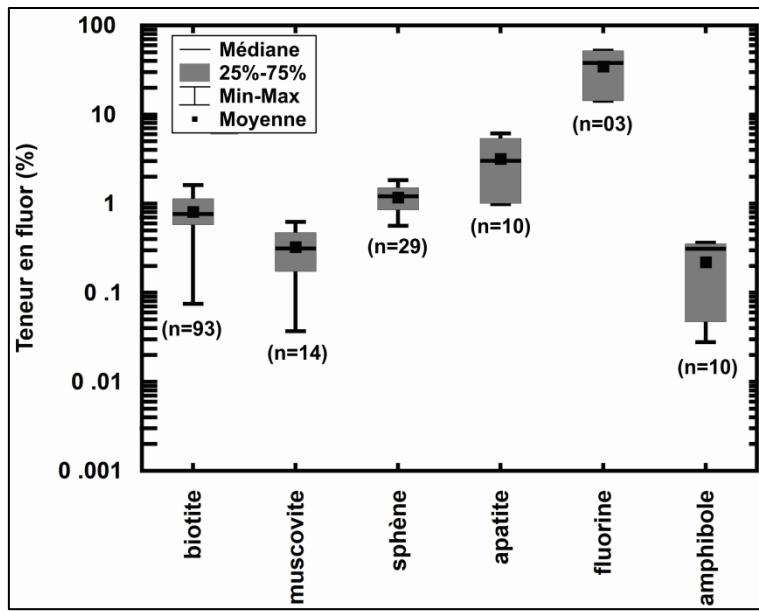
Minéral	N Actifs	Moy.	Méd.	Min.	Max.	P25	P75	Ec.type
<b>Fluorine</b>	3	34.84	38.03	14.30	52.19	14.30	52.19	19.14
<b>Apatite</b>	10	3.19	3.01	0.99	6.11	1.00	5.41	2.13
<b>Sphène</b>	29	1.18	1.21	0.56	1.84	0.85	1.51	0.38
<b>Biotite</b>	93	0.81	0.76	0.07	1.62	0.58	1.13	0.39
<b>Muscovite</b>	14	0.33	0.31	0.04	0.62	0.17	0.47	0.20
<b>Amphibole</b>	10	0.22	0.31	0.03	0.36	0.05	0.35	0.16
<b>argiles</b>	2	0.05	0.05	0.02	0.09	0.02	0.09	0.05
<b>Epidote</b>	2	0.03	0.03	0.01	0.04	0.01	0.04	0.02
<b>Chlorite</b>	2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00

**Notes:** **Moy.** pour moyenne arithmétique; **Méd.** Pour médiane; **Min** et **Max.** pour valeurs minimales et maximales respectivement; **P25** et **P75** pour le Percentile 25 et 75 respectivement et **Ec.type** pour Ecart-type.

Les analyses en MEB ont montré la présence du fluor-allanite (**Figure V.5 a**) contenant 5.35% pds de fluor. La fluorine a également été identifiée par cette méthode (**Figure V.5 b**) et la proportion de fluor reste toujours la plus élevée (43.28% pds) alors que dans le fluor-apatite, la plus forte proportion de fluor qui y est quantifiée est de 10.48% pds, légèrement plus élevées que toutes les valeurs obtenues à la microsonde électronique.

En ZS2, seules la biotite et la muscovite sont les minéraux contenant du F alors qu'en ZS3 il s'agit de la biotite et de l'apatite.

De ce qui précède, on retient que la diversité des minéraux renfermant du fluor est plus importante en ZS1 qu'en ZS2 et ZS3. Ceci se reflète dans la répartition spatiale du fluorure dans les eaux.



**Figure V.9** Variation des teneurs en fluor (%) dans les différents minéraux fluorés identifiés à la microsonde électronique

La contribution relative de chacun des minéraux fluorés au fluor total présent dans les roches a été estimée à travers deux approches: Les analyses multivariées (Self Organizing Maps – SOM complétée par la Classification Hiérarchique Ascendante) pour évaluer les relations existant entre le fluor et les différents minéraux susceptibles de le contenir puis, la quantification par "Balance de Masse (*Mass Balance*)" de l'apport moyen (en ppm) de chacun des minéraux fluorés au fluor total des roches.

- *Analyses multivariées: Self Organizing Map (SOM) et Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)*

Les données d'entrée sont les compositions minéralogiques et géochimiques de l'ensemble des échantillons, excepté le DZ14 qui provient d'une altérite et dont les paramètres présentent des valeurs très différentes des autres échantillons. Cet échantillon est alors exclu pour la suite des analyses. Les proportions de minéraux utilisées ici sont celles provenant exclusivement de la DRX. En effet, les proportions mesurées par comptage de points ne sont pas assez représentatives car elles proviennent seulement d'une dizaine d'échantillons et les minéraux comme la fluorine et l'apatite n'ont été observés et comptés que sur quelques-uns (3 à 5 en moyenne) des dix échantillons.

La **Figure V.10a** et la **Figure V.11** présentent les résultats fournis par l'analyse SOM. Une analyse complémentaire sur la classification des individus a été effectuée par l'approche "Classification Hiérarchique Ascendante (CAH)" avec la méthode d'agrégation de Ward (sous

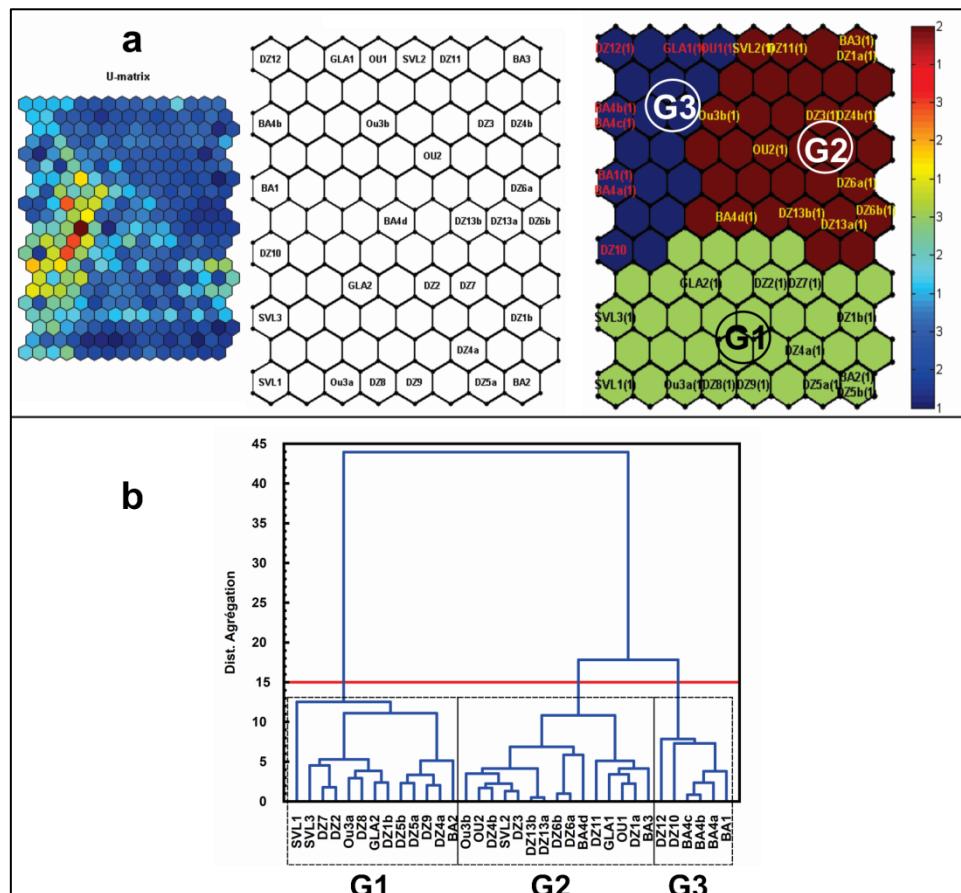
Statistica 13) pour mieux apprécier celle fournie par l'approche SOM. Comme l'indique la **Figure V.10 b** les résultats de cette analyse restent bien concordants avec ceux fournis par les SOM. Des graphiques d'agrégation, on remarque que les échantillons se répartissent en trois groupes G1 à G3 (**Figure V.10 a et b**). L'analyse simultanée de la matrice des groupes et de la carte des corrélations (**Figure V.11**) montre que le groupe 1 comporte les échantillons ayant les teneurs les plus élevées en fluor et comprend les échantillons de la ZS1 pour la plupart et quelques-uns de la ZS2. Les échantillons du groupe 3 avec les teneurs les plus faibles en fluor, proviennent pour la plupart de la ZS3. Dans le groupe 2 les teneurs en fluor sont intermédiaires entre les deux autres groupes. Les échantillons de la ZS1 dominent également dans ce groupe.

Par ailleurs, de l'analyse des corrélations (**Figure V.11**) entre les teneurs en fluor et les proportions en minéraux fluorés d'une part, et les majeurs (pouvant principalement dériver des minéraux fluorés) d'autre part, on peut remarquer que pour les individus du G1, le fluor est bien corrélé à CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> et à la biotite. Ces corrélations sont le reflet de la composition minéralogique des roches. En effet, la corrélation entre F et TiO<sub>2</sub> confirme l'implication de la titanite dans le contenu en F de la roche. La corrélation entre P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO et F montre que l'apatite contribue aussi au F de la roche. De même, si CaO et F sont corrélés, cela reflète la contribution de la fluorine (CaF<sub>2</sub>). Les corrélations entre F, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO confirment non seulement l'implication de la biotite, de l'allanite mais aussi des autres ferromagnésiens comme l'amphibole même si elle est peu abondante dans la roche. Pour les individus du G1, on peut ainsi conclure à une grande diversité des minéraux fluorés impliqués dans la mobilisation du fluor dans la roche.

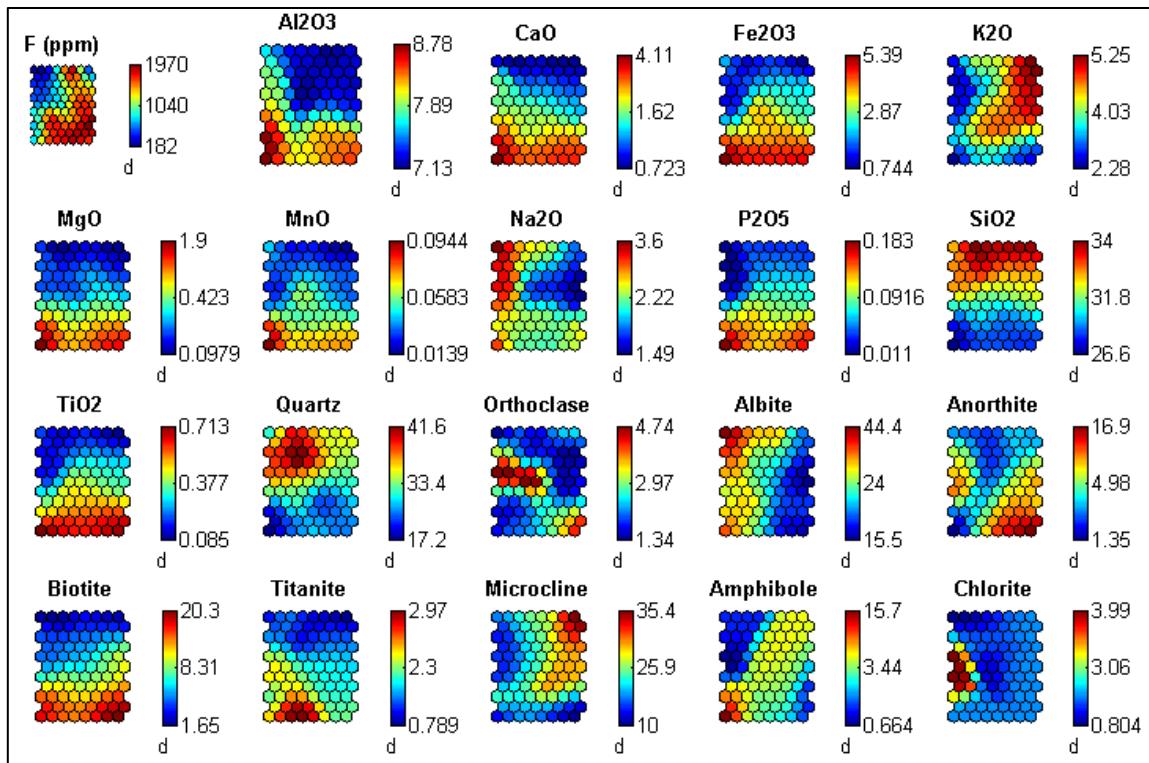
Les individus du G3 (avec les plus faibles teneurs en fluor) ont les mêmes types de relations que ceux du G1 à la différence que dans G3, F et CaO ont une corrélation moindre mais le fluor et l'amphibole sont plutôt mieux corrélés. Il se pourrait donc que le fluor dans les roches de ce groupe soit lié à la présence des mêmes minéraux que dans G1 à l'exception de la fluorine et que l'amphibole contienne une part importante de fluor dans ce groupe.

Pour les individus du G2, les corrélations entre le fluor et les autres paramètres sont moins apparentes sauf avec K<sub>2</sub>O et très faiblement avec l'amphibole. Cela suggère que la présence du fluor dans les roches du G2 pourrait être le fait des minéraux potassiques comme la biotite, la muscovite et les amphiboles.

En résumé, l'analyse multivariée aura permis de retenir que, dans les roches à fortes teneurs en fluor, celui-ci proviendrait de plusieurs minéraux comme la biotite, la titanite, l'apatite, l'amphibole, la muscovite et aussi de la fluorine. L'implication des ferro-magnésiens, notamment de la biotite semble cependant plus prépondérante au regard des corrélations plus prononcées et de la présence constante de cette dernière, surtout dans les zones à fortes teneurs en fluor.



**Figure V.10** Matrice U et groupement des individus par (a) la méthode du SOM et (b) la méthode de la CAH



**Figure V.11** Matrice des composants issue du SOM indiquant les relations entre le fluor et les différents minéraux d'une part, les éléments majeurs d'autre part (seuls les éléments fluorés sont interprétés).

▪ *Apport quantitatif des minéraux fluorés: Méthode de Balance des masses*

Une estimation de l'apport quantitatif relatif (ppm) de chaque minéral fluoré au fluor total de la roche a été réalisée par la méthode de balance des masses. Cette approche se base pour un minéral  $m$ , sur la combinaison des proportions du minéral dans la roche (en % pds) et des teneurs en fluor (en % pds) de ce minéral (**Bethan, 2011**). La contribution de chaque minéral est donnée par la relation:

$$C_m \text{ (ppm)} = A_m \times F_m \times 100 \quad \text{Eq. V.1}$$

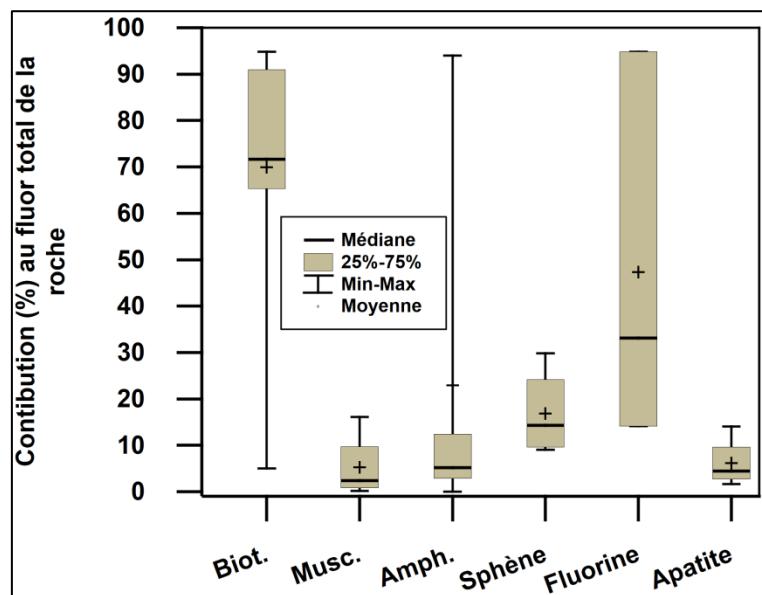
où  $C_m$  désigne la contribution (en ppm) du minéral  $m$  de la roche,  $A_m$  représente l'abondance/proportion du minéral  $m$  dans la roche (en % pds) et  $F_m$  la teneur en fluor dans le minéral  $m$  (en % pds).

Les valeurs de proportions minérales utilisées sont celles obtenues par DRX sur poudre à l'exception de celles de la fluorine, de l'apatite et de la muscovite pour lesquelles les proportions n'ont pu être quantifiées en DRX. Pour ces trois minéraux, les valeurs de proportions minérales obtenues par la méthode de comptage de points ont été utilisées. Le

**Tableau V.5** présente une synthèse des résultats de calcul et la **Figure V.12** reprend sous forme graphique, les contributions relatives (en %) de chacun des minéraux fluorés. Les cellules vides sont celles où le paramètre n'a pu être mesuré.

**Tableau V.5** Données sur la quantification par la méthode de balance des masses: synthèse statistique sur les teneurs en fluor (ppm) des principaux minéraux fluorés

	Apport quantitatif absolu (en ppm) de chaque minéral au fluor total de la roche ( $C_m = A_m \times F_m \times 100$ )							Equivalent (en %) de l'apport de chaque minéral au fluor total de la roche						
	Biot.	Musc.	Amp.	Sph.	Fluo.	Apat.	Tot.	Biot.	Musc.	Amp.	Sph.	Fluo.	Apat.	Tot.
<b>BA2</b>	728.00	25.28	22.50	-	-	-	<b>775.78</b>	93.84	3.26	2.90	-	-	-	<b>100</b>
<b>DZ11</b>	148.00	4.00	-	-	2766.07	-	<b>2918.07</b>	5.07	0.14	-	-	94.79	-	<b>100</b>
<b>DZ14</b>	-	-	708.00	-	-	39.12	<b>752.72</b>	-	-	94.06	-	-	5.20	<b>99.26</b>
<b>DZ1b</b>	1776.25	-	1.50	317.00	1038.36	-	<b>3133.11</b>	56.69	-	0.05	10.12	33.14	-	<b>100</b>
<b>DZ2</b>	626.40	-	119.00	176.80	-	36.04	<b>958.24</b>	65.37	-	12.42	18.45	-	3.76	<b>100</b>
<b>DZ5a</b>	1510.85	-	-	150.80	-	-	<b>1661.65</b>	90.92	-	-	9.08	-	-	<b>100</b>
<b>GLA1</b>	14.80	-	-	-	-	-	<b>14.80</b>	-	-	-	-	-	-	
<b>GLA2</b>	815.85	19.20	-	363.25	-	20.14	<b>1218.44</b>	66.96	1.58	-	29.81	-	1.65	<b>100</b>
<b>OU1</b>	96.50	18.58	-	-	-	-	<b>115.08</b>	83.86	16.14	-	-	-	-	<b>100</b>
<b>SVL1</b>	1326.00	-	72.15	-	-	-	<b>1398.15</b>	94.84	-	5.16	-	-	-	<b>100</b>
<b>SVL2</b>	795.00	-	-	-	157.30	156.49	<b>1108.79</b>	71.70	-	-	-	14.19	14.11	<b>100</b>



**Figure V.12** Contribution (en %) de chacun des minéraux fluorés au fluor total de la roche

A l'analyse des données du **Tableau V.5**, en terme d'apport quantitatif absolu à l'échelle du minéral, la fluorine se situe en pole position (max. 2766 ppm), mais son apport n'est significatif que pour un nombre limité d'échantillons (3 échantillons) suivie de la biotite (max. 1776 ppm) dont l'apport reste significatif pour tous les échantillons sauf un (DZ14). Les apports des autres minéraux restent assez modestes par rapport à ces deux minéraux. Cependant, en terme de contribution relative (en %) quand l'on considère l'échantillon de roche, la biotite domine nettement la fluorine (**Figure V.12**). A cet effet, elle contribue à hauteur de 70% en moyenne au fluor total de la roche alors que l'apport de la fluorine se situe à 47%. Le sphène vient après ces deux minéraux suivi des amphiboles. L'apatite contribuerait le moins (environ 4% seulement) au fluor total. On constate ainsi que la fluorine, quoiqu'en proportion très faible dans les roches (moins de 1%) pourrait contribuer de façon substantielle au fluor total de celles-ci. Ainsi, même présente en trace, elle peut être source potentielle de l'enrichissement des eaux en fluorure, surtout avec sa très grande solubilité.

Considérant le facteur répartition spatiale des différents minéraux fluorés, l'implication de la biotite devient prépondérante car elle est beaucoup plus répandue et plus abondante que tous les autres minéraux. Elle se retrouve dans tous les faciès et en proportion très appréciable alors que la fluorine, de même que l'apatite semblent être localisées seulement dans certaines parties de la ZS1. De ce fait, la biotite, de par son caractère ubiquiste et sa contribution qualitative et quantitative en fluor, serait le minéral le plus impliqué dans la libération du fluor dans les eaux.

## V.5. Conclusion

La différentiation spatiale de la chimie des eaux souterraines de la zone d'étude semble être le reflet de la composition chimique et minéralogique des roches lessivées. En ZS1 où la minéralisation globale ainsi que les teneurs en cations majeurs des eaux sont plus importantes, la proportion des minéraux ainsi que les teneurs en éléments chimiques (de la roche) susceptibles de fournir ces éléments à l'eau y sont également plus importantes. Les mêmes tendances sont aussi observées pour le fluor. Quant à la silice, ce sont les eaux de la ZS3 qui en contiennent les plus grandes quantités et les teneurs en  $\text{SiO}_2$  des roches sont les plus importantes dans cette zone.

Au-delà des caractéristiques géochimiques et minéralogiques, la différenciation spatiale de la pétrographie pourrait également être l'un des facteurs de la différence de minéralisation spatiale des eaux souterraines. La ZS1 où les affleurements sont fortement diaclasés et, les

roches présentent en grande partie une texture grenue et des signes de désagrégation avancée, les eaux sont également plus minéralisées. Comme mentionné plus haut, les formations à texture porphyrique sont plus facilement affectées par les phénomènes de désagrégation physique et de ce fait, sujettes à une altération chimique plus prononcée rendant ainsi les eaux qui y circulent plus minéralisées. La chloritisation fréquente des biotites ainsi que la présence de calcite dans les formations silicatées de la ZS1 sont également des indices évocateurs d'altération chimique des roches.

