



Spéciation du cadmium, du chrome, du cuivre et du plomb dans les sédiments des déchets de phosphate de Kpémé (Sud-Togo)

M. AYAH*, L.M. BAWA, G. DJANEYE-BOUNDJOU, S.K. DONI et P. NAMBO

Laboratoire de Chimie des Eaux, Faculté des Sciences, Université de Lomé,
LCE-FDS/UL ; BP : 1515 Lomé, Togo. Tél : (228) 23 20 24 30 ; Fax : (228) 22 21 85 95
E-mail : a8yann@hotmail.com; al4yann@yahoo.fr

RESUME

L'exploitation du minerai de phosphate au sud-est du Togo engendre des déchets miniers qui sont déversés dans la mer sans traitement. Cette étude a pour but l'estimation de la biodisponibilité du cadmium, du chrome, du cuivre et du plomb par leur spéciation. La caractérisation physico-chimique des sédiments des déchets de phosphates a été réalisée suivie d'une extraction séquentielle des éléments traces métalliques et enfin, par une évaluation de la mobilité du cadmium. Les teneurs des éléments traces métalliques (Cd, Cr, Cu et Pb) ont été déterminées dans les différentes fractions des sédiments des déchets de phosphates de Kpémé. Le traitement des données a été fait avec le logiciel XLStat. Ainsi, les concentrations totales moyennes en éléments traces métalliques des sites de prélèvement par rapport au poids sec des déchets étaient de 17,46 µgCd/g ; 19,61 µgPb/g ; 36,04 µgCr/g et 32,00 µgCu/g pour le Site S₁ ; de 21,44 µgCd/g ; 12,47 µgPb/g ; 96,04 µgCr/g et 73,35 µgCu/g pour le Site S₂ et enfin de 14,26 µgCd/g ; 7,71 µgPb/g ; 36,04 µgCr/g et 25,27 µgCu/g pour le Site S₃. Les résultats ont montré un risque environnemental de l'ordre de 50,63% pour le cadmium et de 29,64% pour le plomb dans les fractions potentiellement remobilisables.

© 2012 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Eléments traces métalliques, Extraction séquentielle, déchets de phosphate, mobilité, biodisponibilité.

INTRODUCTION

L'exploitation minière comporte outre les travaux d'extraction proprement dits, des installations d'enrichissement du minerai. A ces installations sont associés des stocks plus ou moins importants de déchets et de résidus de traitement du minerai. Ces différentes entités, ainsi que les sols proches des installations contiennent sous forme souvent instable, des quantités importantes d'éléments traces métalliques, et sont autant de sources potentielles de pollution susceptibles de les

libérer dans l'environnement pendant de très longues périodes (Baize, 2002). Ces micropolluants métalliques une fois dans les cours d'eau, les mers ou les océans se présentent dans la colonne d'eau et dans les sédiments sous formes dissoutes et/ou fixées aux particules. Ils peuvent s'accumuler dans les zones sédimentaires et constituer des stocks importants de polluants (Bril et al., 2001). Comprendre la remobilisation de ces stocks est un enjeu important pour la gestion de la qualité des hydrosystèmes.

Cependant, la plupart des législations régissant les niveaux admissibles d'un élément trace métallique dans un compartiment de l'environnement (l'eau, la biocénose, le sédiment ou le sol) se rapportent à la concentration totale plutôt qu'à la forme chimique de cet élément et le substrat dans lequel il se trouve (Beize, 2002 ; Melamed et al., 2003). Cette donnée ne fournit aucune information au sujet du devenir de l'élément trace métallique concernant son interaction en dépôts, sa biodisponibilité ou sa toxicité. L'abondance d'un élément trace métallique dans une fraction du sédiment par rapport à une autre détermine les impacts sur un milieu donné. Aujourd'hui, ces éléments traces métalliques ont une grande signification environnementale due à leur comportement persistant et leur toxicité (Baize, 2002 ; Audrey et al., 2005). Ces éléments traces métalliques ne sont pas biodégradables.

Aussi, les dépôts sédimentaires jouent un rôle important dans la contamination des milieux aquatiques par les éléments traces métalliques et constituent une source potentielle de polluants (Audrey et al., 2010). Ainsi, dans les sédiments, les éléments traces métalliques subissent différents processus chimiques et biologiques. Cependant, leur présence dépend de plusieurs paramètres caractéristiques du milieu et en particulier ceux liés aux sédiments tels que le pH, la quantité de la matière organique, etc. Cette présence dépend aussi de certains paramètres directement liés à l'élément métallique lui-même en particulier sa biodisponibilité, sa mobilité, sa capacité à passer d'une forme à une autre ou d'une phase à une autre (Akçay et al., 2003 ; Marot, 2004).

Au Togo, la plupart des études portant sur les impacts de l'exploitation des phosphates sur les milieux avoisinants le site de traitement du minerai ont essentiellement porté sur la détermination des teneurs globales en éléments traces métalliques. Ces travaux ont particulièrement montré, en ce qui concerne les déchets miniers, des teneurs en éléments traces métalliques variant de 0,2 à 43 $\mu\text{gCd/g}$, 182 à 1029 $\mu\text{gCr/g}$, 18 à 356

$\mu\text{gCu/g}$, 15 à 140 $\mu\text{gPb/g}$ et 35 à 563 $\mu\text{gZn/g}$ (Tchangbédji et al., 2000 ; Gnandi et al., 2009). Suite à ces travaux et dans le but de mettre en évidence les différentes fractions potentiellement disponibles des éléments traces métalliques, une étude se rapportant à la spéciation de ces éléments traces métalliques, c'est-à-dire la séparation, l'identification et le dosage de ces éléments dans les différentes phases porteuses du sédiment des déchets de phosphates, a été entreprise.