La biotite contribuerait de façon prépondérante à la présence de fluor dans les roches. Les autres minéraux silicatés qui ont un apport appréciable sont le titanite (sphène) et l'amphibole. Les minéraux non silicatés comme la fluorine et l'apatite sont très peu abondantes dans les roches et moins réparties spatialement que les minéraux silicatés.

Analysant la chronologie de mise en place des formations sur l'ensemble du département, on note que dans la ZS1 et la ZS2 où les teneurs en fluor sont plus importantes avec une diversité minéralogique plus remarquable en espèces fluorées, l'encaissant migmatitique aurait été intrudé postérieurement par les formations granitiques (**Pougnet, 1957; Boussari, 1975; Bigioggero et al., 1988**). La ZS3, moins riche en fluor semble peu ou pas affectée par ce phénomène. On en déduit donc que les formations cristallines plus récentes des ZS1 et ZS2 seraient sans doute issues d'un magma plus riche en fluor, contrairement au magma ayant donné naissance aux formations anciennes.

## Références Bibliographiques au chapitre V

- Abdelgawad, A. M., Watanabe, K., Takeuchi, S. et Mizuno, T. (2009).** The origin of fluoride-rich groundwater in Mizunami area, Japan — Mineralogy and geochemistry implications. *Engineering Geology* 108. DOI: 10.1016/j.enggeo.2009.06.016. **76-85**
- Adissin Glodji, C. L. (2012).** La zone de cisaillement de Kandi et le magmatisme associé dans la région de Savalou-Dassa (Bénin): étude structurale, pétrologique et géochronologique *Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet Saint-Etienne.* **276p**
- Adissin Glodji, C. L., Bascou, J., Yessoufou, S., Ménot, R.-P. et Villaros, A. (2014).** Relationships between deformation and magmatism in the Pan-African Kandi Shear Zone: Microstructural and AMS studies of Ediacaran granitoid intrusions in central Bénin (West Africa). *Journal of African Earth Sciences* 97. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2014.04.012>.
- Aka, N., Bamba, S. B., Soro, G. et Soro, N. (2013).** Étude hydrochimique et microbiologique des nappes d'altérites sous climat tropical humide : Cas du Département d'Abengourou (Sud-Est de la Côte d'Ivoire). *Larhyss Journal* 16. **31-52**
- Apambire, W. B., Boyle, D. R. et Michel, F. A. (1997).** Geochemistry, genesis, and health implications of fluoriferous groundwaters in the upper regions of Ghana. *Environmental Geology* 33(1). **13-24**
- Barbé (Le), L., Alé, G., Millet, B., Texier, H., Borel, Y. et René, G. (1993).** Les Ressources en Eaux Superficiels de la République du Bénin. *ORSTOM et Direction de l'Hydraulique du Bénin.* **543pp**
- Bell, M. E., Largent, E. J., Ludwig, T. G., Muhler, J. C. et Stookey, G. K. (1988).** L'approvisionnement de l'homme en Fluor. **58p**
- Bethan, H. M. (2011).** The Mineralogy of Fluoride Mobilisation to Groundwater from the Peninsular Granite, Andhra Pradesh, India. *Thesis for Doctor in Engineering (EngD), UCL-Environmental Engineering Science.* **345p**
- Bigioggero, B., Boriani, A., Cadoppi, P., Sacchi, R., Vedogbeton, N. et Yevidé, H. (1988).** Données préliminaires sur les granites du Bénin Méridional. *Rendiconti della società italiana di mineralogia e petrologia.* 4(1). **477-484**
- Blum, A., Chery, L., Barbier, J., Baudry, D. et Petelet-Giraud, E. (2002).** Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport final. *Rapport BRGM RP-51549-FR, 5 volumes.* **519p**
- Boukari, M. (1982).** Contribution à l'étude hydrogéologique des régions de socle de l'Afrique Intertropicale: l'Hydrogéologie de la région de Dassa-Zoumé (Bénin). *Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle en Géologie Appliquée, mention Hydrogéologie, Université de Dakar (Sénégal).* **173p**
- Boussari, W. T. (1975).** Contribution à l'étude géologique du socle cristallin de la zone mobile Pan-Africaine (Région centrale du Dahomey). *Thèse de Doctorat., Faculté des Sciences et des Techniques, Université de Besançon.* **135p**

**Chery, L., Talbo, H., Jegou, J.-P., Brach, M., Bonnin, J., Plancard, D., Hunaudaye, H. et Rochdi-Ghandour, H. (2000).** Apport de l'hydrogéochimie isotopique à la connaissance des sources de pollution azotée sur un site du bassin versant de l'Arguenon (Côtes d'Armor). *Rapport BRGM/RP 4091 I-FR.* 83p

**Chery, L. et Larpin, O. (2003).** Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Application de la méthodologie à la nappe du Rhin. *Rapport BRGM/RP-52163-FR.* 127p

**Dovonon, F. C. L. (2011).** Qualité chimique des eaux souterraines dans la commune de Dassa-Zoume (Bénin) : Impacts sanitaires des teneurs hors normes en fluorures et essais de traitement à l'os calciné de bovins. *Thèse de doctorat, Université d'Abomey-Calavi.* 200p

**Dutreuil, J.-P. (1979).** Séquence d'altérabilité croissante des granodiorites aux leucogranites orientés dans les arènes des granitoides de l'Ouest de Limousin (Massif Central Français). In *Norois. n°102, 1979. Avril-Juin 1979.* DOI: 10.3406/noroi.1979.3773. pp. 35-246

**Edmunds, M. et Smedley, P. (2004).** Fluoride in natural waters. *British Geological Survey.* 302-328

**Giraudel, J. L. et Lek, S. (2001).** A comparison of self-organizing map algorithm and some conventional statistical methods for ecological community ordination. *Ecological Modelling* 146. 329-339

**Goldich, S. (1938).** A Study in Rock Weathering. *Journal of Geology* 46(1). DOI: 10.1086/624619. 17-58

**Gunnar, J., Prosun, B., Vikas, C. et Singh, K. P. (2005).** Controls on the genesis of some high-fluoride groundwaters in India. *Applied Geochemistry* 20. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2004.07.002. 221-228

**Khedairia, S. (2014).** Contribution à la classification non supervisée : application aux données environnementales *Thèse de doctorat, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA.* 128p

**Kohonen, T. (1982).** Self-Organized Formation of Topologically Correct Feature Maps. *Biol. Cybern* 43. 59-69

**Kohonen, T. (1998).** The self-organizing map. *Neurocomputing* 21(1998). 1-6

**Hem, J. D. (1985).** Study and Interpretation the Chemical of Natural Water. *U.S Geological Survey Water-Supply* 2254. 255p

**Hoareau, J.-L., Nicolini, E., Fritz, B. et Delcher, E. (2005).** Signatures géochimiques des eaux souterraines en milieu basaltique tropical (île de la Réunion). Approche expérimentale. *Bull. Soc. géol. France* 176(3). 257-267

**Karro, E. et Uppin, M. (2013).** The occurrence and hydrochemistry of fluoride and boron in carbonate aquifer system, central and western Estonia. *Environ Monit Assess* 185. DOI: 10.1007/s10661-012-2824-5. 3755-3748

**Kohonen, T. (1998).** The self-organizing map. *Neurocomputing* 21(1998). 1-6

**Ladouce, B., Chery, L. et Petelet-Giraud, E. (2004).** Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Application de la méthodologie en milieu de socle fracturé (Naizin, Morbihan). *Rapport BRGM/RP-53025-FR.* 67p

**Lahermo, P. et Backman, B. (2000).** The occurrence and geochemistry of fluorides with special reference to natural waters in Finland. *Geological Survey of Finland, Report of Investigation 149(2000)*. **40p**

**Ministère de la Santé (2001).** Normes de qualité de l'eau potable en République du Bénin. *Décret n°2001-094 du 20 Février 2001. Ministère de la Santé, République du Bénin.* **21p.**

**Pougnet, R. (1957).** Le Précambrien du Dahomey. *Bull. Dir. Fédér. Min. Af. Occ. fr. Dakar.* **186p**

**Rondeau, A. (1960).** Altération comparée des granites et des gneiss dans le Morvan. *Annales de Géographie. t.69, n°376.* DOI: 10.3406/geo.1960.14777. **pp.617-618**

**Seraphim, H. R. (1948).** Some aspects of the geochemistry of fluoride *Thèse de Doctorat, Massachusetts Institut of Technology.* **110p**

**Scher, O. (2005).** Les bassins d'eau pluviale autoroutiers en région Méditerranéenne: Fonctionnement et biodiversité. Evaluation de l'impact de la pollution routière sur les communautés animales aquatiques. *Thèse de Doctorat, UNIVERSITE DE PROVENCE – AIX-MARSEILLE I.* **297p**

**Ultsch, A. et Siemon, H. P. (1989).** Exploratory data analysis: Using Kohonen networks on Transputers. *Research report n° 329, University of Dortmund.*

**UNICEF (2005).** Etude de faisabilité des forages manuels. Identification des zones potentiellement favorables. **34p**

# **Chapitre VI. Modélisation prédictive de la distribution spatiale des teneurs en fluorure ( $F^-$ ) dans les eaux souterraines par approche géostatistique: Proposition d'un support d'aide à la décision**

---

## **VI.1. Introduction et objectifs**

Les outils de prédition offrent plusieurs avantages en matière de compréhension de phénomènes et processus, d'anticipation et d'amélioration dans la gestion desdits phénomènes et processus. Ils constituent des supports d'aide à la décision qui intéressent tout décideur sans distinction de domaines. En matière de gestion des ressources en eau, ces outils apportent de très précieux concours quant à la cartographie de divers facteurs tels que les risques liés à la disponibilité et à la qualité de l'eau.

Ce travail se propose donc de réaliser une double cartographie à l'échelle du département des Collines: (i) celle de l'estimation des teneurs en fluorure dans ces eaux souterraines et (ii) celle de la probabilité d'excéder la valeur guide (1.5 mg/L) en fluorure dans les eaux. Ces informations cartographiques serviront de support à la décision pour les décideurs et les gestionnaires de la ressource quant au choix judicieux des zones de captage d'eau potable. Les scientifiques y trouveront également les éléments de base pour des investigations ultérieures.

Deux approches géostatistiques seront utilisées: le krigage ordinaire pour réaliser la carte d'estimation des teneurs et le krigage d'indicatrices pour la carte de probabilité de dépasser la valeur seuil de 1.5 mg/L. Ces approches géostatistiques sont d'une grande importance pour la mise au point de tels outils de prédition. Elles ont été utilisées dans divers domaines de l'hydrogéologie et de la géochimie avec des résultats bien satisfaisants (*Seguin, 1986; Martin et al., 1989; Dassargues, 1991; Jeannée, 2005*).

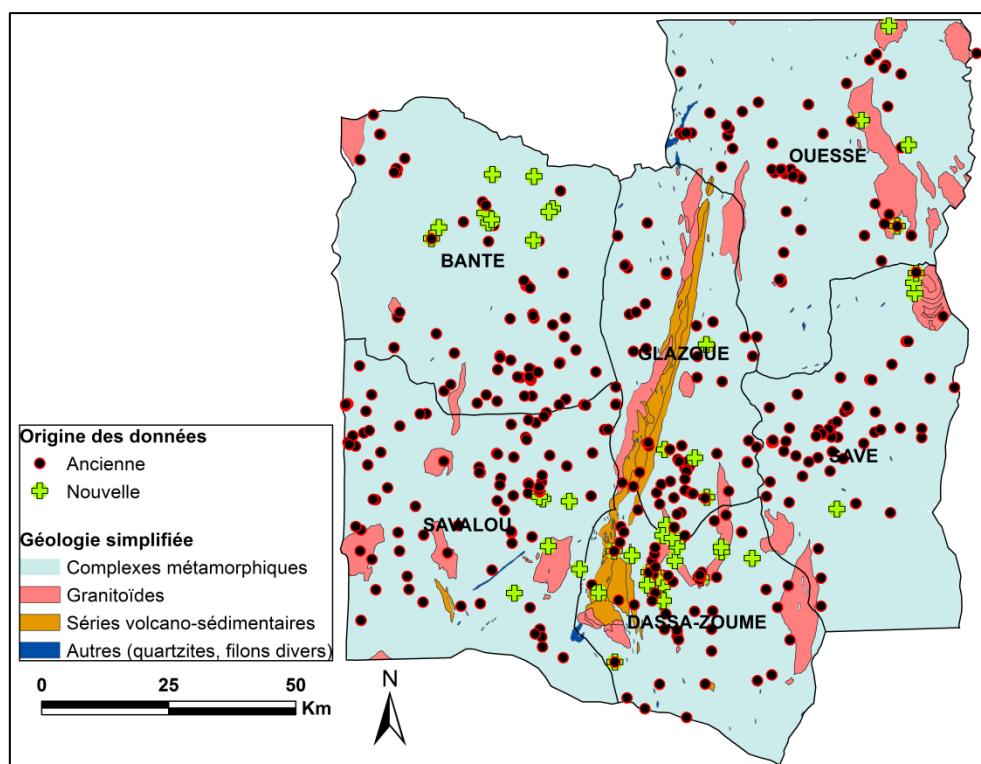
## **VI.2. Origine des données utilisées**

Comme mentionné dans les chapitres précédents, les données utilisées dans le cadre de ce travail de recherche (données actuelles) proviennent de 83 points d'eau répartis sur trois zones de suivi. Un tel jeu de données sur une étendue aussi grande reste largement en deçà du requis pour escompter des résultats de modélisation spatiale géostatistique fiables hors des zones échantillonnées. A cet effet, ce jeu de données a été complété par les données d'analyses

chimiques fournies par la Base de Données Intégrées (BDI) (données collectées entre 2002 et 2012) de la Direction Générale de l'Eau (DGEau). La BDI comporte au total pour le département des Collines, 803 analyses chimiques d'eau réalisées systématiquement sur les points d'eau avant leur mise en service et également lors des vérifications périodiques de l'état qualitatif des eaux de boisson. Un examen minutieux a été réalisé sur ces données pour s'assurer de leur fiabilité. Après un premier contrôle, certains points ont été ignorés principalement pour deux raisons:

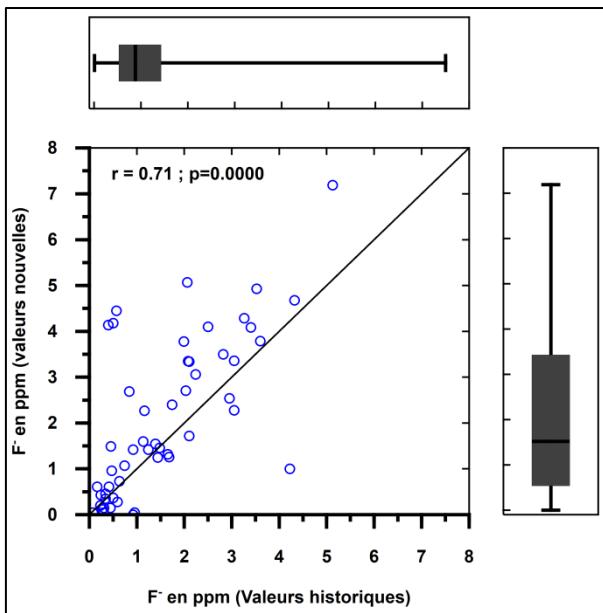
- absence de coordonnées géographiques ou doute sur l'exactitude de ces valeurs (cas des points d'eau dont les coordonnées ne sont pas concordantes avec celles de la localité où ils se situent);
- deux mesures ou plus sur un même point; il s'agit dans ce cas, des mesures faites sur les ouvrages du réseau de monitoring de la qualité des eaux souterraines. Dans cette situation, la valeur la plus élevée des mesures est retenue pour rester dans l'hypothèse haute.

Suite à ces filtres, 483 points, répartis sur l'ensemble du département (**Figure VI.1**), ont été retenus. La densité de ces points paraît adéquate pour qu'une cartographie puisse être amorcée.



**Figure VI.1** Répartition des points de données et géologie simplifiée de la zone d'étude

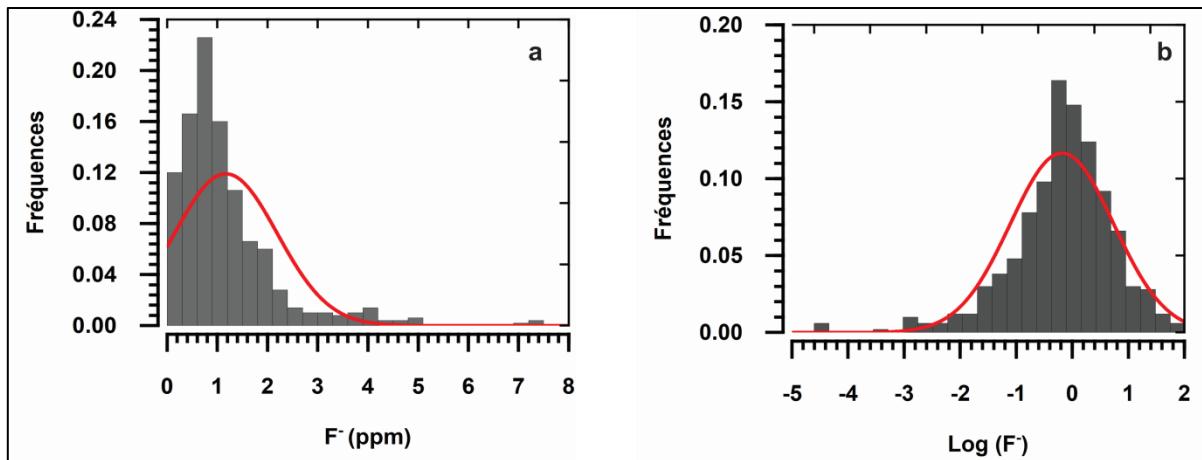
La seconde étape de contrôle des valeurs issues de la BDI a consisté en la vérification de la fiabilité des analyses chimiques et de la justesse de ces valeurs. En effet, la plupart des mesures ayant été réalisées à des moments différents, il apparaît nécessaire de vérifier s'il n'existe pas une certaine variabilité temporelle de leurs valeurs. Ainsi, les teneurs en fluorure des 83 points suivis pendant la présente étude ont été comparées à celles de la BDI (anciennes données). Comme le montre la **Figure VI.2**, il existe une bonne corrélation ( $r = 0.71$ ;  $p = 0.0000$ ) entre les valeurs issues des deux jeux de données même si les données nouvelles présentent une dispersion légèrement plus élevée. Dans la gamme de concentrations inférieures à 2 ppm, les deux sets de données ont des valeurs presque identiques (les points s'alignent en majorité sur la bissectrice). Au-delà de cette valeur, les données de la BDI présentent des teneurs légèrement inférieures à celles nouvellement acquises. Dans un tel cas, les techniques analytiques et les espèces de fluorures dosées ( $F^-$  seul ou avec ses formes complexées) peuvent en grande partie justifier cet écart. Les mesures de la BDI sont faites par colorimétrie alors que les données actuelles sont produites par chromatographie d'absorption ionique, une technique beaucoup plus précise que la première. Dans tous les cas, les écarts ne sont pas significatifs. Nous avons donc pris l'hypothèse de considérer les analyses en fluorure sur les données historiques suffisamment fiables et cohérentes pour réaliser une analyse géostatistique commune. Par contre, les données sur les anciens points de la BDI sont substituées par les données nouvellement acquises dans le cadre de la thèse là où elles sont disponibles, c'est-à-dire les 83 points actuels de suivi, vu que les valeurs au niveau de ces derniers sont plus fiables.



**Figure VI.2** Corrélation entre données anciennes et nouvelles

### VI.3. Analyse de la distribution statistique des données

Pour la plupart des modèles géostatiques, des résultats fiables et robustes sont obtenus quand la série de données présente une distribution gaussienne (*Isaaks et al., 1989; Guillot, 2004*). L'histogramme de la **Figure VI.3a** présente la distribution de la concentration en fluorure dans les eaux souterraines (exprimée en ppm) des échantillons. On observe une distribution asymétrique de la série, ne suivant pas une loi normale. L'asymétrie de la distribution résulte de la présence des valeurs relativement élevées présentes en faibles fréquences, conduisant à une distribution qui est plutôt de type log-normale que normale. Dans ces conditions, l'utilisation des valeurs logarithmiques (népérien) de la série pour les rapprocher d'une distribution normale peut faciliter l'analyse géostatistique (*Gublin, 1995; Jeannée, 2005*). Cela permet de minimiser la dispersion de la série et l'effet des valeurs extrêmes sur la robustesse des variogrammes et, ce faisant, de générer des prédictions plus précises. La distribution des valeurs log-transformées est présentée à la **Figure VI.3b**. La symétrie y est plus marquée.



**Figure VI.3** Histogrammes de répartition des teneurs en fluorures (a) données réelles et (b) données log-transformées

#### VI.4. Analyse de la structure des données et modélisation de la distribution spatiale des teneurs en fluorure

D'une manière générale, la spatialisation consiste à estimer une valeur de la variable  $\mathbf{Z}$  située en un point  $\mathbf{j}$  ( $Z_j$ ) à partir des valeurs connues prises par cette même variable en  $\mathbf{m}$  points  $\mathbf{i}$  ( $i = 1 \dots \dots m$ ) (Soudani, 2007). Dans le cas d'une estimation linéaire,  $Z_j$  est alors donnée par l'équation suivante :

$$Z_j = \sum_{i=1}^m w_{ij} Z_i$$

$w_{ij}$  est le poids à attribuer à la valeur de  $Z_i$  au point  $i$  dans l'estimation de  $Z_j$  au point  $j$ . La détermination de  $w_{ij}$  dépend de la méthode utilisée.

Dans le cadre de ce travail, le krigage ordinaire sera la méthode d'analyse spatiale utilisée. La principale raison du choix de cette méthode réside dans sa robustesse et sa précision par rapport à d'autres méthodes d'interpolation spatiale. C'est le meilleur estimateur linéaire non-biaisé et garantissant une variance minimale (Seguin, 1986; Isaaks & Srivastava, 1989; Walter, 1993).

Au contraire des méthodes traditionnelles d'estimation (par ex. inverse de la distance, triangulation, etc.) qui déterminent les poids  $w_{ij}$  à partir de la distance entre les points  $j$  et  $i$ , le krigage est basé sur la distance « géostatistique » entre les échantillons et le point à estimer. Il tient donc compte de la corrélation spatiale dans la zone d'investigation au travers de la fonction de covariance ou du semi-variogramme. Une particularité essentielle du krigage par rapport à d'autres méthodes d'estimation est la prise en compte de

l’agglomération des échantillons qui permet de réduire le poids relatif d’échantillons proches les uns des autres. Il permet également la prise en compte explicite de l’anisotropie (*Isaaks & Srivastava, 1989*).

Le semi-variogramme (aussi appelé simplement variogramme) mesure la variabilité spatiale de la variable **Z** selon l’échelle spatiale considérée. Il compare la valeur de la variable **Z** à une position donnée avec la valeur de la même variable à une distance **h**. Il est à noter que **h** est un vecteur, il possède donc à la fois une longueur et une orientation. Une faible valeur du variogramme indique une corrélation spatiale alors qu’une valeur élevée est caractéristique d’une absence de corrélation. En pratique, le variogramme est estimé pour différentes valeurs de **h** en groupant les paires d’échantillons distants de **h** par la relation suivante (*Guillot, 2004; Soudani, 2007*):

$$\gamma(\mathbf{h}) = \frac{1}{2n(\mathbf{h})} \sum_{i=1}^{n(\mathbf{h})} [\mathbf{Z}(\mathbf{x}_i) - \mathbf{Z}(\mathbf{x}_i + \mathbf{h})]^2 \text{ où}$$

$\gamma(\mathbf{h})$  est la valeur du semi-variogramme expérimental à la distance **h**;  $n(\mathbf{h})$  est le nombre de paires d’échantillons situés à la distance **h**;  $\mathbf{Z}(\mathbf{x}_i)$  est la valeur mesurée de la variable **Z** à la position  $\mathbf{x}_i$ . Le variogramme expérimental est ensuite modélisé pour être utilisé lors des estimations. Plusieurs ouvrages (*Isaaks & Srivastava, 1989; Walter, 1993; Marcotte, 2003; Guillot, 2004*) ont abordé ces questions théoriques, notamment les développements menant aux équations du krigeage ordinaire, de façon plus approfondie pour les lecteurs qui s’y intéresseront.

Le calcul des variogrammes, leur modélisation et les estimations par krigeage ont été réalisés avec le logiciel SGeMS (Stanford Geostatistical Modeling Software), version 2.5b (*Remy et al., 2011*). La grille de calcul utilisée est de 120 x 140 avec des mailles de 0.01 x 0.01 (distance en degrés décimaux<sup>a</sup>). Une valeur unique est calculée pour chaque cellule de la grille, elle correspond au centre de la maille.

Les **Figure VI.4 a et b** présentent les variogrammes directionnels, respectivement suivant les azimuts 0° (Nord-Sud) et 90° (Est-Ouest). Une valeur expérimentale a été calculée tous les 0.02 avec une tolérance de 0.01. La tolérance de 22.5° pour l’orientation a été choisie. Ces tolérances sont nécessaires pour obtenir un nombre de points suffisant pour que le calcul du variogramme expérimental soit représentatif. Comme le montrent les figures, la corrélation

<sup>a</sup> L’utilisation des distances en degrés décimaux ou en Kilomètre n’a pas d’effets sur les calculs au regard de la latitude (proche de l’équateur) à laquelle se trouve la zone d’étude et son étendue: 1° ≈ 110 km

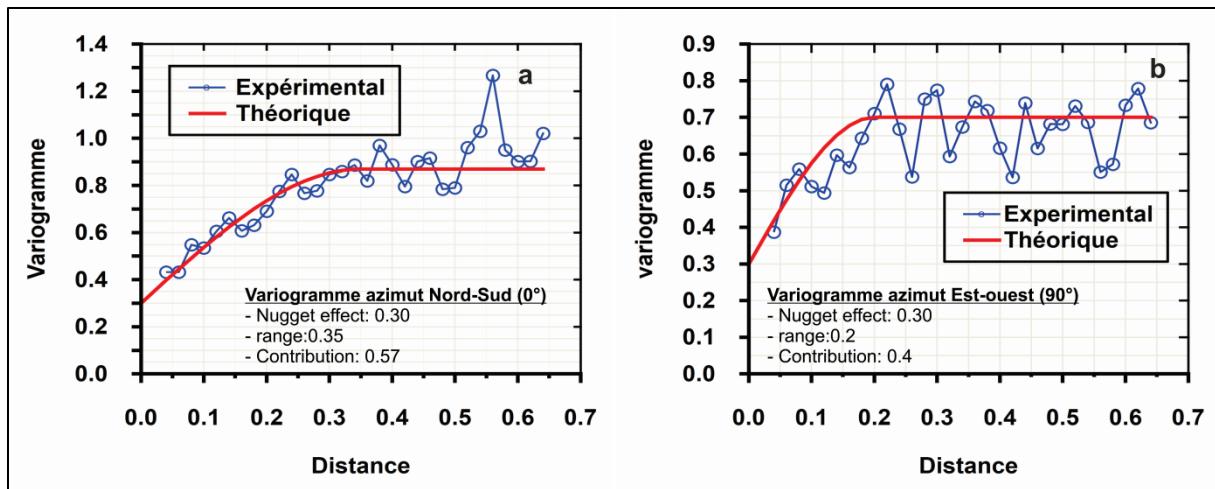
spatiale est maximale pour l'azimuth  $0^\circ$  avec une portée de 0.35 contre 0.2 pour l'azimut  $90^\circ$ . Ceci suggère l'existence d'une anisotropie de direction Nord-Sud, avec un degré de corrélation plus élevé suivant la direction Nord-Sud, dans la distribution spatiale des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines. Cette direction d'anisotropie est cohérente avec les directions dominantes des couches géologiques qui sont elles aussi orientées Nord-Sud (**Figure VI.1**). Les variogrammes pour les azimuts intermédiaires  $22,5^\circ$ ;  $45^\circ$  et  $67,5^\circ$  ont été également calculés (**graphiques en Annexe 5**) et confirment une décroissance de la corrélation spatiale en évoluant depuis la direction Nord-Sud vers la direction Est-Ouest. Pour ces directions intermédiaires, la longueur de corrélation est calculée sur base d'une ellipse dont les axes principaux correspondent aux directions d'anisotropie identifiées.

L'allure générale des nuages de points expérimentaux montre que l'ajustement d'un modèle de variogramme sphérique est le plus convenable pour l'estimation du variogramme théorique. Dans les deux directions principales d'anisotropie, on note un effet de pépite important ( $a = 0.30^{**}$ ) traduisant une perte assez rapide de la corrélation sur une faible distance. Plusieurs raisons expliqueraient cette perte apparente de corrélation. Il peut s'agir du manque d'information sur la corrélation spatiale à très faible distance (absence d'un nombre suffisant de couples d'échantillons à des distances inférieures à 0.05) ou liée à des erreurs sur les mesures. Elle peut également s'expliquer par la nature géologique du réservoir étudié (aquitère de socle cristallin) qui est fortement compartimenté par les fractures, conduisant à une micro-régionalisation de ce dernier. A côté de cet argument, on peut ajouter la taille assez grande de la zone d'investigation ( $14\ 000\ km^2$ ) et le défaut d'une bonne régularité de la répartition des points de mesures ainsi que leur densité qui pourraient également jouer sur la manifestation d'un effet pépite.

Selon **Ettema et al. (2002)**, ce variogramme indique que la variable étudiée, à savoir les teneurs en fluorure dans les eaux souterraines, présente des patchs (des zones localisées de fortes concentrations) dont la taille moyenne est dépendante de la portée du variogramme.

---

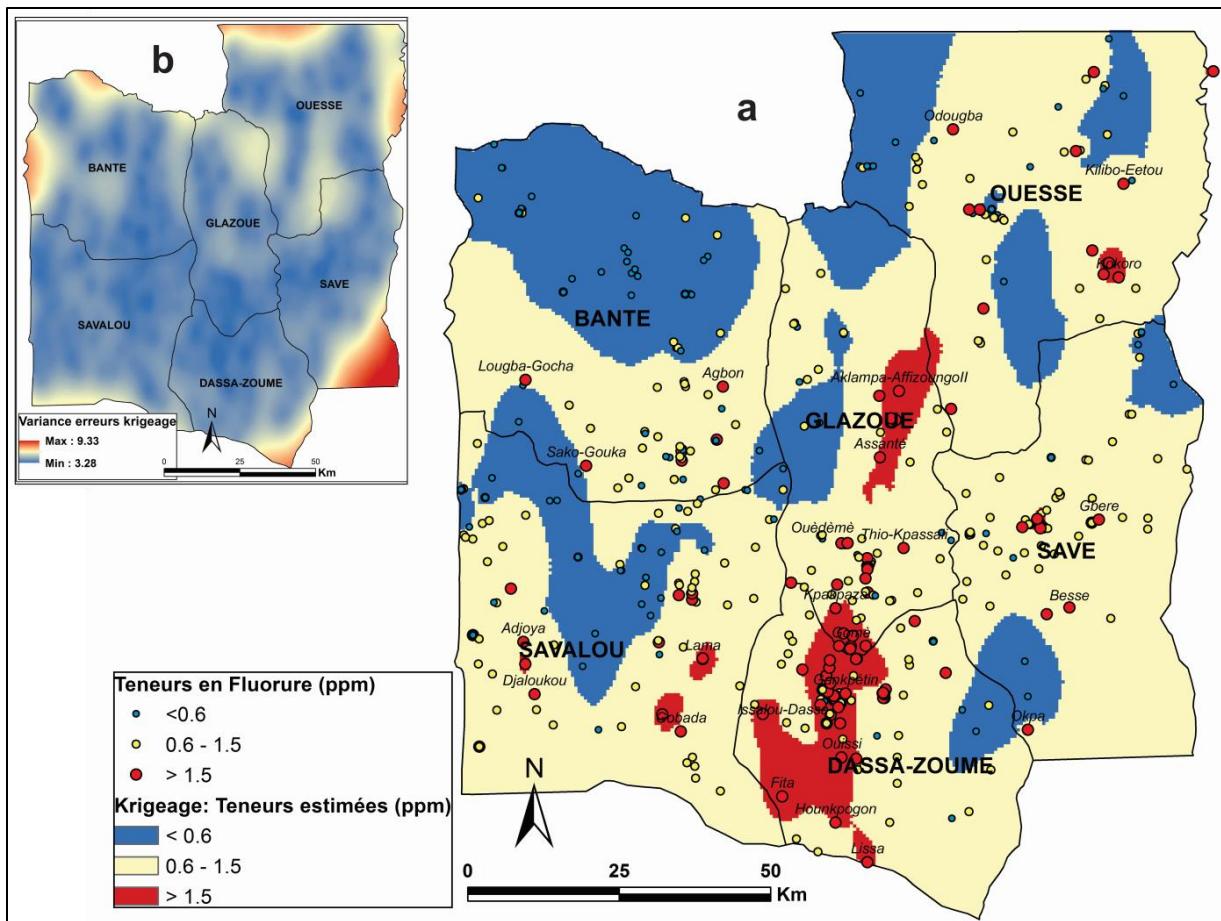
\*\* L'unité est similaire à la variance, il s'agit donc du logarithme népérien de mg/L au carré :  $(\ln[\text{mg/L}])^2$



**Figure VI.4** Variogramme expérimental et modélisé sur les données log-transformées (a) azimut Nord-Sud et (b) azimut Est-Ouest

La **Figure VI.5a** présente la carte de krigage des teneurs en fluorure à l'échelle du département basée sur l'étude variographique ci-dessus. La longueur de corrélation dans la direction Nord-Sud est donc supérieure (0.35) à celle dans la direction Est-Ouest (0.2). Au vu de la meilleure qualité du variogramme expérimental pour la direction Nord-Sud, la valeur de la contribution (c'est-à-dire la valeur à ajouter à l'effet pépite pour définir l'asymptote horizontale atteinte pour les distances supérieures à la longueur de corrélation) pour cette direction (0.57) a été utilisée.

A chaque estimation, le krigage associe la variance d'estimation qui constitue un indicateur permettant d'apprécier le degré de confiance et ainsi, la fiabilité du modèle. La variance d'estimation est fonction de la continuité spatiale, telle qu'exprimée par le variogramme, et de la configuration (et de la quantité) de l'information disponible (*Seguin, 1986*). La **Figure VI.5b** présente la carte des variances d'erreurs d'estimation. Les plus fortes variances (autour de 10) sont en général observées au niveau des marges du domaine du fait des effets de bordures où les données sont peu fournies.



**Figure VI.5** Carte de répartition spatiale des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines. (a) carte de krigeage et (b) carte de variance de l'estimation de krigeage

Comme on peut le constater sur la carte, il existe des irrégularités au niveau de certains points qui se retrouvent dans des champs de concentrations différentes de leur valeur réelle. Cette situation n'est rien d'autre que la traduction du fort effet de pépite qui exprime une perte rapide de corrélation lorsqu'on s'éloigne d'un échantillon. On tend donc rapidement vers une valeur proche de la moyenne locale. Cet effet conjugué à l'utilisation d'une grille d'estimation avec une maille de  $0.01 \times 0.01$  ne garantit pas la continuité de l'estimation au voisinage des points de données et l'estimation donne l'impression de ne pas passer par la donnée mesurée alors que le krigeage est un estimateur exact. La raison est simplement que les points de données ne correspondent généralement pas au point central de la maille. Pour **Seguin (1986)**, la présence sur la carte des champs de teneurs peu structurés et des teneurs très différentes entre points voisins traduit également l'influence de l'effet de pépite. La carte d'estimation doit donc plutôt être interprétée comme une carte de tendance à l'échelle considérée.

L'effet de l'anisotropie Nord-Sud n'est pas très flagrant sur la carte d'estimation. Cependant la distribution des fortes teneurs en fluorure montre une orientation préférentielle, de direction

similaire à l'anisotropie et les couches géologiques dominantes (en affleurements) confirmant ainsi l'importance de la géologie dans la présence du fluorure dans les eaux souterraines.

Les patchs à fortes teneurs sont en majorité présents dans les environs immédiats des affleurements granitiques de la zone de Dassa-Zoumé et de ses extensions vers Savalou (Gobada) et Glazoué (Gomé, Magoumi, Ouèdèmè) ainsi que la zone adjacente aux affleurements de granite porphyrique de Kokoro (ouessè).

## VI.5. Krigeage d'indicatrices: Prédiction spatiale des probabilités de teneurs en fluorure supérieures à la norme admissible (1.5 ppm)

L'idée de base du krigeage d'indicatrices consiste à effectuer l'analyse spatiale non pas directement de la propriété étudiée, mais des différentes fonctions dites «indicatrices» issues d'un codage binaire de cette propriété. Il s'agit donc du choix d'une ou plusieurs valeurs-seuils et la transformation de la variable étudiée en fonctions indicatrices (*Isaaks & Srivastava, 1989; Walter, 1993*). Le krigeage d'indicatrices fournit une estimation de la valeur de la fonction de distribution cumulative de la variable pour les valeurs-seuils considérées.

Les développements de la théorie mathématique sur le krigeage d'indicatrices ont déjà été également abordés par plusieurs auteurs (*Isaaks & Srivastava, 1989; Walter, 1993; Guillot, 2004*). Ici, sera présentée une note très synthétique sur le principe de base.

Soient  $v(x_i)$  les valeurs de la variable  $V$  en des points de coordonnées  $x_i$ . En considérant une valeur seuil donnée  $v_c$  de la variable  $V$ , on définit une fonction binaire  $I$  telle que pour tout point d'échantillonnage, on a:

$$\begin{cases} I(x_i, v_c) = 1 \text{ si } v(x_i) \leq v_c \\ I(x_i, v_c) = 0 \text{ si } v(x_i) > v_c \end{cases}$$

On qualifie  $I$  de fonction indicatrice de  $v_c$ , la valeur-seuil. D'après *Rivoirard, 1990*, l'espérance de cette fonction est égale à la probabilité que  $V(x)$  soit inférieure ou égale à  $v_c$ :  $E[I(x, v_c)] = P[V(x) \leq v_c]$ .

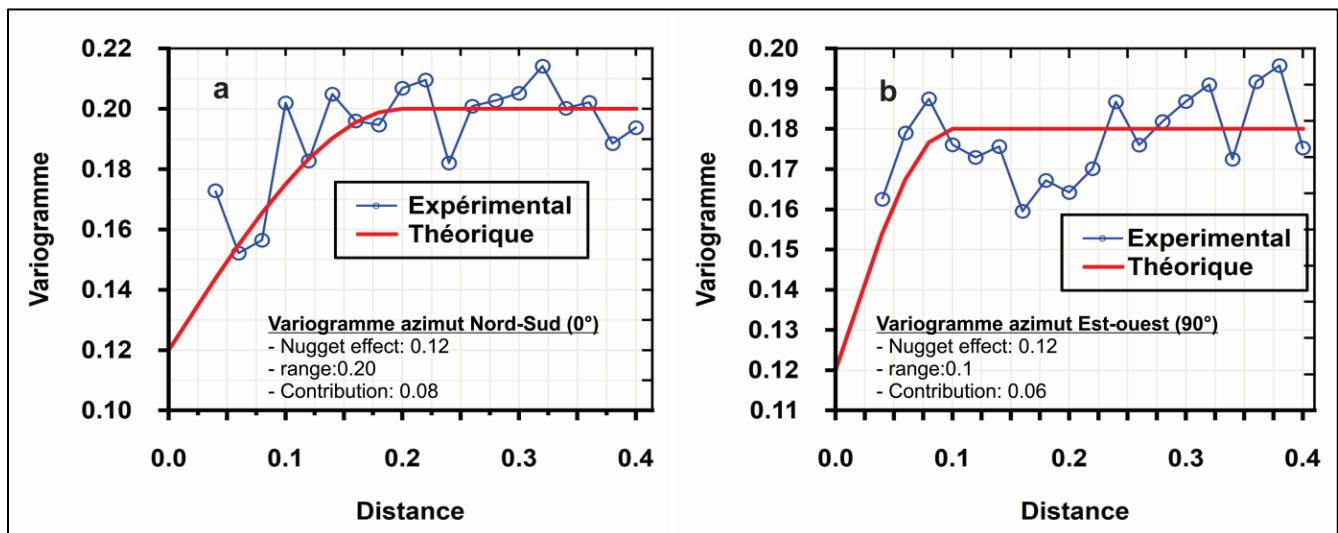
Le problème consiste donc à estimer  $I(x, v)$  en se servant de l'information disponible, les  $V(x_i)$  aux n points d'observations.

*Walter (1993) et Marcotte (2003)* présentent des notes synthétiques sur les étapes de mise en œuvre du krigeage d'indicatrices. Elles sont entre-autres :

- Le choix des valeurs seuils. Dans le cas actuel, cette valeur est de 1.5 ppm, correspondant à la teneur en fluorure maximale admissible pour les eaux de boisson au Bénin.
- Le calcul du variogramme des fonctions indicatrices définies par le choix du seuil, l'estimation dans l'espace de la fonction indicatrice I pour le seuil et les variances d'erreurs associées. Dans le cas d'espèce, les calculs ont été réalisés avec le logiciel SGeMS en considérant la même grille et taille de maille que précédemment.

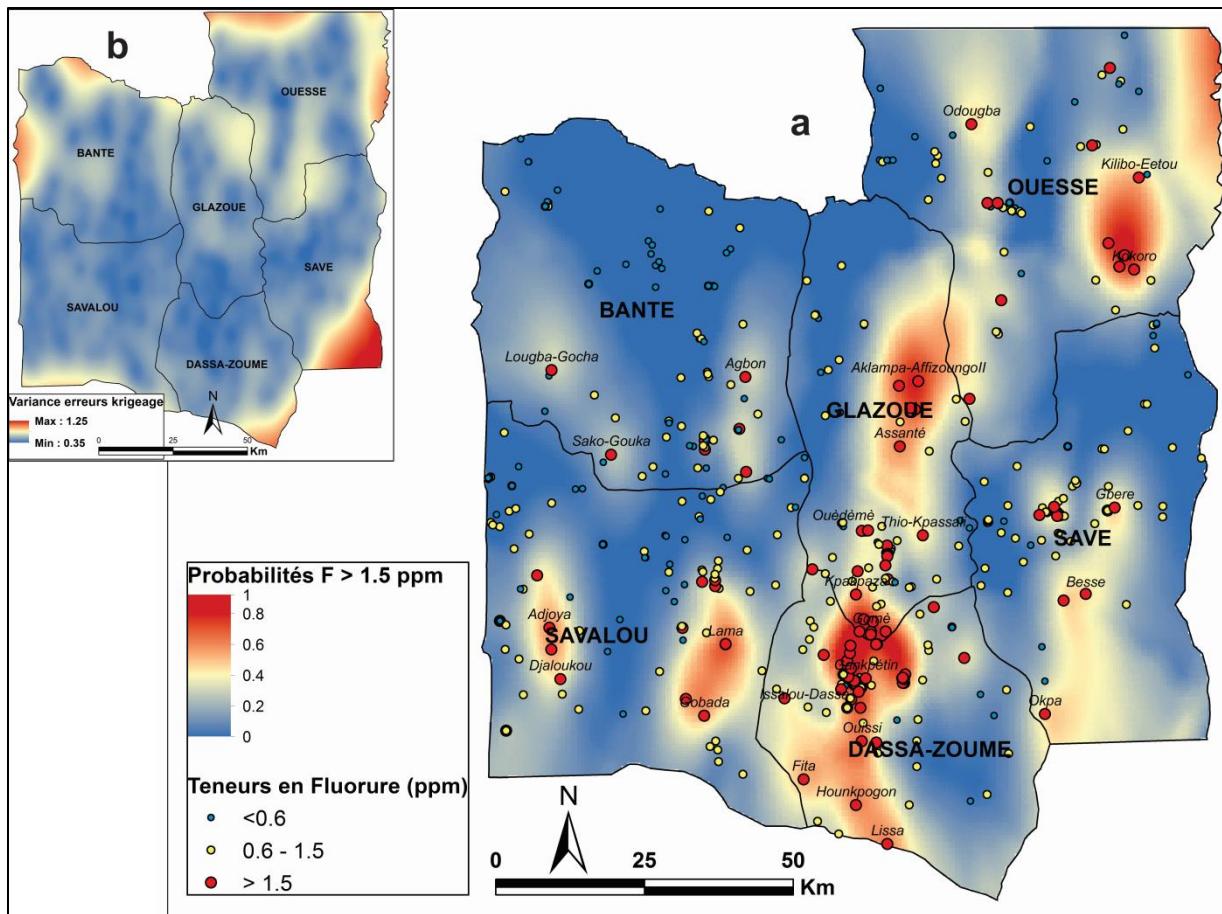
L'ajustement au variogramme expérimental est fait avec un modèle sphérique.