L'objectif de cette étude est de contribuer à la compréhension des processus physico-chimiques contrôlant la répartition et la mobilité des micropolluants métalliques dans les hydrosystèmes de la zone de traitement de ce minerai à Kpémé (Sud-est du Togo). Par conséquent cette étude a particulièrement porté sur la caractérisation et l'extraction du cadmium (Cd), du plomb (Pb), du cuivre (Cu) et du chrome (Cr) dans les différentes fractions du sédiment des déchets de phosphates et a abouti à un test de relargage du cadmium en vue de prévoir son impact sur le milieu marin.

MATERIEL ET METHODES

Cadre d'étude

L'exploitation du minerai de phosphate a lieu dans les régions de Hahotoé-Kpogamé et le transport jusqu'à l'usine de Kpémé, située à 20 km environ des zones d'exploitation, se fait par voie ferrée. Les déchets issus du traitement du phosphate brut (d'un volume d'environ 40% du minerai brut) sont déversés directement dans la mer (Tchangbédji et al., 2000). La campagne d'échantillonnage a été effectuée en Avril 2008 sur trois sites (Figures 1 et 2 ; Tableau 1). Les échantillons de sédiments ont été prélevés dans la zone de déversement des déchets boueux de phosphate derrière l'usine de traitement (S_1), sur le site de stockage de déchets de phosphate à Goumou-Kopé (S_2) et sur la plage à Agbodrafo (S_3). Les prélèvements ont été effectués par prise directe et par benne dans des flacons plastiques soigneusement fermés puis transportés dans une glacière au laboratoire.

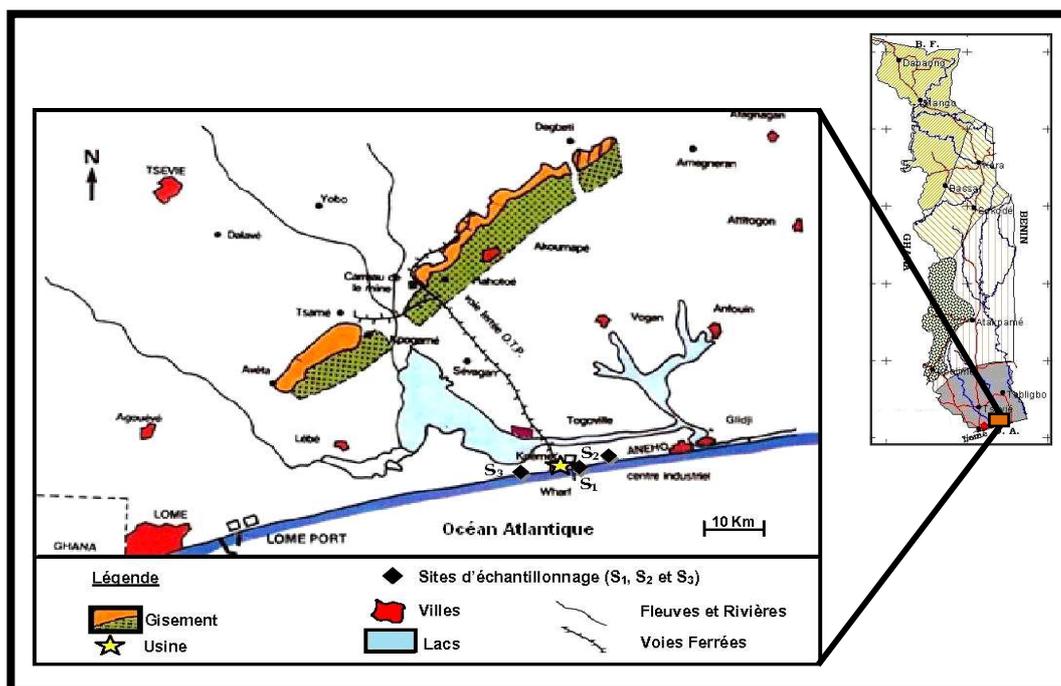


Figure 1: Sites de prélèvements des sédiments.



Figure 2 : Déversement des déchets de phosphates (a) et stockage des déchets à Goumou-Kopé (b).

Tableau 1 : Localisation des sites de prélèvements des sédiments.

Sites d'échantillonnage	Code échantillon	Coordonnées Géographiques
Sédiment de la zone de déversement des déchets boueux de phosphates	S ₁	06,210869(N) 01,506386(E)
Sédiment du site de stockage des déchets de phosphate à Goumou-Kopé	S ₂	06,219062(N) 01,544838(E)
Sédiment de la plage d'Agbodrafo	S ₃	06,202677(N) 01,474113(E)

Matériel

Pour la plupart des analyses, les normes Afnor sur la « Qualité des sols » ont été utilisées (Mathieu et al., 2003 ; Afnor, 2004). Les similitudes de composition et de caractéristiques physico-chimiques entre les sols et les sédiments ont motivé l'utilisation de ces normes. Les principaux matériels utilisés sont présentés dans le Tableau 2.

Préparation des échantillons pour analyse

L'échantillon destiné à l'analyse a été soumis aux différents traitements selon la norme NF X31-101 qui consistent au séchage à l'air ambiant (environ 40 °C), à l'émottage, au tamisage à l'aide d'un tamis de taille de 2 mm de diamètre et à la mise en boîte des échantillons ainsi obtenus (Mathieu et al., 2003 ; Afnor, 2004).