Les **Figure VI.6 a et b** montrent les variogrammes respectivement pour les azimuts  $0^\circ$  et  $90^\circ$ . On note une meilleure corrélation spatiale dans la direction Nord-Sud ( $0^\circ$ ) avec une portée de 0.2 contre 0.1 pour l'azimut  $90^\circ$ . Il existe également un effet de pépite (0.12) traduisant la perte de corrélation spatiale sur une courte distance. Les paramètres (pépite, portée, contribution) de ce variogramme seront alors utilisés pour le krigeage d'indicatrices et la réalisation de la carte de prédiction.



**Figure VI.6** Variogramme d'indicatrices ajusté sur les données log-transformées (a) azimut Nord-Sud et (b) azimut Est-Ouest

La carte d'interpolation par krigeage d'indicatrice et celle des variances associées sont présentées respectivement sur les **Figure VI.7a et b**. La **Figure VI.7a** permet ainsi de visualiser en chaque point de la zone (département des Collines) la probabilité de dépasser le seuil, soit une teneur en fluorure supérieure à 1.5 ppm dans les eaux souterraines.



**Figure VI.7** Carte des probabilités d'apparition des teneurs en fluorures supérieures à 1.5 mg/L dans les eaux souterraines (a) carte de krigage d'indicatrices et (b) variances des erreurs de krigage

La carte krigée d'indicatrices (**Figure VI.7a**) montre que le secteur à probabilité très forte (entre 0.80 et 1) le plus étendu est localisé dans les environs de Dassa-Zoumé, principalement entre le bassin volcano-sédimentaire et la queue Est de la chaîne de collines en S de granite porphyrique. Ceci voudra signifier que lorsqu'un échantillon d'un point d'eau est pris dans cette zone, il y a plus de 8 chances sur 10 qu'il dépasse la norme en vigueur pour les fluorures (1.5 ppm). Ce secteur de très forte probabilité s'étale vers l'Est (Soclogbo-Miniffi) et l'Ouest (gobada-Fita) ou vers le Nord (Glazoué) où les probabilités diminuent légèrement pour se situer entre 0.5 et 0.8. Les autres secteurs à probabilités aussi importantes (0.5 et 0.8) se situent dans la bande ceinturant Gobada (Savalou) et Gogoro (Ouessè). Au-delà de ces secteurs, les probabilités sont, pour la plupart, des cas moindres (<0.40). Globalement au Nord-Ouest (commune de Bantè), les probabilités d'occurrence sont assez faibles, quoique que l'on recense quelques points montrant des concentrations en fluorure dépassant légèrement les 1.5 mg/L (max. 2 mg/L), à la lisière sud-est et sud-ouest de la commune.

La carte krigée d'indicatrices (**Figure VI.7a**) fait apparaître de façon plus perceptible l'effet de l'anisotropie Nord-Sud et donc la proximité entre la géologie et l'évolution des concentrations. On aperçoit ainsi que les zones à probabilités élevées s'étalent suivant une même direction que les couches géologiques, ceci en cohérence avec l'anisotropie révélée. Par ailleurs, dans les secteurs à fortes probabilités, les teneurs en fluor dans les roches (*cf. données chapitre V*) sont nettement plus importantes assumant ainsi l'existence d'une certaine liaison entre les teneurs en fluor des roches et les probabilités d'occurrence de leurs teneurs dans les eaux.

## VI.6. Discussion des résultats et synthèse

Les deux cartes réalisées (estimation de la teneur et probabilité de dépassement de la norme) même si elles doivent être considérées comme celles d'une tendance générale, permettent néanmoins de circonscrire les zones géographiques caractérisées ou pouvant l'être par les fortes teneurs en fluorure dans les eaux souterraines. En croisant ces deux informations, des zones à risque potentiel de fluorure peuvent être mises en exergue. De telles zones sont celles qui cumulent à la fois des probabilités d'occurrences supérieures à 0.6 et des teneurs en fluorure dépassant 1.5 mg/L dans les eaux (étendues en rouge sur la carte). Des informations importantes sont contenues dans ces cartes qui constituent d'importants supports d'aide à la prise de décision pour la création des points d'eau et l'exploitation des eaux souterraines dans le département des Collines.

Comme évoqué plus haut, il existe indéniablement un lien assez fort entre les concentrations en fluorure des eaux souterraines et la géologie, notamment les teneurs en fluor des roches. Le couplage de ces deux composantes (en plus d'autres variables géochimiques le cas échéant) dans la modélisation (co-krigeage) permettrait assurément d'obtenir un outil de prédiction plus précis. Les données géochimiques disponibles actuellement ne le sont que pour quelques points et pas suffisantes pour une telle simulation. De même, des simulations ciblées sur des zones ayant un intérêt particulier comme par exemple les zones à fortes probabilités ( $> 0.6$ ) avec des mailles de taille plus réduite et un couplage de deux ou plusieurs types de variables (hydrochimique et géochimique) conduiraient à des résultats d'estimation et de prédiction encore plus précis.

## Références Bibliographiques au chapitre VI

- Dassargues, A. (1991).** Paramétrisation et simulation des réservoirs souterrains. Discréétisation du domaine, préparation statistique des données, couplage et non linéarités des paramètres. *Thèse pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences Appliquées, Université de Liège.* 330p
- Ettema, C. H. et Wardle, D. A. (2002).** Spatial soil ecology. *Trends in Ecology & Evolution* 17. 177-183
- Gublin, P., Rivoirard Jacques, Simmonds, E.J. (1995).** Analyse structurale de données à distribution dissymétrique: exemple du hereng écossais. *Cahiers de Géostatistique* 5. 137-159
- Guillot, G. (2004).** Introduction à la géostatistique. *Institut National Agronomique de Paris-Grignon.* 35p
- Isaaks, E. H. et Srivastava, R. M. (1989).** Applied geostatistics. *Oxford University Press, New York.* 582p
- Jeannée, N. (2005).** Caractérisation géostatistique de pollutions industrielles de sols: cas des hydrocarbures aromatiques polycycliques sur d'anciens sites de cokeries. *Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris.* 212p
- Marcotte, D. (2003).** Krigeage d'indicatrices. Notes de cours, Ecole Polytechnique de Montréal. <http://www.groupes.polymtl.ca/geo/marcotte/glq3401geo/chapitre7.pdf>, consulté le 4/11/2016. 9p
- Martin, J. C., Schwartz, J., Seguin, J. J., Thiery, D. et Sauty, J.-P. (1989).** Quelques applications de la géostatistique à l'hydrogéologie. *Rapport technique R 30 177-Eau 4S 89-BRGM, Département Eau.* 90pp
- Remy, N., Boucher, A. et Wu, J. (2011).** Applied Geostatistics with SGeMS: A Users' Guide. *Cambridge University Press.* DOI: <https://doi.org/10.1017/CBO9781139150019>. 322p.
- Rivoirard, J. (1990).** Introduction to disjunctive kriging and nonlinear geostatistics. . *Centre de Géostatistique, Ecole des Mines de Paris.* 98p
- Seguin, J. J. (1986).** Cartographie automatique en hydrochimie. Application aux teneurs en nitrates de cinq départements du bassin Seine-normandie. 111p
- Soudani, K. (2007).** Quelques notions sur les méthodes de spatialisation et analyse de données. *Notes de cours, module géomatique Faculté des Sciences d'Orsay.* 7p
- Walter, C. (1993).** L'estimation de propriétés du sol par krigeage d'indicatrices confrontée à celle dérivée d'une carte pédologique. *Science du sol* 31(4). 215-231

# Conclusions générales et recommandations

---

## Synthèse des principaux résultats et réponses aux objectifs du travail

En introduction à ce travail, la principale question soulevée est la connaissance de l'origine des fortes teneurs en fluorure des eaux souterraines de la région (Bénin central). Il s'agit de préciser s'il s'agit d'une origine naturelle ou anthropogène et de décrire les processus hydrogéochimiques concourant à la mobilisation de cet élément dans les eaux souterraines.

Les premières investigations ayant porté sur la caractérisation hydrogéochimique indiquent que le fluorure provient principalement des interactions eaux-roche, soit une origine naturelle. Ces résultats seront plus tard renforcés par les simulations géostatistiques qui montrent une liaison très forte entre les formations géologiques et la répartition spatiale des teneurs en fluorure dans les eaux souterraines.

Partant de ces premiers résultats, des investigations pétrographiques, géochimiques, minéralogiques et pétrographiques ont été alors menées afin (*i*) d'analyser le comportement géochimique du fluor et des éléments majeurs présents dans les différentes formations géologiques de la région et (*ii*) de tester l'implication réelle de ces éléments dans la minéralisation et la présence des fortes teneurs en fluorure des eaux qui y circulent. Ces investigations ont révélé l'existence d'un cortège de minéraux contenant du fluor dans les roches de la zone. Les minéraux ainsi identifiés sont la biotite, les amphiboles, la muscovite, le sphène, la fluorine, l'apatite, le fluor-allanite. On notera aussi qu'il existe une grande variabilité dans la distribution spatiale (en termes d'abondance) de ces minéraux et de leur contenu en fluor dans la zone d'étude. Ainsi, les analyses sur roche totale montrent que les échantillons de la ZS1 ont les teneurs les plus élevées en fluor; en ZS3, les plus faibles teneurs sont mesurées alors que la ZS2 présent des teneurs intermédiaires. De même, les proportions en minéraux fluorés sont plus importantes en ZS1. Le plus répandu de ces minéraux est la biotite qui contribuerait à environ 60% du fluor total de la roche. Au-delà de la présence du fluor et de son abondance dans les minéraux, leur libération en solution dépend de plusieurs facteurs se superposant dont, en priorité, l'altérabilité (physique) des roches et la solubilité des minéraux ainsi que la circulation des fluides dans les roches (*Smedley et al. 1995*). On a ainsi remarqué que les formations de la ZS1 présentent des indices d'altérabilité physiques assez remarquables (fracturation, diaclases, minéraux porphyriques) et les plus solubles minéraux comme Ca-plagioclase et ferromagnésiens (en considérant la série de

**Goldish, 1936**) y sont plus abondants contrairement aux autres ZS où le quartz, minéral très peu soluble est plus important dans les roches. Parmi les minéraux fluorés identifiés dans les roches, la fluorine et l'apatite sont les plus solubles et parmi les minéraux silicatés, la biotite l'est le plus; mais la fluorine et l'apatite, bien que contenant de fortes proportions en fluor sont des minéraux accessoires, donc en très faibles proportions et moins répandues spatialement dans les roches. Elles sont plus fréquemment observées dans les formations rocheuses de la partie méridionale (principalement dans les granites) alors que la biotite, en proportion très abondante (comparativement aux autres minéraux fluorés) est bien répartie et se trouve dans presque toutes les roches.

Ces caractéristiques géochimiques et minéralogiques des roches influenceront énormément l'acquisition minérale des eaux souterraines qui y circulent. C'est ce que révèleront les investigations hydrogéochimiques. Ainsi, la minéralisation des eaux souterraines présente un net contraste du point de vue de la variabilité spatiale. L'intensité de la minéralisation (du moins les teneurs en cations et en fluorure) reste bien concordante avec les caractéristiques et aptitude de l'encaissant à s'altérer et à libérer les éléments en solution. Ainsi, les plus fortes minéralisations s'observent dans les eaux de la partie méridionale en comparaison à celle des eaux de la partie septentrionale qui sont moins minéralisées et contenant moins de fluorure. Dans le réservoir profond fracturé, cette minéralisation est, de façon générale, le fait de l'altération des minéraux silicatés. Les résultats des investigations indiquent que les ions fluorure proviennent essentiellement des minéraux ferromagnésiens, principalement la biotite. Il est également prouvé qu'une part du fluor est mobilisée en solution à travers les échanges d'ions ( $\text{OH}^-/\text{F}^-$ ) entre l'eau et la matrice rocheuse mais ce phénomène d'échanges ioniques est secondaire et de moindre importance par rapport à l'altération chimique. L'implication des minéraux fluorés non silicatés comme la fluorine et l'apatite, très riches en fluor, n'est pas clairement perceptible. Cela n'exclut pas entièrement leur contribution, mais celle-ci est peut-être masquée à cause de la prépondérance des autres minéraux.

On notera aussi une certaine influence des apports anthropiques dans l'acquisition minérale, principalement dans la nappe superficielle marquée par des concentrations en nitrates très importantes (jusqu'à 450 mg/L).

L'ensemble de ces résultats décrits supra est synthétisé à travers le diagramme ci-après.

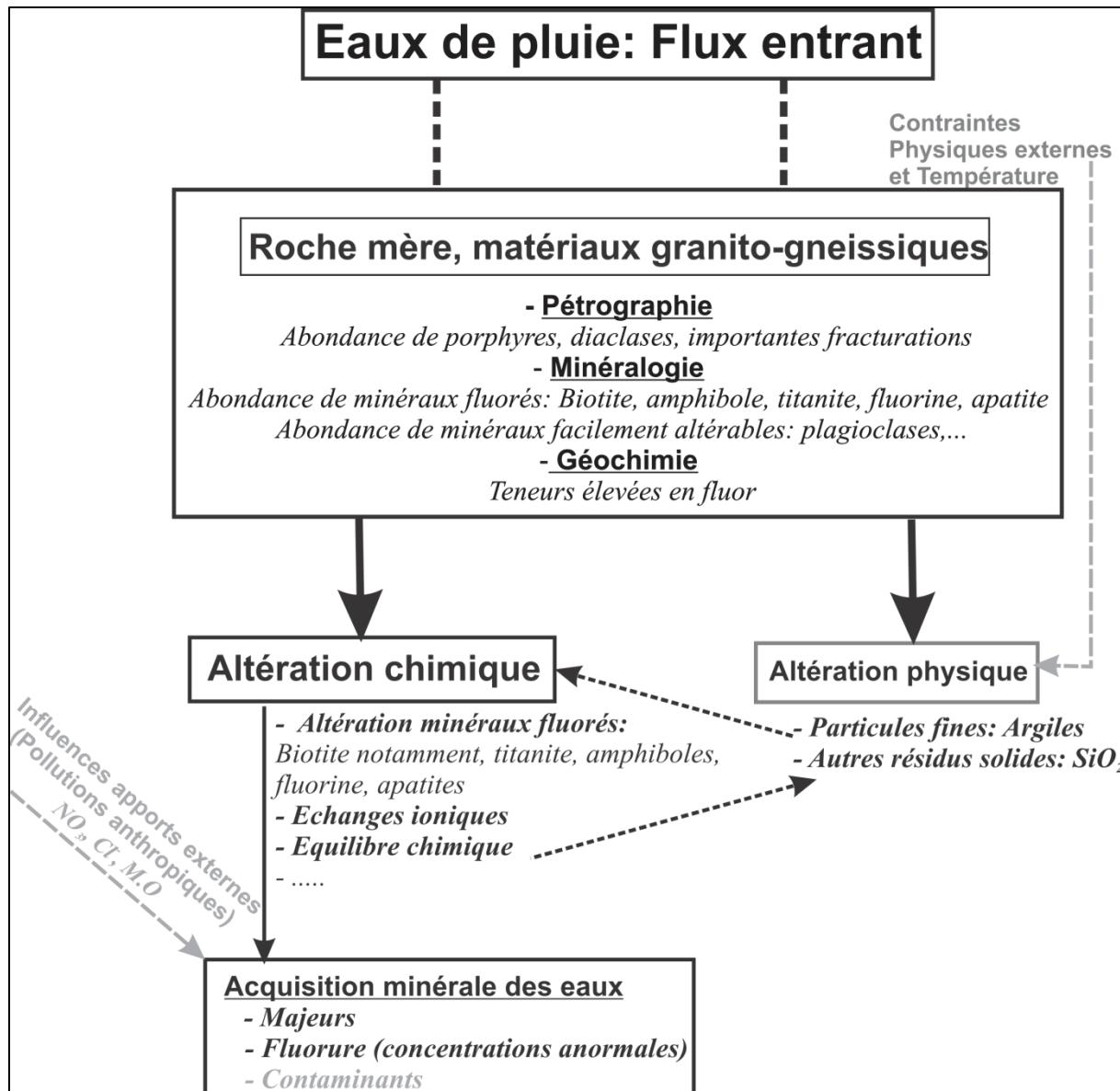


Schéma synthétique des principaux processus d'acquisition des teneurs anormales de fluorure dans les eaux souterraines du Bénin central

### Apports des résultats de la recherche à la gestion des ressources en eau de la région

Les résultats de ce travail donnent des orientations aux gestionnaires des ressources et aux décideurs pour la mise en œuvre des mesures de protection et de gestion durable des ressources en eau et pour le bien-être des populations de la région.

De cette étude, il est également établi de façon claire que les eaux du réservoir d'altérite (nappe superficielle) sont fortement influencées par les activités anthropiques se traduisant par les fortes teneurs en nitrate qui sont fréquemment enregistrées dans ce réservoir. Dans les zones rurales en général, mais aussi dans les grosses agglomérations de la région où les

programmes d'hydraulique n'ont pu être suffisamment développés, les populations n'ont accès, pour l'essentiel, qu'aux seules ressources en eau du réservoir d'altérite. Dans chaque ménage (pour une large part), il existe un puits à grand diamètre captant les eaux du réservoir superficiel, et majoritairement utilisé pendant la saison pluvieuse. Dans un contexte hydrogéologique comme celui en présence, il existe une forte connectivité entre le réservoir superficiel et le réservoir profond fracturé qui fournit les meilleurs débits de façon durable pour les systèmes d'adduction d'eau plus étendus (réseaux publics, forages équipés de pompe à motricité humaine...). Ce réservoir profond étant alimenté par les eaux qui transitent par la nappe superficielle, la contamination de celle-ci est susceptible d'impacter la nappe profonde sous-jacente. Ces impacts sont déjà perceptibles sur le terrain au regard des fortes teneurs en nitrate que l'on enregistre par endroits dans les eaux du réservoir fracturé discontinu. Il est donc très important, pour une meilleure préservation de la qualité des eaux, de développer des actions quant à la protection des points de captage. Sur le plan technique, il devient indispensable de rester très rigoureux par rapport à l'équipement des forages captant la nappe profonde, notamment par une cimentation correcte des têtes de forages afin de limiter ou d'empêcher le transfert des polluants par ces voies. Il est aussi nécessaire que les aménagements de têtes des puits traditionnels soient réalisés de façon plus adéquate. L'encadrement des particuliers et propriétaires de puits traditionnels est à cet effet très utile. Des actions en vue de limiter l'émission de polluants dans la nature (défécation à l'air libre, contrôle de l'utilisation des intrants agricoles...) restent aussi des mesures utiles à la préservation de la qualité des eaux.

Nos travaux ont prouvé que le fluorure a une origine naturelle et précisent les principaux minéraux responsables ainsi que les processus hydrogéochimiques à la base de cette situation. Les aires les plus touchées par le phénomène sont adjacentes aux affleurements de Dassa-Zoumé. De même, la cartographie de prédiction a permis de mettre les zones à fortes probabilités d'excéder la valeur guide en fluorure (1.5 mg/L). Ces informations situent les dirigeants, les planificateurs et les partenaires au développement sur la situation de la disponibilité (surtout qualitative) des ressources en eau dans la région. Il s'agit d'une situation exceptionnelle qui devrait nécessiter un sursaut de tous pour proposer des actions urgentes au profit de cette région qui est à la limite à grand risque en matière d'approvisionnement en eau potable du fait de la déficience concomitante en quantité.

Ces éléments jettent les bases pour engager, dans la mesure du possible, des actions de remédiation quoique ces approches ont été souvent inappropriées là où elles ont été entreprises au regard de leur coût et de leur mise en œuvre à grande échelle.

## **Limites du travail**

Il est à noter certaines limites à ce travail qui laissent subsister quelques incertitudes.

L'étendue assez grande de la zone couverte par l'étude (14. 000 km<sup>2</sup>), même si elle se justifie par le caractère préliminaire/pionnier du travail sur la thématique, a compliqué quelque peu les précisions sur la description des processus gouvernant la minéralisation des eaux dans les aquifères.

Certains paramètres chimiques comme les ions phosphates et ferriques et les éléments en traces qui peuvent contribuer à mieux discriminer les minéraux sources de fluorure dans les eaux n'ont pu être dosés car en trop faibles concentrations dans l'eau.

Pour ce qui concerne les études pétrographiques, géochimiques et minéralogique, les échantillons de roche ont été essentiellement prélevés à l'affleurement. Leur nombre reste également faible par rapport à l'étendue de la zone d'étude pour des résultats très précis. Au-delà du prélèvement à l'affleurement, il aurait été aussi intéressant de procéder à des investigations sur les échantillons carottés afin de mieux apprécier la distribution verticale des minéraux et leur contenu en fluor. Une analyse géochimique sur des échantillons de roches prélevés au regard de principales venues d'eau dans l'aquifère et ou de colonnes de captage (hauteur crépinée) sera d'une grande utilité dans ce contexte. Le problème de limite de détection s'est également posé dans la quantification de certains minéraux accessoires riches en fluor comme la fluorine et l'apatite afin d'évaluer avec plus de précision leur contribution dans les processus d'enrichissement des eaux en fluorure.

## **Perspectives**

A l'issu de nos travaux, des résultats appréciables ont été obtenus. Cependant, comme énoncé précédemment, certaines incertitudes subsistent. Il convient alors de poursuivre et d'approfondir les connaissances sur la thématique afin d'apporter d'avantage de clarté aux résultats. Il conviendra dans la suite des travaux de:

- Procéder à une investigation sur un espace plus réduit, dans un système amont-aval (bassin versant bien défini de quelques km<sup>2</sup>) avec un monitoring vertical (de la zone saturée jusqu'au réservoir fracturé) du processus d'acquisition minérale des eaux;
- Affiner le pas temporel et spatial de collecte des données aussi bien hydrochimiques que géochimiques et intégrer les outils isotopiques. Dans ce cadre, les méthodes d'analyses les plus appropriées doivent être priorisées afin de pouvoir quantifier les paramètres qui sont généralement en très faibles teneurs;
- Entreprendre une modélisation hydrogéochimique afin de mieux comprendre les étapes de l'acquisition de la minéralisation des eaux et de leur enrichissement en fluorure. Ce modèle s'intéressera aussi à l'approche de remédiation la plus adéquate.