Caractérisation Physico-chimique des sédiments

La teneur en humidité résiduelle a été déterminée par différence de masse sur 10,0 g de sédiment après séchage à 105 °C pendant 3 h à l'étuve (Mathieu et al., 2003 ; Afnor, 2004). Le pH du sédiment a été mesuré par pH-métrie sur une suspension sédiment/eau dans un rapport de 2/5 (en masse/volume) après 60 min d'agitation puis 2 h de repos. La conductivité électrique a été également déterminée sur une suspension sédiment/eau dans un rapport de 1/5 (en masse/volume) après 1 h d'agitation puis filtration sur du

papier Whatman à 0,45 µm. Les carbonates ont été déterminés par la méthode de dosage en retour acido-basique à chaud pour 5,0 g de sédiment sec finement broyé. La matière organique totale a été déterminée par la méthode à la perte au feu à 450 °C pendant 3 h pour 0,5 g de sédiment (Mathieu et al., 2003 ; Afnor, 2004). L'analyse du cadmium (Cd), du plomb (Pb), du chrome (Cr) et du cuivre (Cu) a été réalisée sur 0,5 g de sédiment finement broyé par Spectrophotomètre d'Absorption Atomique (SAA) type Perkin-elmer, model 2380, avec flamme air/acétylène après minéralisation par la méthode aux mélange d'acides perchlorique et fluorhydrique (Baize, 2002 ; Pagnanellia et al., 2003).

Spéciation des éléments traces métalliques

La spéciation des éléments traces métalliques a été réalisée pour déterminer la distribution des éléments traces métalliques dans les différentes fractions du sédiment (Abollino et al., 2000 ; Baize, 2002 ; Bacon et al., 2005). Ainsi, 5,0 g d'échantillon de sédiments secs finement broyés (fraction fine du sédiment ≤ 2 mm) ont été soumis à une extraction séquentielle. Après chaque étape, les fractions sont centrifugées à 3000 tr/mn pendant 10 min puis analysées par Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA) type Perkin-elmer, model 2380, avec flamme air/acétylène (Figure 3).

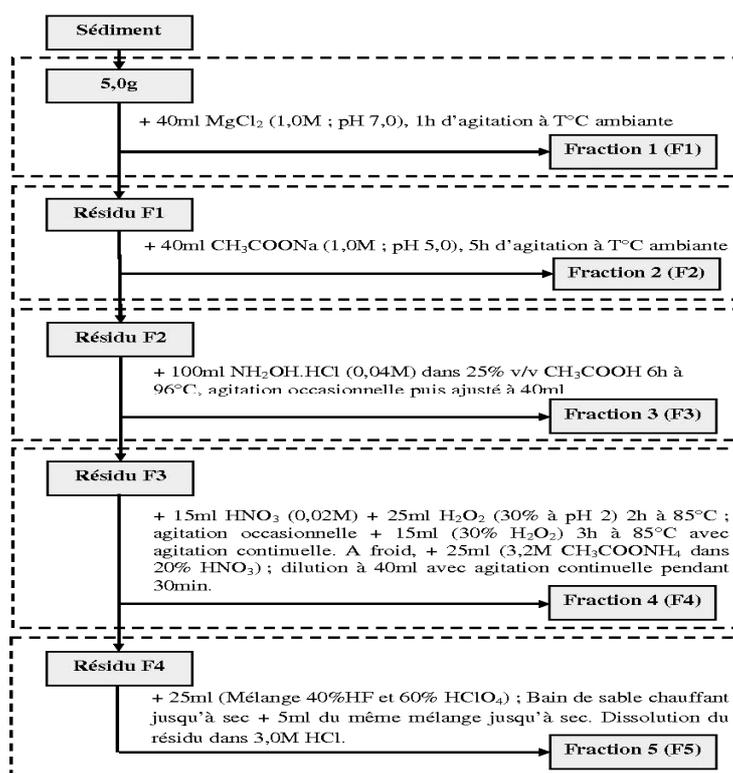
Etude de la capacité de relargage du cadmium

L'essai de la capacité de relargage du cadmium a été réalisé uniquement sur le sédiment de l'exutoire (déchets phosphatés du Site S₁). Trois types de milieux (eau distillée, eau de rivière et eau de mer) ont été utilisés pour cet essai de relargage dans un rapport sédiment/eau de 1/5 (en masse/volume). Ainsi, dans trois béchers de 1000 ml (R₁, R₂ et R₃), on introduit 100 g d'échantillon de sédiments auxquels on ajoute respectivement 500 ml d'eau distillée, d'eau de rivière et d'eau de mer (pH et conductivité électrique préalablement connus). Au bout de 72 h d'agitation à température ambiante et après décantation, le surnageant de chaque bécher est récupéré, filtré sur du papier Whatman 0,45µm puis acidifié avec l'acide nitrique concentré. Le culot de chaque bécher est

ensuite séché à température ambiante puis soumis à une extraction séquentielle suivant le schéma de Tessier (Figure 3). La teneur en cadmium, de tous les filtrats et extraits, a été analysé par le Spectrophotomètre d'Absorption Atomique de type Perkin-elmer, Model 2380, avec flamme air/acétylène.

Analyse statistique

Le traitement statistique par le logiciel XLStat a permis de définir les facteurs principaux de corrélation (calcul des coefficients de corrélation "r") entre les paramètres physico-chimiques (en considérant les sédiments comme objets et les paramètres déterminés comme variables). L'Analyse en Composantes Principales (ACP) a été également appliquée aux séries de données obtenues (Fahmy et al., 2008).



F1 : Fraction échangeable ; **F2** : Fraction liée aux carbonates ; **F3** : Fraction liée aux oxydes de Fe-Mn ; **F4** : Fraction liée à la matière organique ; **F5** : Fraction résiduelle

Figure 3 : Schéma d'extraction séquentielle selon Tessier et al. (1979).

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractéristiques physico-chimiques des sédiments

Les résultats obtenus concernent les paramètres physico-chimiques et les teneurs globales en éléments traces métalliques dans les sédiments des déchets de phosphates de chaque site de prélèvement (Tableau 3). Ainsi, on constate une diminution de la teneur en eau du site S₁ vers le site S₃ (62,12% à 3,95%). Ce qui montre aussi une diminution de la fluidité de ces échantillons due aux caractères particuliers de chaque site (Sédiment de la zone de déversement des déchets boueux de phosphates (S₁) ; Sédiment du site de stockage des déchets de phosphate à Goumou-Kopé (S₂) et Sédiment de la plage d'Agbodrafo (S₃). Les pH des sédiments des sites S₁ et S₂ sont très proches. La différence entre ces deux pH ne dépasse pas l'unité. Par contre, le sédiment du site S₃ est légèrement alcalin. Les conductivités électriques des trois sites sont pratiquement identiques (autour de 5000 µS/cm). On note des taux importants de sels dans les sédiments des trois sites soit une moyenne de 3752 mg/L. Les conductivités électriques très élevées seraient dues à un apport en sels de l'eau de mer (l'eau de mer utilisée pour le traitement du minerai brut). Les pourcentages massiques en substances organiques montrent que les sédiments sont chargés en matière organique surtout les sédiments des sites S₁ et S₂. Ces teneurs varient entre 8,38 et 26,87% soit une moyenne de 20,19%. Le traitement du minerai de phosphate éliminerait en partie la matière organique du minerai brut. En effet, le faible taux en matière organique observé au niveau des sites serait probablement dû au lessivage important du sédiment par l'eau de mer. Les teneurs en carbonates sont très faibles pour les trois sites (0,06% au S₂ à 0,15% S₃). Cependant, le taux en carbonate du site S₃ fait environ le double de ceux des sites S₁ et S₂. L'échantillon du site S₃ composé en partie du sable de mer, renfermerait des débris de coquillages marins.

Les teneurs en éléments traces métalliques (Cr, Cu et Cd) des sédiments au niveau du site S₂ situé à Goumou-Kopé (Sédiment du site de stockage des déchets de phosphate) sont généralement plus élevées que celles des sites S₁ et S₃. Le faible lessivage de ce site explique ces résultats. Cependant, les teneurs en chrome sont pratiquement identiques dans les sédiments des sites S₁ et S₃, soit une teneur de 36,04 µgCr/g. Le maximum du chrome a été enregistré au niveau du site S₂. Ainsi, les résultats ont révélés une teneur de 96,04 µgCr/g. Les teneurs moyennes en cadmium obtenues oscillent entre 14,26 et 21,44 µgCd/g. La charge en cet élément est élevée au niveau du site S₂ avec une teneur de 21,44 µgCd/g. Les teneurs en Pb diminuent du site S₁ vers S₃. On note une teneur particulièrement élevée au niveau du site S₁ (19,61 µgPb/g). Les teneurs en cuivre varient d'un site à un autre. Les fortes teneurs en cuivre ont été obtenues au niveau du site S₂ soit 73,35 µgCu/g.

L'analyse quantitative a montré une certaine hétérogénéité des concentrations en fonction de l'échantillon et de l'élément mesuré. De même, les concentrations en éléments traces métalliques diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source de pollution (Tchangbédji et al., 2000 ; Gnandi et al., 2009).

Corrélation entre les paramètres physico-chimiques et les éléments traces métalliques

Les différentes observations issues des caractéristiques physico-chimiques des sédiments à permis de déterminer les corrélations entre les paramètres physico-chimiques des sédiments. Les analyses de variance ont été réalisées afin de comparer (pour toutes les comparaisons multiples au seuil de 5%) les différentes données et de trouver une répartition des paramètres étudiés. Les coefficients de corrélation "r" sont présentés dans le Tableau 4.

Concernant les paramètres physico-chimiques liés à la rétention ou au relargage

des éléments traces métalliques, on note des corrélations positives et significatives entre le pH et la conductivité électrique ($r = 0,992$) ; le pH et les carbonates ($r = 0,975$) et entre la conductivité électrique et les carbonates ($r = 0,995$). Ensuite, l'humidité résiduelle (Hr) est corrélée à la matière organique ($r = 0,974$). Les sédiments des déchets de phosphate sont caractérisés aussi par une forte association entre tous les éléments traces métalliques étudiés et la matière organique ($0,564 < r < 0,872$), entre le cadmium, le plomb et l'humidité résiduelle. L'effet de la matière organique et de la teneur en eau des sédiments dans l'analyse des éléments traces métalliques a déjà été démontré. Il est ainsi admis que la matière organique constitue une cible privilégiée pour l'adsorption des micropolluants et plus particulièrement pour les éléments traces en raison de leur grande surface spécifique et de leurs grandes forces d'attraction ionique (Gleyaes et al., 2002). On remarque également des corrélations positives entre les couples Cd-Cr ($r = 0,896$), Cd-Cu ($r = 0,946$), Cr-Cu ($r = 0,992$).

Les associations mises en jeu s'expliquent par la similitude chimique des éléments traces métalliques. Plusieurs travaux ont montré cette similitude chimique dont celle révélée par les études de Baize (2002) et de Audrey et al. (2010). Les concentrations déterminées pour les éléments traces métalliques sont fortement influencées par les paramètres physico-chimiques des sédiments (humidité, le pH, la conductivité électrique...). La remobilisation des éléments traces métalliques au moindre changement des conditions physico-chimiques paraît ainsi réelle malgré les caractères alcalins des pH des sédiments (Laing et al., 2002 ; Marot, 2004). L'affinité des éléments traces métalliques vis-à-vis de la matière organique a notamment été mise en évidence par Blanchard (2000) et Melamed et al. (2003).