---

## **ANNEXES**

**Annexe 1 Supplementary Materials1: Full data of analyzed samples in the study area**

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°f)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	T+	T-	IB
Z1-D-LL-1	Deep	2.1913	7.7790	7.03	29.4	1950	37.5	1119.27	120.58	85.76	25.99	82.98	118.85	4.93	126.93	94.07	0.48	456.52	16.76	43.62	14.07	15.11	-3.57
Z1-D-LL-2	Deep	2.1923	7.7762	6.87	29	2630	40.7	1520.78	198.41	97.72	42.91	91.31	215.65	7.19	218.38	148.02	0.38	495.77	25.13	32.93	20.16	21.20	-2.50
Z1-D-LL-3	Deep	2.1975	7.7614	7.05	28.7	780	26.1	451.55	50.88	4.57	14.13	39.00	15.26	3.06	1.43	5.06	0.30	317.81	13.09	70.29	5.51	5.94	-3.70
Z1-D-LL-4	Deep	2.2000	7.7372	6.92	28.3	1770	31.5	951.38	114.27	9.92	22.35	128.30	205.01	2.71	10.33	72.61	0.35	383.58	16.17	51.84	13.47	13.90	-1.54
Z1-D-LL-5	Deep	2.1962	7.7837	7.18	30.1	710	17.5	459.42	58.34	3.41	15.02	44.02	60.26	4.68	36.51	23.77	0.28	212.93	6.36	48.28	6.15	6.53	-2.94
Z1-D-LL-6	Deep	2.1769	7.7660	7.09	30.8	1360	24.6	534.21	47.63	6.37	23.89	52.04	52.56	2.40	35.64	13.92	0.35	299.41	10.03	38.80	6.77	7.39	-4.41
Z1-D-LL-7	Deep	2.1709	7.7651	7.13	30.2	970	20.9	475.32	43.37	7.07	17.76	51.98	46.23	2.18	23.12	28.82	0.31	254.35	8.13	33.80	6.07	6.57	-3.94
Z1-D-LL-8	Deep	2.1859	7.7497	7.05	28.8	1750	28.6	901.74	122.42	11.29	27.71	79.46	118.03	4.09	122.79	65.06	0.33	348.25	14.35	35.01	12.25	12.59	-1.37
Z1-D-LL-9	Deep	2.1923	7.7786	6.93	28.3	2290	34.9	1335.05	184.90	60.89	35.14	95.06	251.03	5.50	130.67	145.97	0.47	424.82	14.90	39.35	17.83	19.49	-4.45
Z1-D-LL-10	Deep	2.1994	7.7513	7.88	29.1	1150	11.5	492.17	43.05	6.56	9.16	90.77	123.57	3.78	17.05	57.65	0.53	139.18	1.41	20.51	7.06	7.45	-2.70
Z1-D-LL-11	Deep	2.2090	7.7672	7.03	29.2	710	28.4	509.01	71.06	5.01	21.78	20.32	23.20	0.77	0.00	20.73	0.32	345.81	14.25	94.65	6.35	6.81	-3.48
Z1-D-LL-12	Deep	2.1818	7.7839	7.71	29.6	890	31.0	612.45	62.34	5.31	15.90	73.42	44.95	4.10	0.00	29.44	1.28	375.57	4.26	36.25	7.75	8.29	-3.39
Z1-D-LL-13	Deep	2.1923	7.8415	7.81	29.2	780	29.9	542.81	56.55	4.05	11.50	64.41	28.13	4.17	0.60	9.51	1.62	361.43	3.11	39.06	6.71	7.20	-3.48
Z1-D-LL-14	Deep	2.2122	7.7973	7.19	29.8	580	24.0	419.25	48.21	4.49	12.61	34.39	9.89	1.07	5.06	11.08	0.40	291.98	8.32	56.38	5.05	5.45	-3.74
Z1-D-LL-15	Deep	2.2638	7.7811	7.13	29.6	590	25.0	417.96	50.33	4.17	12.73	32.88	8.37	2.64	0.00	2.16	0.41	304.15	8.67	52.50	5.10	5.42	-3.05
Z1-D-LL-16	Deep	2.2745	8.1873	6.6	30.4	1900	28.9	1253.68	179.22	9.09	45.11	78.19	139.00	2.27	372.12	75.25	0.16	352.25	29.63	43.07	16.32	17.38	-3.15
Z1-D-LL-17	Deep	2.2758	8.1905	6.64	30.5	1950	22.6	1234.55	177.53	6.42	51.74	66.08	176.53	1.42	405.72	72.09	0.13	275.45	22.13	59.67	16.23	17.61	-4.08
Z1-D-LL-19	Deep	2.1871	8.2197	7.08	30.7	1310	29.1	827.53	101.18	6.74	30.76	75.57	111.89	0.35	92.81	52.58	0.53	353.94	9.20	30.19	11.10	11.58	-2.13
Z2-D-LL-20	Deep	2.6001	8.7544	5.96	29.7	370	6.5	126.44	11.87	4.17	1.63	16.35	6.49	0.46	4.81	0.47	0.01	79.33	41.15	83.38	1.57	1.60	-0.79
Z2-D-LL-21	Deep	2.6020	8.7491	6.62	28.1	420	14.0	242.07	37.37	2.47	2.36	19.35	7.07	1.48	0.00	0.96	0.06	170.68	17.66	67.73	2.97	3.10	-2.05
Z2-D-LL-22	Deep	2.5960	8.7451	6.18	29.5	400	9.3	161.49	21.58	2.99	1.41	15.78	3.32	0.70	1.06	0.79	0.01	113.46	35.46	67.78	1.98	2.02	-1.21
Z2-D-LL-23	Deep	2.5521	8.5921	7.02	30.7	1080	22.4	647.92	119.12	2.50	13.63	42.20	78.16	3.34	32.62	82.83	0.27	272.72	10.49	41.13	8.98	9.11	-0.70

**Annexe 1 continued**

Samples Codes (**)	Reserv. type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°f)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
Z2-D-LL-24	Deep	2.5529	8.5920	6.5	30	1920	23.7	1150.19	195.36	28.54	34.08	57.57	169.96	0.00	311.79	62.22	0.09	288.97	37.65	50.31	15.87	15.85	0.06
Z2-D-LL-26	Deep	2.5528	8.5857	6.8	29.6	230	5.7	116.59	16.75	1.32	1.79	11.83	7.91	2.52	2.98	1.96	0.03	69.49	6.56	38.99	1.53	1.58	-1.71
Z2-D-LL-27	Deep	2.6338	8.5437	6.82	30	950	18.6	322.61	44.31	6.48	15.46	7.93	4.04	0.43	14.01	3.16	0.14	226.63	13.81	68.84	3.99	4.15	-1.89
Z2-D-LL-29	Deep	2.6136	8.3999	6.91	29.9	990	22.1	617.09	91.38	5.77	15.90	49.89	62.17	2.51	82.93	36.85	0.19	269.23	14.62	48.99	8.19	8.41	-1.30
Z2-D-LL-30	Deep	2.6486	8.3167	6.52	28.6	470	11.7	196.34	25.80	3.60	4.60	14.86	2.19	0.28	1.14	1.13	0.04	142.68	21.34	83.25	2.40	2.46	-1.12
Z2-D-LL-31	Deep	2.6434	8.3151	6.38	28.9	550	9.0	222.02	36.57	4.31	4.19	11.08	9.53	0.15	43.27	3.09	0.02	109.78	23.74	73.01	2.76	2.84	-1.36
Z2-D-LL-32	Deep	2.6447	8.2810	6.75	28	760	16.9	310.48	36.62	3.20	12.30	24.48	20.90	1.26	1.92	3.61	0.10	205.97	15.80	66.64	3.99	4.14	-1.86
Z1-D-LL-33	Deep	2.2078	7.8746	7.11	30.1	1388	24.3	833.40	101.83	10.01	21.20	103.23	122.37	5.07	97.80	73.91	0.43	295.57	7.86	33.61	11.67	11.69	-0.07
Z1-D-LL-34	Deep	2.2071	7.8735	6.95	29.2	1110	27.6	676.54	96.51	7.88	16.68	68.14	103.07	4.29	0.00	43.25	0.29	336.13	15.18	35.65	9.36	9.55	-0.99
Z1-D-LL-35	Deep	2.1986	7.8518	6.84	28.6	930	15.4	521.35	57.73	2.84	24.46	58.90	94.86	4.18	51.36	39.06	0.11	187.65	12.25	50.36	7.53	7.61	-0.53
Z1-D-LL-36	Deep	2.0513	7.7931	7.52	29.4	1130	48.2	821.12	65.86	3.70	40.14	83.61	22.38	1.32	0.00	18.11	1.99	583.96	6.63	43.56	10.32	10.72	-1.88
Z1-D-LL-37	Deep	2.0073	7.7674	7	28.9	920	19.3	550.55	81.53	2.78	18.89	38.75	72.82	4.14	73.14	22.84	0.22	235.01	9.68	47.85	7.39	7.78	-2.58
Z1-D-LL-38	Deep	1.9960	7.8313	6.83	29.4	820	18.4	493.38	72.38	3.13	16.56	36.93	64.96	3.35	56.08	14.51	0.15	224.18	13.05	47.46	6.72	6.89	-1.25
Z1-D-LL-39	Deep	1.9961	7.8334	6.93	29.6	1110	24.2	664.52	86.18	2.32	19.17	60.82	53.48	3.79	115.95	27.73	0.25	294.72	13.31	51.80	8.58	8.99	-2.33
Z1-D-LL-40	Deep	2.0264	7.9206	6.63	29.8	1340	25.2	857.69	119.10	7.24	38.82	60.83	120.84	0.96	144.77	55.88	0.13	307.18	27.69	56.90	12.05	11.99	0.24
Z1-D-LL-41	Deep	2.0227	7.9199	7.3	30.4	790	39.4	623.93	51.55	2.32	34.47	49.42	2.86	0.82	0.00	2.84	1.05	478.52	8.41	54.63	7.62	8.06	-2.83
Z1-D-LL-42	Deep	1.9864	7.9176	7.19	32	890	29.4	602.25	57.79	3.68	31.36	53.25	56.87	1.25	21.72	18.08	0.64	357.36	7.73	53.70	7.88	8.27	-2.43
Z1-D-LL-43	Deep	1.9871	7.9140	7.09	31.2	1310	54.2	988.51	82.62	4.93	51.27	87.99	48.22	1.72	18.28	30.60	0.91	659.37	18.37	38.22	12.44	13.22	-3.06
Z3-D-LL-46	Deep	1.8905	8.4061	6.14	28.1	780	12.3	427.30	53.88	6.31	16.01	36.19	63.52	0.00	86.01	13.75	0.02	150.04	43.76	85.03	5.81	5.92	-1.00
Z3-D-LL-47	Deep	1.8893	8.4063	5.94	28.5	390	6.0	214.49	24.44	5.93	6.79	20.11	25.27	0.12	55.16	3.12	0.01	73.24	39.78	82.52	2.82	2.87	-0.93
Z3-D-LL-48	Deep	1.8886	8.4153	6.19	29.7	390	7.4	221.15	27.87	5.39	8.57	15.78	26.96	0.61	42.64	2.73	0.01	90.28	24.57	80.23	2.93	3.02	-1.44
Z3-D-LL-49	Deep	1.8891	8.4156	6.14	29.2	370	6.6	205.39	25.74	5.01	6.84	16.78	26.99	0.15	40.10	2.76	0.01	80.54	31.69	73.13	2.73	2.79	-1.19
Z3-D-LL-51	Deep	1.8968	8.4966	6.39	28.8	770	18.7	481.29	50.25	7.23	40.05	13.26	52.66	0.00	63.45	26.22	0.05	228.05	40.08	106.00	6.57	6.79	-1.69
Z3-D-LL-52	Deep	1.7887	8.3801	6.72	29.9	1200	27.6	773.16	106.24	10.26	41.01	30.81	70.74	0.74	143.57	31.61	0.19	336.32	22.47	53.58	10.37	10.52	-0.75

**Annexe 1 continued**

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°f)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
Z3-D-LL-54	Deep	1.8022	8.3977	6.66	28.1	440	19.5	321.89	36.05	5.82	15.17	16.36	5.11	0.35	2.04	1.94	0.11	237.69	20.46	83.35	3.93	4.14	-2.58
Z3-D-LL-55	Deep	1.9782	8.3740	6.31	29.8	380	11.4	238.90	23.53	3.53	9.78	22.26	14.38	0.37	24.69	0.82	0.02	139.05	31.48	87.25	3.06	3.12	-0.96
Z3-D-LL-56	Deep	1.9801	8.3744	6.25	28.2	800	12.3	480.48	63.57	5.96	25.74	21.98	48.25	0.20	157.92	5.96	0.03	150.03	33.97	85.39	6.44	6.50	-0.47
Z1-D-LL-57	Deep	2.2053	8.0067	7.32	29.4	820	25.0	538.66	63.12	4.54	22.15	46.11	53.77	3.99	25.82	13.08	0.31	304.37	11.70	28.58	7.17	7.41	-1.69
Z1-D-LL-58	Deep	2.2006	8.0065	6.92	29.1	2190	34.8	1428.94	207.48	13.12	53.48	106.52	212.10	3.34	338.82	68.08	0.38	423.78	18.28	30.80	19.81	19.99	-0.46
Z1-D-LL-59	Deep	2.2043	8.0052	6.94	30.1	930	36.9	653.39	71.16	3.22	25.98	56.64	36.86	2.87	0.00	6.11	0.38	449.39	20.30	46.17	8.27	8.70	-2.50
Z1-D-LL-61	Deep	2.1981	7.7726	6.82	30.3	1010	8.9	542.24	62.14	5.24	31.70	45.86	119.46	3.28	125.19	39.59	0.06	108.46	7.42	66.76	7.90	8.16	-1.62
Z1-D-LL-62	Deep	2.3021	7.8322	6.43	31.2	330	12.8	221.27	26.18	3.87	5.99	18.37	6.04	1.46	1.13	1.92	0.05	156.06	18.12	86.54	2.70	2.87	-2.91
Z1-D-LL-63	Deep	2.3021	7.8395	6.99	30.7	900	9.9	513.06	71.93	3.54	15.70	44.23	72.30	2.69	167.58	14.16	0.12	120.53	4.74	70.33	6.91	7.16	-1.77
Z1-D-LL-64	Deep	2.3032	7.8432	6.36	30.7	920	6.4	484.82	59.18	4.30	20.06	43.81	88.83	2.28	173.23	14.17	0.02	78.05	12.80	78.12	6.67	6.99	-2.38
Z1-D-LL-65	Deep	2.2776	7.8335	6.64	30.6	1090	12.3	596.69	68.88	6.02	35.63	47.20	130.93	0.61	128.23	28.06	0.07	149.92	12.32	63.49	8.63	8.83	-1.15
Z1-D-LL-66	Deep	2.2287	7.8371	7.27	29.2	1250	38.2	647.99	58.88	7.38	24.91	62.37	20.59	1.49	3.10	4.00	0.85	464.30	9.81	46.71	7.89	8.43	-3.30
Z1-D-LL-67	Deep	2.2291	7.8372	7.38	29.8	960	31.1	544.68	49.57	10.23	21.15	52.72	21.35	1.55	0.74	8.09	0.81	377.75	6.79	43.18	6.81	7.08	-2.00
Z1-D-LL-68	Deep	2.2166	7.8474	6.94	28.7	920	18.0	514.57	65.13	9.70	10.17	62.02	70.16	3.50	4.56	69.08	0.19	219.21	9.90	32.98	7.07	7.27	-1.39
Z1-D-LL-69	Deep	2.2141	7.8459	6.86	28.7	830	21.0	505.63	66.48	6.05	8.45	60.42	73.98	2.97	0.90	29.47	0.16	255.88	15.96	62.29	6.84	7.07	-1.66
Z3-D-LL-70	Deep	1.9003	8.4907	6.25	28.6	1880	30.7	1205.49	135.78	9.59	105.08	19.23	140.38	0.00	325.57	94.46	0.08	374.39	68.90	88.77	16.55	17.31	-2.24
Z1-D-LL-71	Deep	2.1234	7.6817	7.22	28.8	460	19.4	327.36	44.04	2.06	6.61	28.03	4.03	4.45	0.54	1.17	0.33	236.00	6.57	63.32	4.02	4.26	-2.93
Z1-D-LL-72	Deep	2.1256	7.6810	7.2	29.3	620	26.3	449.43	61.64	3.84	5.71	42.95	8.05	4.11	0.00	1.80	0.45	319.92	8.71	66.25	5.56	5.74	-1.63
Z1-D-LL-73	Deep	2.1129	7.8257	7.04	30.4	1140	33.7	779.41	108.97	5.90	24.94	56.07	68.32	1.42	69.42	32.29	0.52	410.07	12.52	28.24	10.15	10.53	-1.84
Z1-D-LL-74	Deep	2.1143	7.8199	7.04	30	920	38.7	680.69	80.77	2.95	22.63	60.44	25.76	1.60	0.96	13.86	0.58	470.95	14.72	31.44	8.60	8.85	-1.44
Z1-D-LL-75	Deep	2.1142	7.8199	7.16	35	880	38.9	662.86	81.21	2.29	22.80	52.45	20.40	1.64	0.00	8.10	0.74	473.07	11.74	34.85	8.27	8.61	-1.99
Z1-D-LL-76	Deep	2.1986	7.8525	6.96	28.7	760	13.7	449.41	42.95	5.19	21.68	47.99	63.79	2.61	73.66	24.42	0.14	166.85	7.71	63.10	6.15	6.37	-1.75
Z1-D-LL-77	Deep	2.1986	7.8524	7.09	29.4	810	20.7	518.74	53.17	6.35	22.96	50.74	57.44	2.64	39.55	33.06	0.33	251.87	7.52	47.64	6.94	7.22	-1.97
Z1-D-LL-78	Deep	2.2353	7.9685	7.25	29.9	1180	35.2	806.76	84.99	10.83	38.48	73.51	88.10	1.34	24.32	55.15	0.82	427.76	8.63	39.09	10.96	11.13	-0.78
Z1-D-LL-79	Deep	2.2542	7.9895	7.04	31.6	800	23.8	540.78	57.28	3.33	34.66	26.73	38.09	1.42	75.39	13.05	0.33	289.67	9.70	108.40	7.00	7.40	-2.73
Z1-D-HL-1	Deep	2.1913	7.7790	6.92	28.6	1810	37.4	1216.66	158.07	50.27	29.83	108.85	144.49	6.69	159.01	101.95	0.83	454.57	9.61	52.93	16.47	16.59	-0.35

**Annexe 1 continued**

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°F)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
Z1-D-HL-2	Deep	2.1923	7.7762	6.88	29.8	2250	40.4	1486.18	196.66	94.15	46.42	94.47	209.47	6.86	204.52	138.44	0.78	491.27	11.92	41.68	20.31	20.52	-0.52
Z1-D-HL-3	Deep	2.1975	7.7614	6.99	29.8	820	24.6	428.36	48.21	3.82	13.43	38.88	15.91	2.64	0.79	4.34	0.66	298.76	5.25	76.79	5.35	5.61	-2.38
Z1-D-HL-4	Deep	2.2000	7.7372	6.95	29.1	1300	31.1	828.63	110.22	9.85	17.80	104.08	140.04	3.23	1.65	60.35	0.79	377.79	6.95	60.42	11.89	11.62	1.16
Z1-D-HL-6	Deep	2.1769	7.7660	7.03	29	1020	25.0	516.50	46.21	7.62	24.51	49.35	44.75	1.40	26.73	10.79	0.78	303.38	4.54	48.82	6.72	6.99	-1.99
Z1-D-HL-7	Deep	2.1709	7.7651	7.16	29.9	930	21.9	473.22	42.89	7.13	18.40	53.84	43.02	1.71	14.93	24.28	0.77	265.59	3.54	44.12	6.21	6.43	-1.70
Z1-D-HL-9	Deep	2.1923	7.7786	6.88	30.3	2330	34.9	1360.46	193.01	71.14	39.16	103.86	260.92	5.55	124.29	135.11	0.87	423.99	7.98	42.84	19.32	19.44	-0.32
Z1-D-HL-10	Deep	2.1994	7.7513	7.2	29.3	1150	14.4	611.79	62.66	6.27	15.64	92.12	128.40	3.68	76.22	50.60	0.53	174.57	2.22	33.05	8.64	8.97	-1.91
Z1-D-HL-11	Deep	2.2090	7.7672	7.03	30.8	620	25.9	450.75	61.69	5.61	19.42	19.05	14.20	0.79	1.08	12.78	0.72	314.49	5.28	89.79	5.70	5.90	-1.78
Z1-D-HL-12	Deep	2.1818	7.7839	7.15	31.3	910	32.7	643.12	65.95	4.94	17.51	80.05	45.96	3.78	0.89	25.79	1.15	396.57	5.29	42.68	8.36	8.58	-1.31
Z1-D-HL-13	Deep	2.1923	7.8415	7.75	31.1	750	29.7	543.54	56.90	6.17	12.42	67.02	26.60	4.01	0.91	8.79	2.54	357.10	1.94	49.15	6.99	7.10	-0.77
Z1-D-HL-15	Deep	2.2638	7.7811	7.11	29.9	570	24.9	419.44	50.77	4.55	13.18	34.18	7.72	2.61	0.66	2.14	0.87	301.97	4.03	65.69	5.26	5.39	-1.24
Z1-D-HL-16	Deep	2.2745	8.1873	6.56	30.6	1570	23.5	1044.28	145.91	12.57	39.93	74.74	119.60	2.35	300.09	60.00	0.31	286.05	10.03	53.87	14.27	14.28	-0.03
Z1-D-HL-17	Deep	2.2758	8.1905	6.55	29.9	1880	22.2	1199.79	171.69	5.81	58.65	70.26	170.11	3.04	384.40	63.44	0.26	270.31	10.88	60.03	16.69	16.91	-0.65
Z1-D-HL-19	Deep	2.1871	8.2197	7.03	29.8	1320	29.5	866.11	105.78	7.36	35.18	84.95	122.56	1.13	102.60	45.60	1.04	357.76	4.77	32.54	12.17	12.02	0.63
Z2-D-HL-20	Deep	2.6001	8.7544	5.91	30.1	510	6.6	130.56	11.96	4.29	1.69	17.51	6.68	0.44	5.63	0.87	0.01	80.51	18.65	82.67	1.63	1.65	-0.49
Z2-D-HL-21	Deep	2.6020	8.7491	6.56	29.2	730	13.5	238.36	36.39	1.91	2.32	20.22	7.69	1.69	1.64	1.17	0.17	164.36	6.32	66.23	2.97	3.06	-1.37
Z2-D-HL-24	Deep	2.5529	8.5920	6.31	31.4	2330	22.4	1148.23	194.55	22.09	31.88	65.48	182.49	0.89	312.99	63.34	0.17	272.93	17.02	51.59	15.82	16.03	-0.68
Z2-D-HL-26	Deep	2.5528	8.5857	6.77	30.1	210	5.1	106.51	15.74	0.74	1.42	10.84	7.57	2.77	3.12	1.83	0.12	61.97	1.28	42.96	1.41	1.47	-1.87
Z2-D-HL-27	Deep	2.6338	8.5437	6.74	29.6	500	18.2	318.30	44.06	6.16	15.69	8.04	4.35	0.36	14.49	2.79	0.29	221.43	6.46	82.59	4.03	4.07	-0.52
Z2-D-HL-28	Deep	2.5979	8.4214	6.87	29.9	370	13.9	235.84	23.72	4.07	7.19	22.98	3.78	1.71	1.64	0.67	0.27	169.02	4.10	85.31	2.92	3.02	-1.60
Z2-D-HL-29	Deep	2.6136	8.3999	6.88	29.5	1660	21.2	616.33	92.24	7.17	15.32	50.56	65.88	3.60	86.97	35.18	0.43	257.75	5.97	61.81	8.31	8.42	-0.68
Z2-D-HL-30	Deep	2.6486	8.3167	6.37	28.6	310	10.9	184.92	22.95	3.79	4.14	14.61	2.62	0.47	1.98	1.06	0.07	132.83	9.51	95.99	2.24	2.33	-2.04
Z2-D-HL-31	Deep	2.6434	8.3151	6.35	29.2	633	9.5	231.58	37.45	5.05	4.41	11.45	9.63	0.28	43.41	3.54	0.06	115.78	8.68	83.93	2.89	2.96	-1.25
Z2-D-HL-32	Deep	2.6447	8.2810	6.69	27.8	510	16.4	291.07	33.40	3.84	10.67	23.57	13.15	1.18	1.97	2.79	0.27	199.52	5.69	93.20	3.71	3.80	-1.29
Z1-D-HL-33	Deep	2.2078	7.8746	7.04	30.5	1510	23.2	862.36	110.24	11.06	22.04	107.08	150.22	5.09	86.89	83.37	0.81	281.35	3.75	49.68	12.48	12.28	0.82

**Annexe 1 continued**

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°F)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
Z1-D-HL-34	Deep	2.2071	7.8735	6.81	29.2	1070	27.1	686.50	98.32	5.11	17.57	70.51	112.63	3.18	4.13	43.66	0.62	329.35	6.80	46.06	9.62	9.74	-0.58
Z1-D-HL-36	Deep	2.0513	7.7931	7.04	30.5	1600	47.8	830.86	66.58	5.85	41.28	84.28	26.46	1.49	1.67	21.01	1.60	579.87	8.10	50.32	10.57	10.85	-1.28
Z1-D-HL-37	Deep	2.0073	7.7674	7.12	30	810	20.3	512.15	75.11	6.01	17.23	39.70	68.25	3.66	37.18	17.32	0.94	245.71	2.48	50.10	7.10	7.13	-0.27
Z1-D-HL-38	Deep	1.9960	7.8313	6.74	30.2	760	18.4	478.61	69.77	3.72	16.46	38.06	56.28	2.98	52.24	13.42	0.30	223.85	6.38	54.35	6.67	6.54	0.94
Z1-D-HL-39	Deep	1.9961	7.8334	6.88	30.46	1010	24.5	666.09	86.00	2.46	19.95	64.24	52.80	3.76	112.39	25.89	0.50	297.87	6.90	55.95	8.80	8.94	-0.78
Z1-D-HL-41	Deep	2.0227	7.9199	7.29	29	830	40.2	643.82	53.73	2.91	37.94	52.15	3.58	1.20	0.96	2.06	2.13	486.06	4.28	55.48	8.20	8.26	-0.35
Z1-D-HL-42	Deep	1.9864	7.9176	7.2	29.7	850	29.9	588.63	55.87	2.31	30.72	54.64	46.68	1.10	18.22	15.02	1.29	362.12	3.92	57.25	7.78	7.96	-1.12
Z1-D-HL-43	Deep	1.9871	7.9140	7.14	29.9	1270	53.5	976.37	81.38	7.30	53.78	92.26	44.99	1.88	13.72	27.69	1.88	648.85	8.65	44.15	12.83	12.86	-0.14
Z3-D-HL-46	Deep	1.8905	8.4061	5.96	29.6	760	12.8	442.67	56.95	6.42	17.20	36.49	63.41	0.00	91.33	12.93	0.03	156.11	29.40	91.06	6.09	6.09	-0.01
Z3-D-HL-47	Deep	1.8893	8.4063	5.92	28.1	370	6.4	199.10	21.89	5.68	6.34	19.48	20.20	0.00	44.56	2.27	0.01	78.07	18.09	83.74	2.64	2.62	0.44
Z3-D-HL-48	Deep	1.8886	8.4153	6.14	28.9	410	7.4	223.89	28.34	5.60	8.83	16.68	27.71	0.13	43.55	2.29	0.03	90.24	12.31	86.37	3.03	3.02	0.26
Z3-D-HL-49	Deep	1.8891	8.4156	6.07	28.9	400	6.4	216.68	27.35	6.24	7.61	18.52	31.11	0.00	44.07	3.08	0.02	78.04	10.65	86.89	2.99	2.93	0.95
Z3-D-HL-50	Deep	1.8977	8.4920	6.43	28.5	1720	31.0	1177.28	125.26	10.66	109.85	18.97	86.18	0.00	345.07	100.36	0.23	377.72	23.55	95.50	16.54	16.28	0.80
Z3-D-HL-51	Deep	1.8968	8.4966	6.32	28.5	810	18.8	503.46	52.65	8.83	43.41	14.62	56.51	0.00	69.87	27.13	0.11	229.14	18.41	106.80	7.13	7.04	0.59
Z3-D-HL-52	Deep	1.7887	8.3801	6.63	29.8	1210	28.0	805.11	110.17	11.15	45.70	34.13	72.77	1.10	154.22	33.01	0.49	340.58	9.06	65.23	11.12	10.88	1.10
Z3-D-HL-53	Deep	1.7894	8.3781	6.44	29	910	22.5	601.65	73.72	10.92	38.13	21.85	40.56	0.20	116.93	24.34	0.20	274.09	14.55	63.16	8.08	8.05	0.23
Z3-D-HL-54	Deep	1.8022	8.3977	6.6	29.2	450	19.7	326.48	37.40	6.18	16.75	17.68	4.22	0.34	0.78	1.72	0.30	239.71	7.32	87.96	4.21	4.13	0.88
Z3-D-HL-55	Deep	1.9782	8.3740	6.17	29.8	380	11.3	240.63	23.42	3.87	10.20	23.15	13.64	0.27	26.25	1.11	0.08	137.71	9.63	93.38	3.14	3.11	0.51
Z3-D-HL-56	Deep	1.9801	8.3744	6.17	28.5	810	12.3	486.25	64.62	4.86	27.39	23.27	46.92	0.00	162.08	5.91	0.07	149.92	12.32	89.01	6.68	6.52	1.21
Z1-D-HL-57	Deep	2.2053	8.0067	7.05	29.4	850	26.8	550.50	65.55	3.21	23.65	47.77	48.46	4.08	19.18	11.44	0.44	326.05	9.29	34.55	7.41	7.49	-0.51
Z1-D-HL-58	Deep	2.2006	8.0065	6.84	30.4	2050	30.2	1341.45	191.49	11.71	54.42	101.46	219.95	2.83	334.63	54.95	0.34	367.73	15.15	39.07	18.85	18.93	-0.21
Z1-D-HL-59	Deep	2.2043	8.0052	6.85	30	920	37.7	668.13	75.64	3.57	28.07	55.81	35.45	2.91	0.00	6.20	0.42	459.08	19.35	45.69	8.65	8.82	-0.96
Z1-D-HL-61	Deep	2.1981	7.7726	7.26	30	1350	9.1	540.67	62.40	6.31	33.58	47.66	115.40	2.70	124.24	36.53	0.07	110.88	7.08	65.68	8.16	7.98	1.11
Z1-D-HL-62	Deep	2.3021	7.8322	6.49	30.2	320	12.7	220.29	26.48	4.03	6.67	17.75	5.70	1.47	1.12	1.76	0.06	154.82	14.95	80.87	2.77	2.83	-1.16
Z1-D-HL-63	Deep	2.3021	7.8395	7.01	30.1	880	10.3	512.59	71.00	4.48	16.72	46.81	70.10	2.39	163.10	12.46	0.14	125.37	4.40	63.67	7.07	7.05	0.12
Z1-D-HL-64	Deep	2.3032	7.8432	6.34	31.6	880	6.4	482.08	58.87	4.22	21.33	45.11	87.18	2.32	174.51	9.33	0.02	78.05	10.90	73.97	6.82	6.87	-0.31

**Annexe 1 continued**

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°F)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
<b>Z1-D-HL-65</b>	Deep	2.2776	7.8335	6.66	30.7	950	10.9	545.90	62.17	5.67	35.85	43.86	99.44	1.44	136.91	27.11	0.08	132.83	9.08	63.50	8.13	7.83	1.89
<b>Z1-D-HL-66</b>	Deep	2.2287	7.8371	7.25	29.6	900	39.3	669.95	60.12	10.02	26.71	65.64	19.91	1.43	2.71	3.82	0.93	477.54	9.42	48.52	8.37	8.62	-1.48
<b>Z1-D-HL-68</b>	Deep	2.2166	7.8474	6.88	29	830	19.1	512.77	64.85	9.18	10.19	64.08	67.12	3.64	0.00	60.22	0.22	232.56	9.36	34.95	7.13	7.16	-0.16
<b>Z1-D-HL-69</b>	Deep	2.2141	7.8459	6.72	29.2	830	21.6	508.80	65.63	5.59	9.43	60.86	74.85	3.33	0.00	24.96	0.19	263.14	14.29	58.91	6.88	7.12	-1.71
<b>Z3-D-HL-70</b>	Deep	1.9003	8.4907	6.18	28	1820	30.4	1227.12	133.93	11.64	110.71	20.62	142.91	0.00	336.88	98.09	0.09	370.71	58.07	85.17	17.07	17.58	-1.47
<b>Z1-D-HL-71</b>	Deep	2.1234	7.6817	7.05	29.9	560	18.8	319.20	42.66	2.07	7.10	28.50	3.67	4.68	0.00	0.94	0.32	228.70	6.37	55.90	4.03	4.13	-1.17
<b>Z1-D-HL-72</b>	Deep	2.1256	7.6810	7.11	29.4	890	25.9	442.35	60.09	3.49	5.88	43.44	6.79	4.53	0.00	1.72	0.51	314.92	7.47	61.67	5.51	5.65	-1.22
<b>Z1-D-HL-73</b>	Deep	2.1129	7.8257	7.07	28.6	930	33.6	654.87	87.33	3.90	21.74	48.69	34.65	1.58	32.67	13.97	0.58	408.73	11.13	26.43	8.41	8.60	-1.09
<b>Z1-D-HL-74</b>	Deep	2.1143	7.8199	7.03	28.5	890	37.7	662.68	78.87	2.87	22.46	58.51	25.10	1.88	0.00	12.93	0.68	458.54	11.92	29.41	8.45	8.62	-0.99
<b>Z1-D-HL-75</b>	Deep	2.1142	7.8199	7.01	28.4	890	38.2	660.34	80.35	2.45	23.92	54.19	22.07	1.62	0.00	9.87	0.67	464.66	12.36	26.66	8.42	8.55	-0.76
<b>Z1-D-HL-76</b>	Deep	2.1986	7.8525	6.85	29.7	870	15.2	486.46	48.60	5.13	25.23	48.24	67.02	2.80	83.96	19.39	0.17	185.09	7.80	60.30	6.77	6.83	-0.43
<b>Z1-D-HL-77</b>	Deep	2.1986	7.8524	7.09	30.4	900	20.9	492.33	54.37	5.23	19.07	53.34	54.69	3.14	19.64	27.60	0.49	253.97	5.12	42.64	6.78	6.78	-0.00
<b>Z1-D-HL-78</b>	Deep	2.2353	7.9685	7.21	30.7	1180	37.1	820.61	87.33	10.97	40.90	75.53	84.21	1.35	16.01	50.18	1.08	450.39	7.22	40.23	11.43	11.17	1.18
<b>Z1-D-HL-79</b>	Deep	2.2542	7.9895	7.09	33.9	720	27.0	503.06	51.69	3.18	34.39	25.78	22.45	0.78	27.90	6.70	0.48	328.42	8.74	98.81	6.68	6.66	0.15
<b>Z1-D-HL-82</b>	Deep	2.1841	7.7892	7.14	31.1	740	23.4	495.13	58.95	4.58	14.39	56.09	49.06	4.40	0.00	21.82	0.53	284.38	5.87	59.80	6.73	6.75	-0.16
<b>Z1-D-HL-83</b>	Deep	2.1411	7.8134	7.01	28.7	910	44.3	723.48	96.82	4.76	22.67	49.63	7.00	0.89	0.00	1.52	0.78	538.86	14.33	37.71	9.00	9.14	-0.73
<b>Z1-S-LL-18</b>	Shallow	2.1843	8.2165	6.5	30.6	1130	9.6	585.22	60.36	7.12	31.32	58.60	149.65	0.00	140.01	13.13	0.04	117.05	13.91	79.03	8.40	8.81	-2.39
<b>Z2-S-LL-25</b>	Shallow	2.5529	8.5919	6.67	30.2	1570	20.9	964.08	152.21	30.53	28.11	54.22	128.72	0.00	262.42	53.01	0.12	254.74	21.43	57.70	13.04	13.14	-0.38
<b>Z3-S-LL-45</b>	Shallow	1.9734	8.1079	6.65	27.7	700	12.4	377.84	42.71	4.34	23.52	24.28	50.44	0.51	64.85	15.08	0.06	151.15	13.62	69.66	5.28	5.29	-0.05
<b>Z1-S-LL-1</b>	Shallow	2.1916	7.7784	7.35	28.9	1670	43.5	1104.32	97.12	130.97	31.86	64.10	77.78	1.53	88.38	69.57	0.73	529.20	14.74	70.28	13.61	14.12	-1.85
<b>Z1-S-LL-2</b>	Shallow	2.1941	7.7775	7.28	30.6	1780	40.4	1215.50	101.13	117.24	32.77	97.93	132.87	1.11	110.27	129.88	0.80	491.24	11.65	51.81	15.01	16.36	-4.31
<b>Z1-S-LL-3</b>	Shallow	2.2233	7.8338	7.32	28.4	1170	21.3	555.67	46.62	12.74	22.65	81.31	105.40	1.20	0.00	24.98	0.27	259.30	9.52	63.79	8.10	7.81	1.81
<b>Z3-S-LL-4</b>	Shallow	1.8886	8.4153	6.99	28.6	530	5.0	284.13	27.56	13.22	8.58	31.87	48.11	0.00	83.86	9.65	0.04	60.91	3.23	52.93	3.82	3.91	-1.13
<b>Z1-S-LL-5</b>	Shallow	2.0121	7.7717	7.2	28.8	1120	16.3	666.72	98.10	4.26	17.57	61.52	93.73	3.76	156.43	32.02	0.34	198.16	4.49	57.13	9.17	9.29	-0.65
<b>Z1-S-LL-6</b>	Shallow	2.0273	7.9193	6.82	31.5	2260	26.9	1448.29	167.56	2.91	108.55	66.86	237.49	0.00	427.53	109.34	0.32	327.52	12.89	74.34	20.28	21.24	-2.31

## Annexe 1 continued

Samples Codes (**)	Reservoir type	Xcoord	Ycoord	pH	T°C	EC (µS/cm)	TAC (°F)	TDS	Ca	K	Mg	Na	Cl	F	NO3	SO4	CO3	HCO3	CO2	SiO2	T+	T-	IB
Z1-S-LL-7	Shallow	1.9868	7.9141	7.78	30	890	39.3	677.72	60.76	3.94	32.48	63.25	14.67	1.09	1.98	19.83	1.12	477.15	7.83	33.93	8.58	8.79	-1.20
1-S-LL-8	Shallow	2.1700	7.7915	7.34	31.2	900	38.9	671.32	54.56	7.23	25.87	75.94	14.48	1.58	0.00	17.14	0.88	472.76	9.76	57.70	8.38	8.63	-1.43
Z1-S-LL-9	Shallow	2.2036	7.7878	7.56	29.7	430	9.9	257.00	22.99	2.72	8.07	33.32	23.00	1.13	31.80	12.94	0.30	120.15	1.88	62.47	3.36	3.47	-1.58
Z1-S-HL-18	Shallow	2.1843	8.2165	6.52	31	1150	9.4	603.71	61.07	8.23	34.55	63.14	151.13	0.00	156.41	14.00	0.12	114.43	4.30	80.28	8.88	8.95	-0.40
Z2-S-HL-25	Shallow	2.5529	8.5919	6.66	30.4	1830	19.9	938.04	150.68	25.98	27.68	55.17	127.09	0.54	255.83	49.07	0.28	242.20	8.11	52.45	13.05	12.74	1.23
Z3-S-HL-45	Shallow	1.9734	8.1079	6.88	28.1	600	11.9	322.69	35.61	2.32	23.26	19.31	51.90	0.57	34.21	10.07	0.24	144.68	3.43	91.39	4.62	4.63	-0.16
Z1-S-HL-10	Shallow	2.1916	7.7784	7.27	29.5	1620	41.1	1061.39	101.32	122.76	33.13	64.07	86.26	2.80	79.88	68.23	0.78	499.82	12.41	49.84	13.84	13.51	1.21
Z1-S-HL-2	Shallow	2.1941	7.7775	8.02	31.2	1880	43.4	1224.58	101.12	128.73	38.62	98.83	124.24	1.22	79.82	120.98	1.67	526.05	6.40	42.33	15.93	16.08	-0.47
Z3-S-HL-45	Shallow	1.8886	8.4153	6.39	28.1	540	5.2	282.17	31.43	7.94	9.99	31.25	49.56	0.00	80.98	7.31	0.02	63.40	6.71	53.44	3.97	3.89	0.93
Z1-S-HL-5	Shallow	2.0121	7.7717	7.2	30	1110	15.4	659.00	99.63	3.03	18.25	60.46	95.54	3.85	158.72	28.45	0.15	187.58	9.29	48.48	9.22	9.18	0.22
Z1-S-HL-6	Shallow	2.0273	7.9193	7.17	29.1	2140	25.4	1338.87	157.21	4.26	101.02	68.83	207.40	0.00	399.95	88.85	0.55	308.74	6.68	59.07	19.37	19.22	0.38
Z1-S-HL-8	Shallow	2.1700	7.7915	7.23	31.4	1066	39.0	671.59	54.33	5.41	26.85	79.16	13.51	1.37	0.00	14.81	0.79	474.18	10.99	45.68	8.56	8.56	0.02
Z1-S-HL-9	Shallow	2.2036	7.7878	7.3	28.9	380	10.6	235.03	17.79	2.22	9.70	31.43	16.92	1.29	19.87	6.35	0.26	128.77	2.48	62.98	3.13	3.12	0.24
Z1-S-HL-10	Shallow	2.1837	7.7793	7.21	29.1	1510	38.2	1007.58	126.31	43.12	30.81	89.24	139.00	1.16	35.13	76.63	1.07	463.85	7.79	25.03	13.89	13.78	0.40

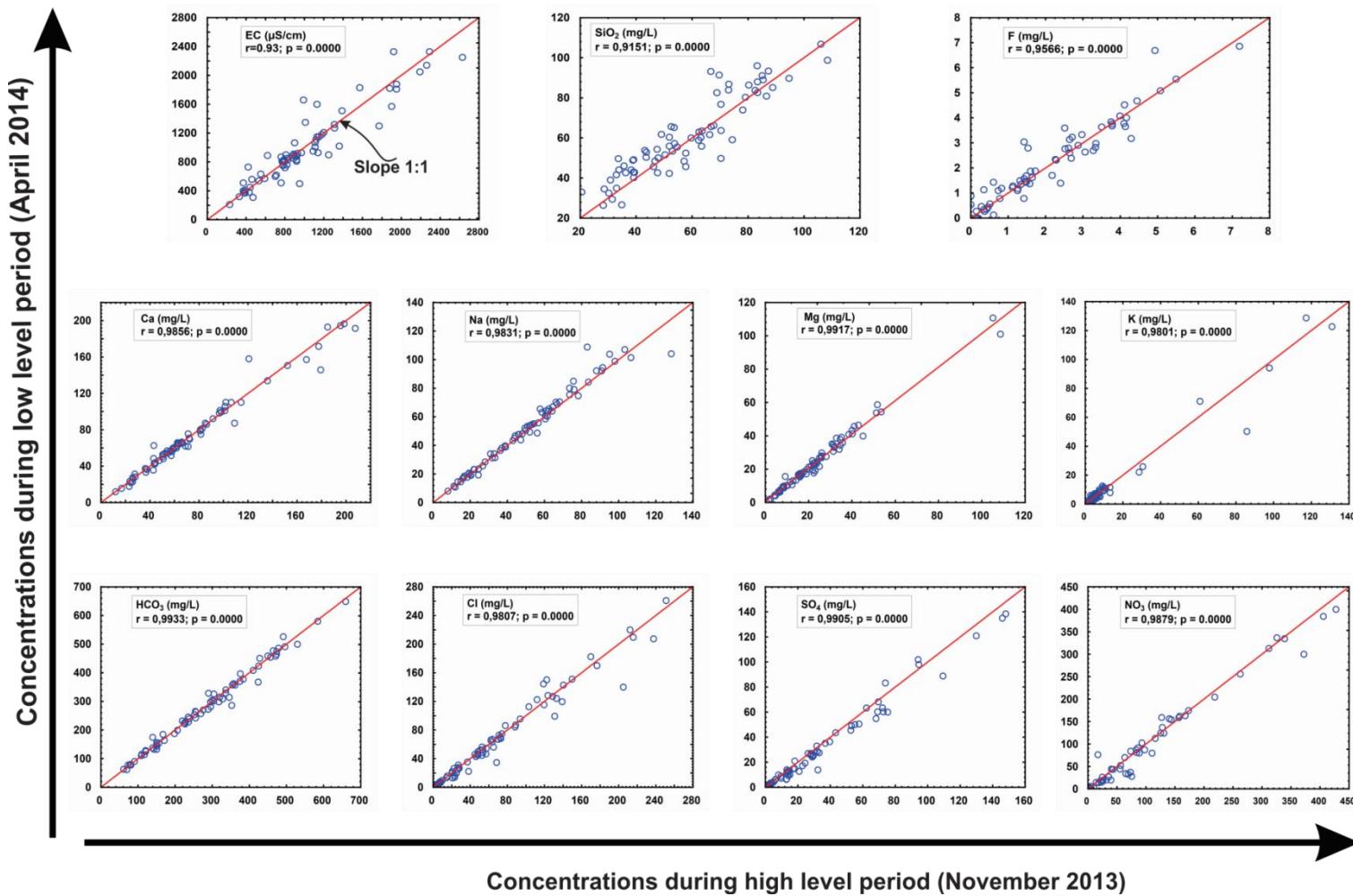
(\*) Non indicated units are all in mg/L except T<sup>+</sup> (Total cation), T<sup>-</sup> (Total anion) in (meq/L) and IB (ionic Balance) in (%)