L'analyse du plan factoriel F1-F2 montre que les deux axes F1 et F2 expliquent plus de 99% des variabilités des résultats (Figure 4). Ce qui est très satisfaisant. Les éléments traces métalliques sont inter dépendant des paramètres physico-chimiques. Les carbonates (CO_3^{2-}), la conductivité

électrique et le pH ont une forte contribution positive sur l'axe F1 qui explique 78,31% de la variabilité des résultats. Cependant, les éléments traces métalliques (Cd, Pb, Cu), la matière organique et l'humidité résiduelle ont une contribution négative sur ce même axe. A la lumière de ces résultats, il apparaît que l'axe F1 définit un axe de pollution métallique très marqué dans le sens positif dont le pôle positif se place du côté des carbonates (CO_3^{2-}), de la conductivité électrique et du pH.

La projection des paramètres physico-chimiques et des éléments traces métalliques de part et d'autre de l'axe F1 montre une indépendance entre les sites de prélèvements. En effet, le site S₁ (Sédiment de la zone de déversement des déchets boueux de phosphates) est chargé en matière organique, en humidité résiduelle et en plomb ; le site S₂ (Sédiment de la zone de stockage des déchets de phosphate à Goumou-Kopé) est riche en cadmium, chrome et cuivre ; et enfin le site S₃ (Sédiment de la plage d'Agbodrafo) est caractérisé par un pH alcalin, des carbonates et une conductivité électrique élevée.

Distribution des éléments traces métalliques dans les différentes fractions du sédiment

Pour estimer la distribution des éléments traces métalliques dans les différentes fractions du sédiment des déchets de phosphates, des extractions séquentielles ont été réalisées. Cette méthode a permis la mise en solution des éléments traces métalliques en fonction des différentes fractions du sédiment notamment la fraction échangeable (F1), la fraction liée aux carbonates (F2), la fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse (F3), la fraction liée aux sulfures et à la matière organique (F4) et enfin les éléments traces métalliques résiduels (F5). Les taux ont été calculés en divisant les concentrations d'un élément dans les cinq fractions d'extractions par sa concentration totale. Les Tableaux 5 à 8 présentent les résultats de la distribution des éléments traces métalliques dans les différentes fractions des sédiments. (Avec **SF** : Somme des fractions, et **TM** : Teneur globale mesurée).

La spéciation du cadmium est caractérisée par une forte concentration au sein des fractions résiduelles quel que soit le site (28,38 à 65,95%). Cependant, pour les sites S_1 et S_2 , les fractions échangeables contiennent un pourcentage plus élevé de Cd (13,78 à 16,90%) que les fractions carbonatées (3,57 à 6,01%), réductibles (9,03 à 10,04%) et oxydables (4,52 à 11,35%). Au niveau du site S_3 , le pourcentage de cadmium est plus élevé dans la fraction oxydable (28,67%) environs le double de la fraction échangeable (Tableau 5). Le Tableau 6 présente la répartition du plomb dans les différentes fractions du sédiment des trois sites. Ces résultats montrent également que le plomb est principalement contenu dans les fractions résiduelles des trois sites (de 61,18 à 83,79%) suivis des teneurs des fractions échangeables (8,46 à 22,64%). Les contributions des fractions oxydables sont intermédiaires (4,49 à 7,72%), alors que celles des fractions carbonatées et réductibles sont respectivement de 1,86 à 6,06% et de 1,34 à 4,45%. La répartition du chrome au niveau des sites S_1 , S_2 et S_3 est caractérisée par un taux faible de 15,14% à 39,81% pour la fraction labile (F1) par rapport à la somme $F_2+F_3+F_4+F_5$; taux variant entre 60,18% à 84,85% (Tableau 7). Cependant, on peut noter que la présence du chrome dans les fractions échangeables (F1) n'est pas négligeable dans les sédiments des trois sites. Ainsi, la teneur en chrome potentiellement remobilisable dans le site S_1 (environs de 39,81%) est beaucoup plus importante que celles des sites S_2 et S_3 (15,14% et 17,78%). La tendance du cuivre dans les sédiments des trois sites, est aussi majoritairement contenue dans les quatre fractions non échangeables (autour de 98%). Le cuivre dans les fractions échangeables est quasiment inexistant (0,73 à 2,20%) dans les sédiments des trois sites (Tableau 9). Les concentrations retrouvées dans les fractions échangeables montrent un potentiel polluant très faible pour le cuivre.

Ces différents résultats indiquent qu'en majorité le cadmium, le plomb, le chrome et le cuivre sont liés à la fraction résiduelle du sédiment (fraction résiduelle F5) donc plus stable que dans les autres fractions (somme

$F_1+F_2+F_3+F_4$ particulièrement pour le cadmium et le plomb). En comparant dans le cas du cadmium la somme des fractions non résiduelles ($F_1+F_2+F_3+F_4$) des trois sites, on constate qu'il y a 5,72 $\mu\text{gCd/g}$ de sédiment du site S_1 potentiellement remobilisable soit 34,04% de la teneur globale; 9,52 $\mu\text{gCd/g}$ dans le site S_2 , soit 46,21% et pour le site S_3 , 9,84 $\mu\text{gCd/g}$ de sédiment soit plus de 73,57% de la teneur globale. Ce qui montre que le cadmium au niveau du site S_3 présente plus de risque de pollution comparé aux sites S_1 et S_2 . Par contre, le plomb est potentiellement remobilisable en considérant la somme des fractions non résiduelles ($F_1+F_2+F_3+F_4$) dans le site S_2 (3,94 $\mu\text{gPb/g}$) qu'au niveau des autres sites.