(\*\*) Samples codes are structured as follows:

Sample code	Z1 - D - LL - 1
Structure	a      b      c      d
	Z1 = IZ1
a = Investigation Zone	Z2 = IZ2
	Z3 = IZ3
b = Type of reservoir	D = Deep reservoir
	S = Shallow reservoir
c = period of campaign	LL = Low Level of groundwater
	HL = High Level of groundwater
d = numbering	

- Data of High Level (HL) period are used for analysis and interpretations

**Annexe 2 Supplementary Materials: Comparison of EC, majors ions and fluoride concentrations in groundwater for low level and high level period**



### Annexe 3 Composition chimique des minéraux fluorés et des plagioclases

#### Amphiboles

Code échant	SVL1			DZ14		DZ2					
	1	2	3	1	2	1	2	3	4	5	6
Points	49.33	44.30	45.32	52.26	54.45	40.04	39.76	39.51	40.92	40.45	40.28
SiO <sub>2</sub>	0.46	1.29	1.27	0.40	0.22	1.16	1.03	1.12	1.36	1.58	1.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.53	8.16	8.14	4.73	2.61	10.90	11.08	10.84	9.89	9.89	10.52
FeO	16.08	18.52	18.34	9.11	8.48	26.05	26.18	26.27	25.67	25.75	26.20
MnO	0.41	0.44	0.36	0.20	0.25	0.51	0.49	0.50	0.60	0.54	0.51
MgO	12.17	9.63	10.28	17.09	17.77	4.23	4.16	4.16	5.01	4.80	4.53
CaO	12.09	11.98	11.42	12.63	12.67	10.97	10.88	10.98	11.15	11.05	10.94
Na <sub>2</sub> O	0.47	0.72	0.68	0.51	0.35	1.35	1.23	1.24	1.38	1.42	1.32
K <sub>2</sub> O	0.39	0.92	1.00	0.35	0.12	1.57	1.58	1.74	1.43	1.56	1.65
F	0.03	0.05	0.05	0.03	0.35	0.28	0.36	0.36	0.34	0.34	0.34
Cl	0.04	0.04	0.01	0.02	0.12	0.14	0.12	0.11	0.10	0.12	0.12
Formule structurale											
Si	7.28	6.77	6.78	7.43	7.74	6.33	6.30	6.28	6.41	6.38	6.32
Al iv	0.72	1.23	1.22	0.57	0.26	1.67	1.70	1.72	1.59	1.62	1.68
Al vi	0.24	0.24	0.22	0.23	0.17	0.36	0.36	0.32	0.23	0.21	0.26
Ti	0.05	0.15	0.14	0.04	0.02	0.14	0.12	0.13	0.16	0.19	0.17
Fe <sup>3+</sup>	0.35	0.39	0.65	0.20	0.07	0.53	0.65	0.59	0.53	0.49	0.66
Fe <sup>2+</sup>	1.63	1.98	1.65	0.88	0.94	2.91	2.82	2.91	2.83	2.90	2.77
Mn	0.05	0.06	0.05	0.02	0.03	0.07	0.07	0.07	0.08	0.07	0.07
Mg	2.68	2.19	2.30	3.62	3.76	1.00	0.98	0.99	1.17	1.13	1.06
Ca	1.91	1.96	1.83	1.92	1.93	1.86	1.85	1.87	1.87	1.87	1.84
Na	0.13	0.21	0.20	0.14	0.10	0.41	0.38	0.38	0.42	0.43	0.40
K	0.07	0.18	0.19	0.06	0.02	0.32	0.32	0.35	0.29	0.31	0.33
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
F	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.18	0.14	0.18	0.18	0.17	0.17
Cl	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
OH*	2.00	1.97	1.97	1.97	1.98	1.79	1.82	1.78	1.79	1.80	1.80
Type_ampibole	Horblende	Horblende	Horblende	Horblende	Actinolite	Potassik Hornb					

## Biotite

Code échant	GLA1							DZ1b													Ou1					
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	36.50	38.07	38.58	37.35	35.47	34.71	35.68	35.81	35.92	36.14	36.28	35.88	35.84	36.11	36.09	35.81	35.82	35.72	36.24	34.64	25.89	33.58	22.16	45.03	32.29	
TiO <sub>2</sub>	2.75	2.41	1.01	1.45	0.82	0.20	0.16	0.39	0.23	1.65	3.39	1.88	1.81	1.23	2.16	2.25	2.13	1.58	1.65	1.43	0.43	3.54	5.85	0.38	3.00	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.93	17.84	23.18	20.62	20.93	19.88	21.11	15.20	15.15	15.46	13.93	15.06	15.00	15.05	14.63	14.65	14.82	14.96	14.86	14.63	14.68	16.13	18.98	31.23	16.04	
FeO	18.88	16.94	11.27	12.40	17.32	17.27	15.79	24.83	25.06	24.24	24.25	24.32	24.76	23.97	24.72	24.34	24.30	24.30	23.97	23.25	32.60	24.25	33.51	4.46	26.40	
MnO	0.48	0.33	0.14	0.17	0.43	0.32	0.25	0.38	0.35	0.31	0.28	0.34	0.36	0.42	0.38	0.37	0.30	0.41	0.36	0.36	0.28	0.31	0.47	0.05	0.28	
MgO	7.77	6.85	4.96	5.23	8.36	7.96	9.60	7.88	7.94	8.26	7.64	7.91	7.97	8.44	7.84	7.63	7.70	8.04	8.37	7.58	6.42	4.88	6.72	1.35	5.76	
CaO	0.06	0.15	0.13	0.17	0.11	0.20	0.13	0.01	0.07	0.00	0.04	0.05	0.00	0.04	0.00	0.04	0.02	0.02	0.04	0.11	0.26	0.12	0.05	0.03	1.18	
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.12	0.11	0.10	0.07	0.12	0.07	0.04	0.00	0.03	0.05	0.05	0.07	0.10	0.04	0.02	0.09	0.05	0.06	0.07	0.13	0.11	0.03	0.26	0.10	
K <sub>2</sub> O	8.46	6.76	4.04	3.92	3.71	3.89	3.88	9.59	9.60	10.04	9.61	9.72	9.62	9.65	9.71	9.53	9.73	9.71	9.66	9.35	1.13	9.53	0.08	11.25	6.45	
F	0.65	0.47	0.13	0.33	0.16	0.16	0.16	1.38	1.33	1.51	1.34	1.36	1.42	1.62	1.38	1.41	1.35	1.46	1.58	1.35	0.08	0.77	0.07	0.45	0.56	
Cl	0.09	0.06	0.06	0.15	0.02	0.06	0.04	0.10	0.11	0.10	0.08	0.09	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.11	0.12	0.07	0.19	0.02	0.03	0.15	
<b>Formule structurale</b>																										
Si	5.72	5.83	5.95	6.00	5.56	5.65	5.57	5.61	5.62	5.52	5.58	5.55	5.54	5.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al <sub>iv</sub>	2.28	2.17	2.05	2.00	2.44	2.35	2.43	2.39	2.38	2.48	2.42	2.45	2.46	2.43	5.51	5.56	5.60	5.65	5.60	5.75	5.87	6.10	6.08	8.00	5.97	
Al <sub>vi</sub>	0.66	1.05	2.17	1.90	1.42	1.46	1.46	0.42	0.41	0.31	0.11	0.29	0.27	0.31	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.69	0.00
Ti	0.32	0.28	0.12	0.18	0.10	0.02	0.02	0.05	0.03	0.19	0.39	0.22	0.21	0.14	0.52	0.54	0.51	0.38	0.40	0.36	0.11	0.86	1.19	0.09	0.71	
Fe	2.47	2.17	1.45	1.67	2.27	2.35	2.06	3.25	3.28	3.10	3.12	3.15	3.20	3.09	6.61	6.55	6.52	6.52	6.41	6.48	9.24	6.52	7.62	1.18	6.98	
Mn	0.06	0.04	0.02	0.02	0.06	0.04	0.03	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.10	0.10	0.08	0.11	0.10	0.10	0.08	0.09	0.11	0.01	0.07	
Mg	1.81	1.56	1.14	1.25	1.95	1.93	2.24	1.84	1.85	1.88	1.75	1.82	1.84	1.94	3.73	3.66	3.68	3.84	3.99	3.76	3.25	2.33	2.72	0.64	2.71	
Ca	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.04	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	0.09	0.04	0.01	0.01	0.40	
Na	0.02	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.05	0.03	0.04	0.05	0.09	0.07	0.01	0.16	0.06	
K	1.69	1.32	0.79	0.80	0.74	0.81	0.77	1.92	1.92	1.96	1.89	1.92	1.90	1.90	3.96	3.91	3.98	3.97	3.94	3.97	0.49	3.91	0.03	4.56	2.60	
OH*	3.65	3.76	3.92	3.79	3.92	3.90	3.91	3.29	3.31	3.25	3.33	3.31	3.28	3.19	2.56	2.51	2.58	2.47	2.35	2.51	3.88	3.12	3.93	3.53	3.36	
F	0.32	0.23	0.06	0.17	0.08	0.08	0.08	0.69	0.66	0.73	0.65	0.66	0.69	0.79	1.39	1.44	1.37	1.48	1.59	1.42	0.09	0.78	0.06	0.45	0.56	
Cl	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.07	0.04	0.10	0.01	0.02	0.08	

## Biotite (continued)

Code échant	GLA2																				BA2													
Points	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
SiO <sub>2</sub>	34.90	34.33	34.86	34.45	34.71	34.43	34.46	34.77	34.57	34.27	34.61	34.06	34.17	34.69	35.39	32.38	33.14	32.95	34.31	34.88	35.29	35.74	35.20	34.94	35.64	35.66	35.54	35.43	34.64	35.30	35.42	35.37	35.38	34.88
TiO <sub>2</sub>	1.29	1.25	1.56	1.23	1.17	1.01	1.17	1.38	1.49	1.32	1.29	1.29	1.43	1.29	1.26	1.15	1.08	0.92	1.17	1.41	6.65	6.78	5.87	4.36	6.16	5.70	5.21	5.32	6.04	4.93	7.03	6.57	5.80	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.39	16.65	16.93	15.96	15.74	16.21	15.96	15.52	16.07	15.47	15.78	15.82	15.43	15.73	16.17	15.28	15.16	16.00	16.65	16.49	13.96	14.03	13.76	14.47	13.72	13.98	13.84	13.77	13.71	14.06	13.69	13.53	13.83	
FeO	26.66	26.94	27.10	28.21	27.59	28.20	27.40	26.71	27.35	26.87	27.01	27.23	27.72	26.04	27.06	28.51	27.39	27.43	23.10	23.48	24.01	23.67	22.97	23.02	23.62	23.72	24.07	23.14	22.57	23.77	22.06			
MnO	0.30	0.39	0.41	0.33	0.41	0.38	0.30	0.39	0.36	0.38	0.38	0.34	0.41	0.42	0.36	0.31	0.38	0.38	0.39	0.42	0.14	0.10	0.10	0.09	0.09	0.13	0.10	0.10	0.11	0.15	0.11	0.07	0.05	
MgO	5.20	5.04	5.11	5.21	5.15	5.21	5.20	5.11	4.94	5.27	5.21	5.08	5.13	5.11	5.35	4.77	5.02	5.01	4.90	5.04	7.74	7.61	8.19	8.58	7.95	8.15	8.33	8.39	7.80	8.74	7.63	7.66	8.27	
CaO	0.14	0.04	0.03	0.04	0.07	0.02	0.01	0.00	0.09	0.07	0.06	0.12	0.11	0.04	0.07	0.01	0.08	0.28	0.07	0.12	0.02	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.05	0.01	0.00	0.06	0.01	0.01	0.08	
Na <sub>2</sub> O	0.08	0.08	0.06	0.06	0.09	0.04	0.10	0.07	0.09	0.09	0.06	0.06	0.03	0.03	0.08	0.08	0.08	0.06	0.03	0.05	0.04	0.01	0.04	0.04	0.10	0.03	0.05	0.10	0.05	0.05	0.04			
K <sub>2</sub> O	9.14	9.37	9.91	9.33	9.14	9.42	9.44	9.64	9.67	9.28	9.60	9.42	9.26	9.50	9.28	8.70	9.05	7.94	9.27	9.35	9.41	9.77	9.54	9.49	9.81	9.60	9.61	9.67	9.75	9.57	9.46	9.54	9.57	
F	0.67	0.72	0.93	0.73	0.65	0.73	0.73	0.95	0.81	0.94	0.83	0.80	0.77	0.86	0.91	0.79	0.83	0.63	0.58	0.69	0.38	0.32	0.36	0.39	0.37	0.40	0.37	0.38	0.33	0.42	0.35	0.31	0.36	
Cl	0.13	0.12	0.11	0.12	0.15	0.14	0.13	0.13	0.14	0.13	0.15	0.13	0.12	0.13	0.16	0.13	0.14	0.12	0.13	0.10	0.10	0.08	0.07	0.09	0.10	0.09	0.09	0.10	0.08	0.11	0.10	0.12		
Si	5.55	5.49	5.46	5.50	5.56	5.49	5.51	5.55	5.51	5.56	5.53	5.53	5.55	5.56	5.54	5.53	5.54	5.45	5.49	5.51	5.40	5.40	5.40	5.41	5.45	5.45	5.44	5.37	5.43	5.43	5.42	5.44		
Al iv	2.45	2.51	2.54	2.50	2.44	2.51	2.49	2.45	2.49	2.44	2.47	2.47	2.45	2.44	2.46	2.47	2.46	2.55	2.51	2.49	2.52	2.50	2.49	2.59	2.47	2.52	2.50	2.49	2.52	2.54	2.47	2.45	2.54	
Al vi	0.62	0.63	0.58	0.50	0.53	0.53	0.52	0.49	0.53	0.52	0.51	0.55	0.50	0.52	0.52	0.61	0.53	0.57	0.64	0.58	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ti	0.15	0.15	0.18	0.15	0.14	0.12	0.14	0.17	0.18	0.16	0.16	0.16	0.18	0.16	0.15	0.15	0.14	0.11	0.14	0.17	0.77	0.77	0.68	0.51	0.71	0.65	0.60	0.61	0.70	0.57	0.81	0.76	0.68	
Fe	3.54	3.60	3.55	3.77	3.70	3.77	3.75	3.66	3.66	3.62	3.66	3.65	3.67	3.65	3.63	3.72	3.78	3.94	3.67	3.62	2.96	2.97	3.08	3.07	2.94	2.94	3.03	3.04	3.12	2.98	2.89	3.05	2.88	
Mn	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01		
Mg	1.23	1.20	1.19	1.24	1.23	1.24	1.22	1.18	1.27	1.24	1.23	1.24	1.22	1.25	1.22	1.25	1.23	1.17	1.19	1.77	1.71	1.87	1.98	1.81	1.86	1.91	1.92	1.80	2.00	1.74	1.75	1.92		
Ca	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01		
Na	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01			
K	1.85	1.91	1.98	1.90	1.87	1.92	1.93	1.96	1.97	1.92	1.96	1.95	1.92	1.94	1.85	1.89	1.93	1.67	1.89	1.88	1.84	1.88	1.87	1.88	1.91	1.87	1.88	1.89	1.93	1.88	1.85	1.86	1.90	
OH*	3.63	3.61	3.51	3.60	3.63	3.59	3.60	3.49	3.56	3.48	3.54	3.55	3.57	3.53	3.52	3.53	3.52	3.63	3.68	3.62	3.79	3.82	3.81	3.79	3.80	3.78	3.80	3.79	3.81	3.77	3.80	3.82	3.79	
F	0.34	0.36	0.46	0.37	0.33	0.37	0.37	0.48	0.41	0.48	0.42	0.41	0.40	0.43	0.45	0.43	0.44	0.33	0.29	0.34	0.18	0.15	0.17	0.19	0.18	0.19	0.18	0.19	0.16	0.21	0.17	0.15	0.18	
Cl	0.03	0.03	0.03	0.03	0.04	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03			

## Biotite (continued)

Code échant	DZ5a												SVL2															DZ2							
Points	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	1	2	3	4	5	6	7
<b>SiO<sub>2</sub></b>	36.16	36.00	36.04	36.78	36.77	35.65	35.65	36.17	36.12	35.64	36.26	35.58	36.53	36.16	35.95	36.22	35.86	36.13	35.78	36.17	35.72	36.14	35.85	35.71	36.00	36.09	35.88	36.01	33.99	34.30	35.34	35.18	35.36	34.11	35.35
<b>TiO<sub>2</sub></b>	1.83	1.78	1.75	1.82	1.69	1.64	1.53	1.88	1.61	1.98	1.90	3.30	2.77	2.72	2.66	2.68	2.77	2.47	2.88	3.05	3.01	2.95	3.17	2.51	2.61	2.98	2.66	2.95	2.39	2.44	2.87	2.76	2.00	2.00	1.64
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15.69	15.95	16.01	15.82	15.95	15.26	15.36	16.03	15.56	15.51	15.49	15.06	15.46	15.62	15.69	16.15	15.19	15.59	15.52	15.86	15.41	15.72	15.20	15.33	15.92	15.42	15.86	15.55	14.90	15.01	15.24	15.03	15.51	15.22	15.50
<b>FeO</b>	20.63	20.11	20.77	20.52	20.56	20.99	21.16	20.89	21.19	20.35	20.43	25.05	24.98	25.58	25.90	24.91	25.66	25.65	25.74	25.62	26.06	25.22	26.14	25.78	24.75	25.97	25.76	25.54	24.14	24.89	26.67	26.73	26.11	24.98	24.79
<b>MnO</b>	0.21	0.30	0.19	0.28	0.27	0.30	0.22	0.27	0.21	0.23	0.38	0.37	0.46	0.39	0.41	0.45	0.43	0.40	0.43	0.41	0.43	0.37	0.39	0.35	0.33	0.40	0.43	0.34	0.31	0.34	0.38	0.30	0.40	0.32	
<b>MgO</b>	9.82	9.83	10.01	10.14	10.36	9.98	9.78	10.00	10.20	9.85	10.03	5.17	5.75	5.49	5.43	5.29	5.07	5.37	5.16	5.13	5.12	5.05	5.36	5.26	5.24	5.10	5.24	5.31	5.37	5.41	5.88	5.68	6.39	5.99	6.64
<b>CaO</b>	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.09	0.11	0.05	0.10	0.06	0.05	0.08	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.00	0.04	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.03	0.02	0.03	0.04	0.08	0.07	0.09	0.04	0.03	0.19	0.10
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.08	0.07	0.08	0.04	0.02	0.09	0.07	0.10	0.00	0.10	0.12	0.07	0.04	0.09	0.01	0.06	0.04	0.06	0.10	0.06	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.00	0.09	0.07	0.06	0.15	0.08	0.11	0.09	0.07	0.08
<b>K<sub>2</sub>O</b>	9.76	9.97	9.86	9.77	9.67	9.25	9.48	9.71	9.75	9.39	9.48	9.51	9.49	9.53	9.95	9.70	9.43	9.46	9.57	9.56	9.83	9.54	9.54	9.31	9.28	9.53	9.57	9.55	8.42	8.84	9.47	9.40	9.42	9.04	9.27
<b>F</b>	0.73	0.72	0.67	0.70	0.75	0.77	0.74	0.69	0.78	0.75	0.81	1.25	1.39	1.29	1.28	1.28	1.13	0.94	1.17	1.12	1.22	1.10	1.17	0.97	1.04	1.07	1.14	1.14	0.64	0.69	0.69	0.65	0.76	0.65	0.78
<b>Cl</b>	0.07	0.07	0.07	0.06	0.07	0.08	0.08	0.07	0.07	0.08	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04	0.06	0.05	0.06	0.07	0.12	0.13	0.11	0.10	0.11	0.11	0.12		
<b>Formule Structurale</b>																																			
<b>Si</b>	5.55	5.54	5.51	5.56	5.55	5.55	5.50	5.53	5.54	5.56	5.59	5.61	5.58	5.55	5.58	5.62	5.61	5.57	5.57	5.56	5.60	5.56	5.61	5.61	5.60	5.56	5.58	5.63	5.60	5.51	5.53	5.55	5.58		
<b>Al<sub>iv</sub></b>	2.45	2.46	2.49	2.44	2.45	2.45	2.50	2.47	2.46	2.44	2.41	2.39	2.42	2.45	2.42	2.38	2.39	2.43	2.43	2.44	2.40	2.44	2.39	2.39	2.40	2.44	2.42	2.37	2.40	2.49	2.47	2.47	2.45	2.42	
<b>Al<sub>vi</sub></b>	0.39	0.43	0.40	0.38	0.38	0.35	0.37	0.38	0.33	0.38	0.36	0.38	0.41	0.42	0.41	0.51	0.42	0.46	0.42	0.44	0.38	0.47	0.34	0.45	0.54	0.41	0.46	0.42	0.54	0.48	0.31	0.32	0.40	0.47	0.47
<b>Ti</b>	0.21	0.21	0.20	0.21	0.19	0.19	0.18	0.22	0.19	0.23	0.22	0.39	0.32	0.32	0.31	0.31	0.33	0.29	0.34	0.35	0.35	0.34	0.37	0.30	0.31	0.35	0.31	0.34	0.30	0.30	0.34	0.33	0.24	0.24	0.19
<b>Fe</b>	2.65	2.59	2.66	2.59	2.59	2.73	2.76	2.66	2.71	2.65	2.62	3.29	3.21	3.30	3.35	3.21	3.36	3.33	3.35	3.30	3.39	3.27	3.39	3.39	3.23	3.37	3.34	3.31	3.35	3.40	3.48	3.52	3.42	3.40	3.27
<b>Mn</b>	0.03	0.04	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.05	0.06	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06	0.04	0.04	0.04
<b>Mg</b>	2.25	2.25	2.28	2.29	2.33	2.31	2.27	2.27	2.33	2.28	2.29	1.21	1.32	1.26	1.25	1.22	1.18	1.24	1.20	1.18	1.19	1.17	1.24	1.23	1.22	1.18	1.21	1.22	1.33	1.32	1.37	1.33	1.49	1.45	1.56
<b>Ca</b>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.02	0.02	
<b>Na</b>	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.00	0.03	0.04	0.02	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03	0.02	0.02
<b>K</b>	1.91	1.95	1.92	1.88	1.86	1.84	1.88	1.89	1.90	1.86	1.85	1.91	1.86	1.88	1.96	1.90	1.89	1.87	1.90	1.88	1.95	1.89	1.89	1.87	1.85	1.89	1.89	1.89	1.78	1.84	1.88	1.88	1.88	1.87	
<b>OH</b>	3.63	3.63	3.65	3.65	3.62	3.60	3.61	3.65	3.61	3.59	3.36	3.31	3.36	3.36	3.36	3.42	3.52	3.41	3.44	3.38	3.45	3.42	3.50	3.47	3.46	3.43	3.42	3.63	3.61	3.63	3.65	3.59	3.63	3.58	
<b>F</b>	0.35	0.35	0.33	0.33	0.36	0.38	0.37	0.33	0.38	0.37	0.39	0.62	0.67	0.63	0.63	0.63	0.56	0.46	0.58	0.54	0.60	0.54	0.57	0.48	0.51	0.52	0.56	0.56	0.33	0.35	0.34	0.32	0.38	0.34	0.39
<b>Cl</b>	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