En termes de liaison entre les éléments traces métalliques et les différentes fractions du sédiment, les polluants sont souvent fortement adsorbés sur les phases réductibles, organiques ou stabilisés dans la fraction résiduelle. Ainsi, plusieurs paramètres influencent cette liaison. Par exemple, la composition du sédiment (argile, matière organique, carbonate...), la nature de la pollution, la source de pollution (activité anthropogénique ou naturelle), l'état d'oxydation du sédiment, le pH du milieu et la taille des grains interviennent dans les processus d'adsorption des éléments traces métalliques (Zoumis et al., 2000; Audrey et al., 2010).

Essai de la capacité de relargage du cadmium

Les résultats relatifs au pH et à la conductivité électrique des milieux aqueux utilisés pour le test de relargage ont montré que l'eau distillée et de surface présentent un pH proche de la neutralité (6,20 et 6,75). Cependant, le pH mesuré au niveau de l'eau de mer est alcalin (pH 8,06). Les conductivités électriques varient de 3,5 $\mu\text{S/cm}$ à 50200 $\mu\text{S/cm}$. La plus élevée étant observée au niveau de l'eau de mer où le taux de sels est de 42,69 g/L (Tableau 9). Les résultats du test de relargage ont permis de comparer les teneurs en cadmium relarguées des différentes fractions du sédiment du site S_1 (Tableau 10). Ainsi, on a pu estimer les pourcentages du

cadmium relargué par toutes les fractions et par rapport à la somme des fractions potentiellement labiles (F1+F2+F3+F4 soit 5,72 µgCd/g) pour chaque milieu de relargages (Fr étant la fraction totale libérée sous l'influence du milieu de relargage et en 72 h de test de relargage). Le taux de cadmium remobilisable par la fraction échangeable (F1) est plus importante que ceux des autres fractions (F2, F3, F4) quelque soit le milieu aqueux. La proportion de cette fraction échangeable est de 35,91% pour l'eau distillée, 49,30% pour l'eau de rivière et 40,14% pour l'eau de mer. La fraction F5 est restée pratiquement stable. En somme, la fraction totale relarguée (Fr) est plus importante dans l'eau de rivière que celles de l'eau distillée et de l'eau de mer, soit 38,8% des fractions potentiellement labiles (F1+F2+F3+F4). Compte tenu de toutes ces observations, le relargage des éléments traces métalliques serait dû aux caractéristiques des milieux utilisés pour essai. Ainsi, les quatre premières fractions (fraction échangeable, liée aux carbonates, liée à la phase réductible et à la phase oxydable) sont potentiellement les plus dangereuses dans une eau douce que dans l'eau de mer.

En effet, les variations des conditions du milieu modifient la distribution des éléments traces métalliques entre les phases constitutives du sédiment (Bril et al., 2001 ; Audrey et al., 2010). Ainsi, la mobilité des éléments traces métalliques est dirigée par un certain nombre de facteurs et de conditions du milieu (pH, potentiel redox, température, conductivité électrique...). La variation de pH (naturelle ou anthropique) semble être le facteur dont l'action sur la mobilité des métaux est la plus déterminante. L'abaissement du pH favorise la mobilité des éléments traces métalliques, notamment par la mise en solution de sels métalliques ou destruction de la phase de rétention. Inversement, l'augmentation du pH provoque l'immobilisation par formation de composés insolubles ou accroissement de la capacité d'échange canonique (Zoumis et al., 2000 ; Bril et al., 2001 ; Gleyaes et al., 2002). Les éléments traces métalliques échangeables, liés aux carbonates et adsorbés sont généralement ceux apportés par l'activité anthropique. Ils sont faiblement liés aux sédiments et peuvent s'équilibrer en phase aqueuse augmentant leur biodisponibilité (Bril et al., 2001; Laingetal., 2002).

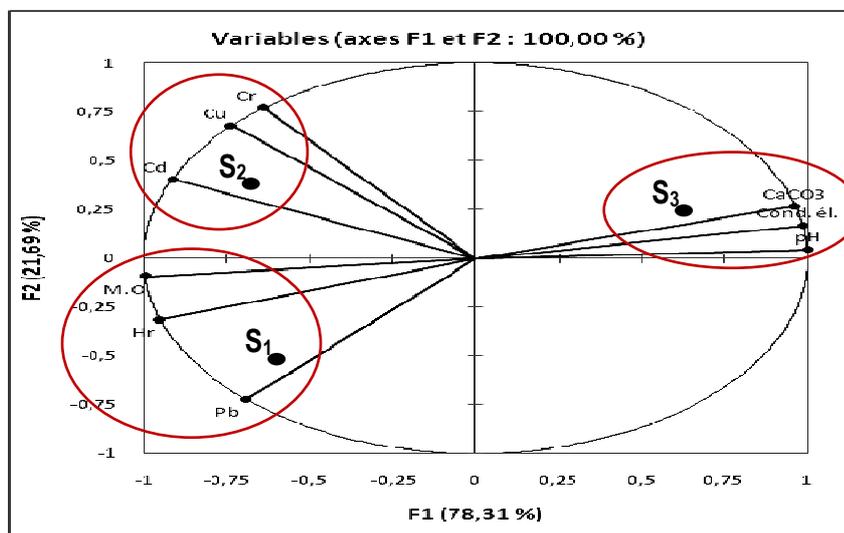


Figure 4 : Représentation dans le plan F1 x F2 des sites de prélèvement et des paramètres physico-chimiques.

Tableau 2 : Matériels de laboratoire utilisés.

Matériel	Types	Fonction
pH- mètre	WTW pH 330i	Mesure du pH
Conductimètre	WTW Cond. 330i	Mesure de la conductivité
Centrifugeuse	KSEROA Monaco, N° Série 230	centrifugation
Balance	Shimadzu BX32200D	Pesée
Tamis	Prolabo ; ISO3310-1	Tamissage
Bocaux	PTFE (Téflon)	Minéralisation
Capsules	Quartz	Prélèvement des échantillons séchage minéralisation
Mortier	Porcelaine	Réduction des mottes, Broyage des sédiments
Spectrophotomètre d'absorption atomique	Perkin-elmer, Model 2380, avec flamme air/acétylène	Mesure des absorbances
Etuve	Interlabs DP1-I	
Plaque chauffante	Gerprutte Sicherheit	Séchage, Minéralisation,
Bain de sable	Prolabo N°90430	Chauffage des échantillons
Four à moufle	Thermolyne 1400,	

F1 : Fraction échangeable ; *F2* : Fraction liée aux carbonates ; *F3* : Fraction liée aux oxydes de Fe-Mn ; *F4* : Fraction liée à la matière organique ; *F5* : Fraction résiduelle
Figure 3 : Schéma d'extraction séquentielle

Tableau 3 : Caractéristiques Physico-chimiques des sédiments.

Paramètres	S ₁	S ₂	S ₃
Humidité résiduelle (Hr en%)	62,12	52,69	3,95
pH	6,49	6,35	7,40
Conductivité électrique. (Cond. él. en $\mu\text{S}/\text{cm}$)	4920	4920	5010
Matière organique (MO en %)	25,32	26,87	8,38
Carbonates (CO_3^{2-} en %)	0,07	0,06	0,15
Cr ($\mu\text{g}/\text{g}$)	36,04	96,04	36,04
Cd ($\mu\text{g}/\text{g}$)	17,46	21,44	14,26
Pb ($\mu\text{g}/\text{g}$)	19,61	12,47	7,71
Cu ($\mu\text{g}/\text{g}$)	32,00	73,35	25,27

Tableau 4 : Matrice de corrélation des paramètres étudiés.

Variables	Cd	Cr	Cu	Pb	pH	Cond.él.	Hr	CO ₃ ²⁻	M.O.
Cd	1	0,896	0,946	0,339	-0,895	-0,833	0,740	-0,773	0,872
Cr		1	0,992	-0,114	-0,603	-0,500	0,363	-0,410	0,564
Cu			1	0,015	-0,701	-0,608	0,481	-0,524	0,666
Pb				1	-0,724	-0,803	0,884	-0,859	0,756
pH					1	0,992	-0,963	0,975	-0,999
Cond. él.						1	-0,989	0,995	-0,997
Hr							1	-0,999	0,974
CO ₃ ²⁻								1	-0,984
M.O.									1

Tableau 5 : Distribution du Cd dans les sédiments.

Fractions	S ₁		S ₂		S ₃	
	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%
F1	2,84	16,90	2,84	13,78	1,88	13,68
F2	0,60	3,57	1,24	6,01	0,92	6,69
F3	1,52	9,03	2,10	10,04	3,10	22,56
F4	0,76	4,52	2,34	11,35	3,94	28,67
F5	11,08	65,95	11,08	53,78	3,90	28,38
SF	16,80	-	20,60	-	13,74	-
TM	17,46	-	21,44	-	14,26	-

SF : Somme des fractions, *TM* : Teneur globale mesurée.

Tableau 6 : Distribution du Pb dans les sédiments.

Fractions	S ₁		S ₂		S ₃	
	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%
F1 :	1,64	8,46	2,08	17,84	1,68	22,64
F2 :	0,37	1,90	0,60	5,14	0,45	6,06
F3 :	0,26	1,34	0,36	3,08	0,33	4,45
F4 :	0,87	4,49	0,90	7,72	0,42	5,66
F5 :	16,23	83,79	7,71	66,12	4,54	61,18
SF	19,37	-	11,66	-	7,42	-
TM	19,61	-	12,47	-	7,71	-

SF : Somme des fractions, *TM* : Teneur globale mesurée.

Tableau 7 : Distribution du Cr dans les sédiments.

Fractions	S ₁		S ₂		S ₃	
	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%
F1	14,31	39,81	14,41	15,14	6,41	17,78
F2+F3+F4+F5	21,63	60,18	80,73	84,85	29,63	82,21
SF	35,94	-	95,14	-	36,04	-
TM	36,04	-	96,04	-	36,04	-

SF : Somme des fractions, *TM* : Teneur globale mesurée.

Tableau 8 : Distribution du Cu dans les sédiments.

Fractions	S ₁		S ₂		S ₃	
	µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%
F1	0,49	1,53	0,54	0,73	0,55	2,20
F2+F3+F4+F5	31,35	98,46	72,61	99,26	24,41	97,79
SF	31,84	-	73,15	-	24,96	-
TM	32,00	-	73,35	-	25,27	-

SF : Somme des fractions, *TM* : Teneur globale mesurée.

Tableau 9 : Paramètres chimiques des milieux aqueux utilisés pour le test de relargage.

Echantillon d'eau	pH	Conductivité électrique (en µS/cm)	Sels dissous (en g/L)
Eau Distillée	6,20	3,5	0,01
Eau de Surface	6,75	143,8	0,14
Eau de Mer	8,06	50200	42,69

Tableau 10 : Taux de cadmium des différentes fractions du sédiment du site S₁ relargué dans les phases aqueuses après 72 h de test de relargage.