## Epidote

Code échant	GLA2															DZ5-A								DZ2					
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	
SiO <sub>2</sub>	2.86	35.42	37.51	38.05	37.83	37.01	37.70	37.50	37.87	29.49	29.61	29.04	30.35	37.78	37.85	37.90	37.80	37.43	37.84	37.55	37.96	37.67	37.67	37.85	37.90	38.24	38.18	37.95	
TiO <sub>2</sub>	1.57	0.84	0.98	0.04	0.08	0.06	0.07	0.08	0.04	1.34	1.37	1.63	1.40	0.07	0.00	0.23	0.02	0.06	0.14	0.14	0.18	0.16	0.08	0.05	0.10	0.06	0.11	0.07	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.80	10.67	10.37	24.70	24.24	23.92	23.98	23.92	23.59	12.27	12.37	11.69	13.74	23.36	23.86	23.24	23.29	23.27	22.46	22.74	22.47	23.04	22.52	23.06	23.08	23.78	23.45	23.38	
FeO	0.55	4.73	4.08	10.25	11.20	11.08	10.97	11.34	11.58	16.17	15.75	15.78	15.17	11.87	11.41	12.11	12.05	11.98	13.04	12.84	13.51	12.40	13.01	12.09	12.18	11.63	11.97	11.96	
MnO	0.00	0.13	0.10	0.18	0.15	0.17	0.14	0.15	0.11	0.24	0.17	0.16	0.26	0.18	0.22	0.16	0.21	0.15	0.19	0.16	0.18	0.13	0.21	0.23	0.17	0.20	0.23	0.15	
MgO	0.04	0.15	0.20	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.71	0.75	0.90	0.39	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	
CaO	7.50	7.78	6.93	23.58	23.83	23.62	23.16	23.29	23.29	10.28	10.44	9.92	12.11	23.41	23.33	23.56	22.93	23.16	23.05	23.06	23.15	23.10	23.50	23.28	23.30	22.85	23.21	23.03	
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.03	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.04	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
K <sub>2</sub> O	0.06	0.22	0.26	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
F									0.04	0.01																			

## Formule Structurale

Si	1.15	4.27	4.41	3.09	3.08	3.06	3.10	3.08	3.11	3.40	3.40	3.41	3.34	3.10	3.10	3.10	3.12	3.10	3.12	3.11	3.12	3.11	3.11	3.12	3.11	2.00	3.12	3.12	
Al	0.85	1.52	1.44	2.37	2.32	2.33	2.32	2.32	2.28	1.67	1.67	1.62	1.78	2.26	2.30	2.24	2.26	2.27	2.19	2.22	2.18	2.24	2.19	2.24	2.24	1.47	2.26	2.26	
Ti	0.48	0.08	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.12	0.12	0.14	0.12	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	
Fe	0.18	0.48	0.40	0.70	0.76	0.77	0.75	0.78	0.79	1.56	1.51	1.55	1.40	0.82	0.78	0.83	0.83	0.83	0.90	0.89	0.93	0.86	0.90	0.83	0.84	0.51	0.82	0.82	
Mn	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	
Mg	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.13	0.16	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Zn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Ca	3.23	1.00	0.87	2.05	2.08	2.09	2.04	2.05	2.05	1.27	1.29	1.25	1.43	2.06	2.05	2.07	2.02	2.05	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	2.08	2.05	2.05	1.28	2.03	2.03
Na	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.03	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
F	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	

## Sphène

Code échant	DZ1b			GLA2													DZ5-A								DZ2				
	Point	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub>	30.56	30.82	28.21	30.51	30.40	30.10	30.47	30.60	30.18	30.21	29.92	30.10	30.12	30.86	30.25	30.26	30.44	30.45	30.47	30.91	30.12	29.99	30.21	30.42	30.29	30.05	30.20	30.46	30.34
TiO <sub>2</sub>	32.63	32.18	30.06	32.47	32.97	34.08	33.93	32.42	33.93	33.58	32.66	33.18	32.77	30.68	33.83	33.82	36.74	36.88	36.05	36.69	36.58	35.10	36.96	37.11	33.75	34.63	34.91	35.57	34.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.35	4.86	4.54	4.54	3.93	3.24	3.86	4.72	3.54	3.68	4.32	3.86	4.16	6.41	3.67	3.51	1.94	1.85	2.24	2.00	1.82	2.21	1.83	1.75	3.15	2.76	2.72	2.47	2.72
FeO	1.36	1.48	1.36	1.27	1.44	1.40	1.25	1.14	1.35	1.24	1.26	1.46	1.41	0.87	1.35	1.41	1.21	1.18	1.49	1.16	1.37	1.47	1.29	1.28	1.36	1.10	1.28	1.15	1.25
MnO	0.15	0.13	0.05	0.12	0.14	0.16	0.12	0.11	0.09	0.11	0.07	0.11	0.07	0.01	0.10	0.16	0.07	0.07	0.08	0.03	0.08	0.15	0.11	0.13	0.13	0.10	0.13	0.09	0.09
MgO	0.02	0.01	0.03	0.02	0.05	0.03	0.04	0.05	0.00	0.04	0.02	0.04	0.05	0.01	0.05	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04	0.02	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.03
CaO	28.28	28.30	27.72	28.36	27.58	27.16	28.22	28.14	27.63	27.82	27.73	27.59	27.87	28.67	27.07	27.51	28.09	28.04	27.96	28.42	27.54	27.36	27.99	27.85	27.62	27.19	27.64	27.65	27.88
Na <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.04	0.03	0.03	0.06	0.00	0.03	0.05	0.02	0.01	0.05	0.05	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.04	0.05	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00	0.03	0.04	0.06	0.00	0.04	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.01	0.03
F	1.62	1.62	1.52	1.63	1.46	1.11	1.38	1.71	1.28	1.51	1.71	1.51	1.35	1.84	1.21	1.21	0.85	0.73	1.02	0.85	0.56	0.67	0.67	0.69	1.03	0.89	0.89	0.76	0.85
Cl	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00

### Muscovite

Code échant	GLA1				Ou1				SVL2					
Points	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	46.06	45.43	45.00	47.05	45.95	45.83	46.65	46.64	45.70	45.52	45.50	45.05	45.30	45.18
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.03	0.00	0.00	0.15	0.23	0.17	0.13	0.41	0.39	0.01	0.07	0.01	0.51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34.66	36.50	35.79	30.91	30.76	31.10	31.26	30.38	31.54	31.39	32.45	30.35	36.01	31.90
FeO	1.73	0.71	1.35	3.46	3.28	3.92	3.10	3.47	4.40	4.33	3.49	4.07	1.72	4.14
MnO	0.08	0.00	0.01	0.04	0.01	0.06	0.01	0.05	0.05	0.05	0.00	0.02	0.01	0.02
MgO	0.42	0.08	0.24	1.33	1.30	1.33	1.34	1.38	0.86	0.82	0.49	1.02	0.03	0.61
CaO	0.05	0.00	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.01	0.03	0.01	0.03	0.04	0.04	0.03
Na <sub>2</sub> O	0.24	0.27	0.26	0.19	0.23	0.17	0.20	0.24	0.29	0.28	0.24	0.18	0.38	0.25
K <sub>2</sub> O	10.82	11.11	10.36	11.17	11.31	10.99	11.28	11.51	11.07	11.24	11.08	11.02	10.87	10.87
F	0.10	0.04	0.07	0.19	0.58	0.47	0.58	0.62	0.35	0.34	0.28	0.47	0.17	0.29
Cl	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.00	0.02	0.03	0.02

### Formule Structurale

Si	5.96	5.86	5.88	6.13	6.09	6.05	6.09	6.13	6.01	6.01	6.01	6.09	5.86	5.99
Al iv	2.04	2.14	2.12	1.87	1.91	1.95	1.91	1.87	1.99	1.99	1.99	1.91	2.14	2.01
Al vi	3.24	3.41	3.39	2.87	2.90	2.89	2.90	2.83	2.90	2.90	3.07	2.92	3.35	2.97
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.02	0.01	0.04	0.04	0.00	0.01	0.00	0.05
Fe	0.19	0.08	0.15	0.38	0.36	0.43	0.34	0.38	0.48	0.48	0.39	0.46	0.19	0.46
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.08	0.01	0.05	0.26	0.26	0.26	0.26	0.27	0.17	0.16	0.10	0.21	0.01	0.12
Ca	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Na	0.06	0.07	0.07	0.05	0.06	0.04	0.05	0.06	0.07	0.07	0.06	0.05	0.09	0.06
K	1.78	1.83	1.73	1.86	1.91	1.85	1.88	1.93	1.86	1.89	1.87	1.90	1.79	1.84
OH*	3.96	3.98	3.97	3.92	3.76	3.80	3.76	3.74	3.85	3.85	3.88	3.79	3.92	3.88
F	0.04	0.02	0.03	0.08	0.24	0.20	0.24	0.26	0.15	0.14	0.12	0.20	0.07	0.12
Cl	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00

### Apatite

Code échant	SVL2		DZ14		DZ2	
Point	1	2	1	2	1	2
SiO <sub>2</sub>						
TiO <sub>2</sub>						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
FeO	0.3326	0.3994	0.1124	0.0725	0.0903	0.176
MnO						
MgO						
CaO	53.0743	53.251	54.262	54.218	53.9437	53.572
Na <sub>2</sub> O						
K <sub>2</sub> O						
F	5.4829	6.1092	2.8667	3.1513	5.4083	4.8901
Cl	0	0.0082	0.1607	0.1661	0.0059	0.0084
P2O <sub>5</sub>	42.2093	42.72	43.6406	43.227	42.9599	42.565

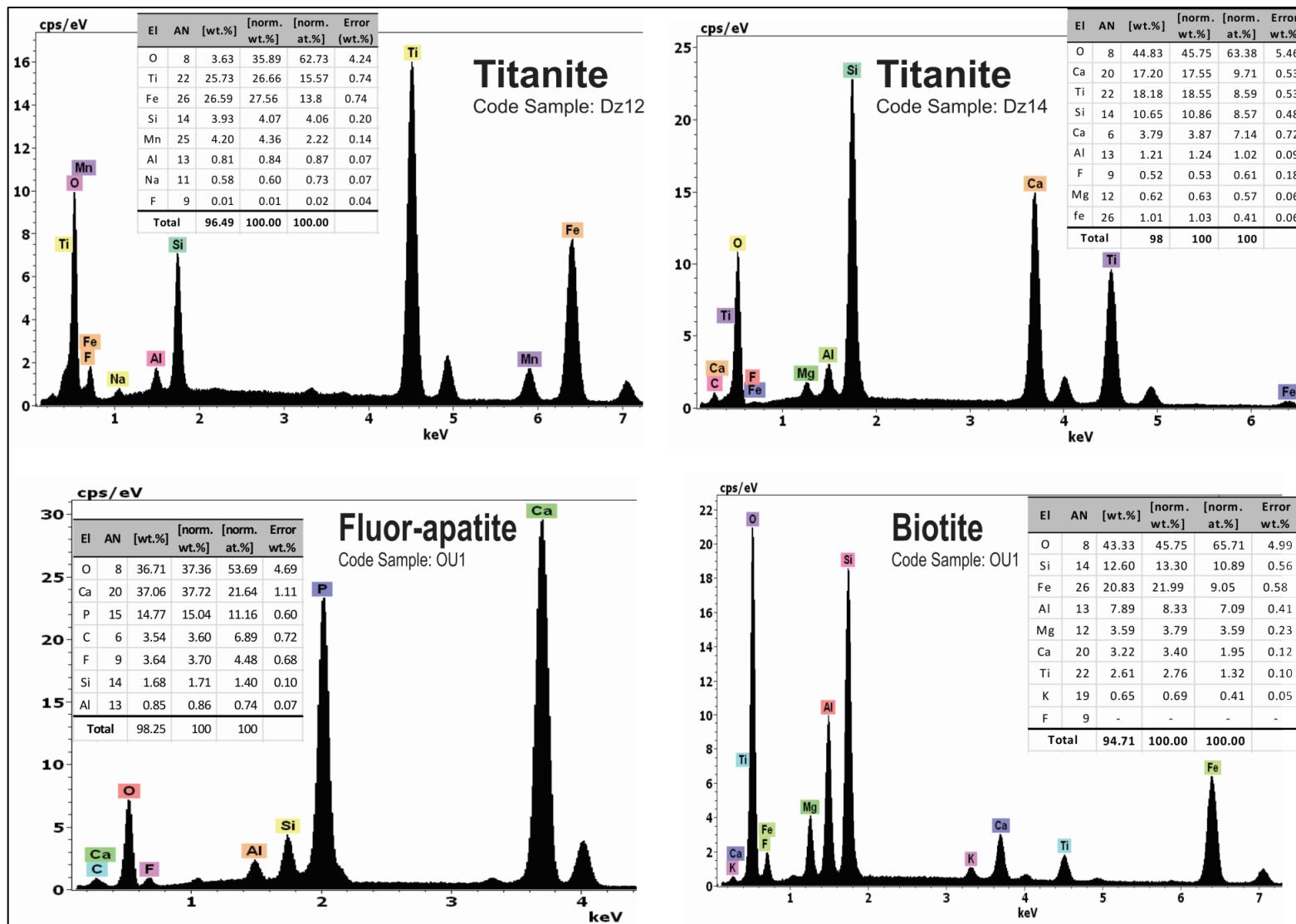
### Formule Structurale

O=F,Cl	2.309	2.574	1.243	1.364	2.278	2.061
P	6.099	6.117	6.133	6.114	6.111	6.102
Ca	9.705	9.650	9.651	9.705	9.711	9.720
OH*	0.000	0.000	0.450	0.288	0.000	0.000
F	2.959	3.268	1.505	1.665	2.874	2.619
Cl	0.000	0.002	0.045	0.047	0.002	0.002

### Fluorine

Code échant	SVL2		
Point	1	2	3
Ca (poids)	51.0124	22.050	41.032
F (poids)	52.1881	14.301	38.025

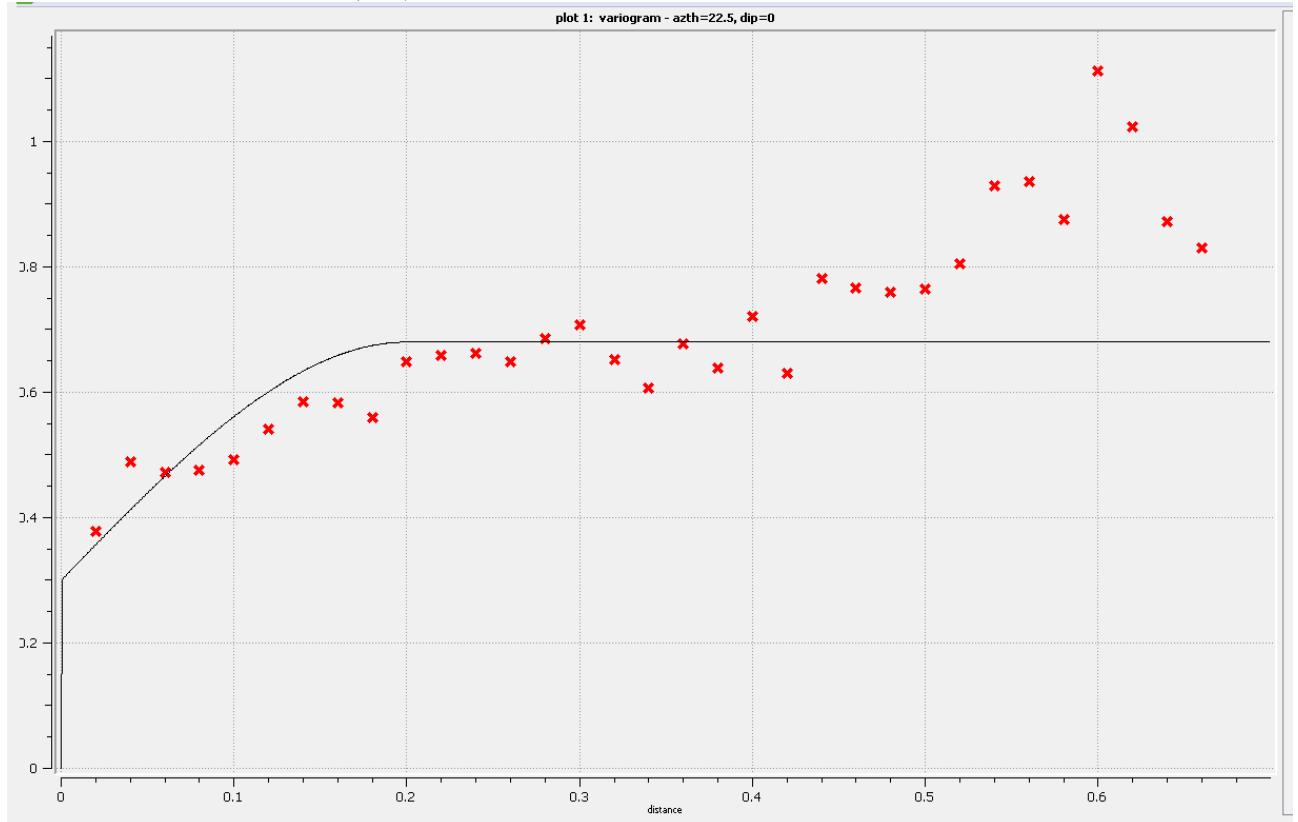
#### Annexe 4 Spectres et Compositions chimiques de quelques minéraux fluorés observés en MEB



## Annexe 5 Variogrammes calculés suivant les directions intermédiaires ( $22.5^\circ$ , $45^\circ$ et $67^\circ$ )

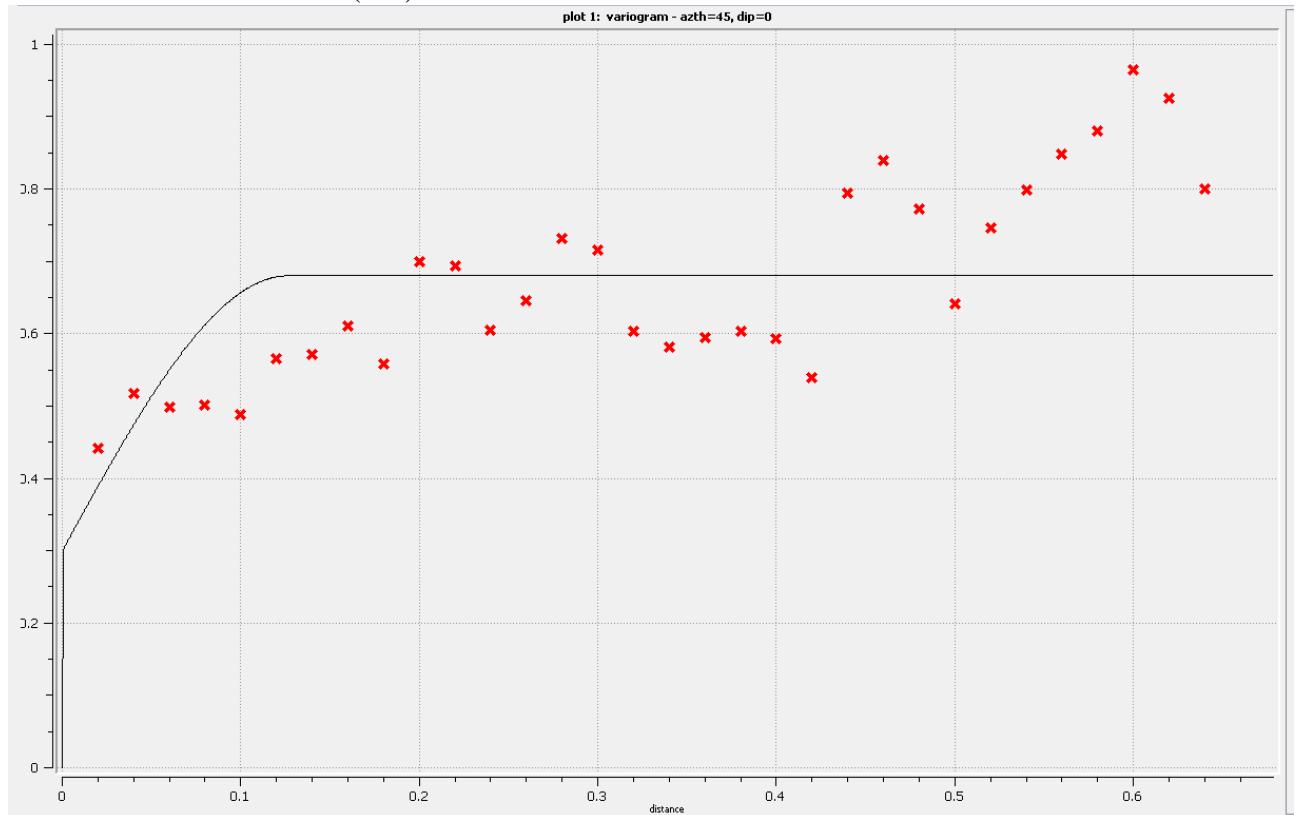
### Azimut $22.5^\circ$

- Nugget effect: 0.3
- Ranges: 0.2
- Contribution (Sill): 0.3



## Azimut 45°

- Nugget effect: 0.3
- Ranges: 0.15
- Contribution (Sill): 0.3



## Azimut $67.5^\circ$

- Nugget effect: 0.3
- Ranges: 0.1
- Contribution (Sill): 0.3