Fractions	Sédiment Témoin (µg/g)	Eau distillée		Eau de rivière		Eau de mer	
		µg/g	%	µg/g	%	µg/g	%
F1	2,84	1,02	35,91	1,40	49,30	1,14	40,14
F2	0,60	0,17	28,33	0,07	11,67	0,02	3,33
F3	1,52	0,16	10,53	0,06	3,95	0,02	1,32
F4	0,76	0,03	3,95	0,09	11,84	0,02	2,63
F5	11,08	< 0,01	-	< 0,01	-	< 0,01	-
Fr	-	1,44	25,2*	2,22	38,8*	1,64	28,7*

F1 : Fraction échangeable ; *F2* : Fraction liée aux carbonates ; *F3* : Fraction liée aux oxydes de Fe-Mn ; *F4* : Fraction liée à la matière organique ; *F5* : Fraction résiduelle ; (*) *Fr* : Fraction totale.

Conclusion

Cette étude a permis de déterminer la distribution du Cd, Pb, Cr et du Cu dans les sédiments provenant de trois sites de rejets des déchets de phosphates (sédiment de la zone de déversement des déchets boueux de phosphates S₁, sédiment de la zone de stockage des déchets de phosphate à Goumou-Kopé S₂ et sédiment de la plage d'Agbodrafo S₃). La démarche adoptée a consisté à la caractérisation physico-chimique des sédiments (humidité, pH, conductivité électrique, matière organique et carbonates), suivie des extractions séquentielles des différentes fractions du sédiment par la méthode d'extraction séquentielle et enfin à l'essai de relargage du cadmium au niveau du sédiment du site S₁. Les résultats ont montré que le cadmium et le plomb de la fraction échangeable sont plus labiles et que la majorité des éléments traces métalliques contenus dans la fraction résiduelle ne sont pas extractibles. Les tendances observées dans cette étude montrent que chaque élément trace métallique a son propre comportement dans les différentes fractions. L'essai de relargage du cadmium dans les trois échantillons d'eau (eau distillée, de rivière et de mer) a permis d'expliquer sa spéciation et sa mobilité dans les différentes fractions du sédiment du site S₁.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abollino O, Aceto M, Sarzanini C, Mentasti E. 2000. The retention of metal species by different solid sorbents. Mechanisms for heavy metal speciation by sequential three-column uptake. *Anal. Chim. Acta*, **411**: 223-37.
- Afnor. 2004. Évaluation de la qualité des sols, Vol. 1 : Méthodes d'analyse chimique. Recueil de normes françaises. Paris-La Défense.
- Akcay H, Oguz A, Karapire C. 2003. Study of heavy metal pollution speciation in Buyak Menderes and Gediz river sediments. *Water Research*, **37**: 813-822.
- Audrey S, Blanc G, Schäfer J. 2005. The impact of sulphide oxidation on dissolved metal (Cd, Zn, Cu, Cr, Co, Ni, U) inputs into the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl. Geochem.*, **20**: 919-931.
- Audrey S, Grobois C, Bril H, Schäfer J, Kierczak J, Blanc G. 2010. Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France), *Applied Geochemistry*, **25**(1): 778-794.
- Bacon JR, Hewitt IJ, Cooper P. 2005. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland. *Science of The Total Environment*, **337**: 191-205.
- Baize D. 2002. Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In *Les Eléments Traces Métalliques dans les Sols : Approches Fonctionnelles et Spatiales*, Baize D, Tercé M (Eds). INRA : Paris ; 137-154.
- Blanchard C. 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants Inorganiques dans les sols pollués. Thèse de Doctorat, INSA Lyon, p 301.
- Bril H, Floc'h JP. 2001. Le devenir des métaux provenant des anciennes mines; l'exemple du massif central français. *Revue de l'Union Française des Géologues*, **130-131**: 233-241.
- Fahmy T, Aubry P. 2008. XLSTAT-Pro (version 7.0). Society Addinsoft, 20 Jay Street, Suite 1003, Brooklyn, NY, 11201, USA.
- Gleyaes C, Tellier S, Astruc M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, **21**(6-7): 451-467.
- Gnandi K, Rezaie BMH, EDORH P. 2009. The Geochemical Characterization of Mine Effluents from the Phosphorite

- Processing Plant of Kpémé (Southern Togo). *Mine Water Environ*, **28**(1): 65–73.
- Laing GD, Bogaert N, Tack FMG, Verloo MG, Hendrickx F. 2002. Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics. *The Science of the Total Environment*, **289**: 71-81.
- Marot F. 2004. Caractérisation et traitement des sédiments de dragage. Incorporation mechanism of uranium by apatite. *Chem. Geology*, **221**: 1-14.
- Mathieu C, François P. 2003. *Analyse Chimique des Sols : Méthodes Choisies*. Tec et Doc – Lavoisier ; 388 p.
- Melamed R, Cao X, Chen M, Ma LQ. 2003. Field assessment of lead immobilization in contaminated soil after phosphate application. *The Science of the Total Environment*, **305**: 117-127.
- Pagnanellia F, Esposito A, Toroa L, Vegliob F. 2003. Metal speciation and pH effect on Pb, Cu, Zn and Cd biosorption onto *Sphaerotilus natans*: Langmuir-type empirical model. *Water Research*, **37**: 627–633.
- Tchangbédji G, Djétéli G, Kili KA, Tchassanti OA. 2000. Extraction de quelques éléments métalliques dans les phosphates naturels (Apatites) par granulométrie et démagnétisation : Cas des Phosphates de Hahotoé (Togo). *J. Rech. Sci. Univ.*, **4**(1): 111-120.
- Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, Calmano W. 2000. Contamination in sediments: remobilisation and demobilisation. *The Science of the Total Environment*, **266**: 195-202.