

Fractionnement Géochimique Des Eléments Traces Métalliques (Etm) Dans Les Sédiments Du Delta De L'ouémé Au Bénin

***Rodrigue A.M.A. Adechina, Doctorant en Hydrologie et Gestion
Intégrée des Ressources en Eau***

Nelly C. Kelome, Enseignant-Chercheur

Waris Chouti, Enseignant-Chercheur

Jéchonias B. Hounkpe, Doctorant

Nambinina R. F. Randriana, Enseignant-Chercheur

Université d'Abomey-Calavi, Bénin,

Université d'Antananarivo, Madagascar

Doi: 10.19044/esj.2018.v14n9p358 [URL:http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n9p358](http://dx.doi.org/10.19044/esj.2018.v14n9p358)

Abstract

Due to the inherent damages of trace elements to living organisms, the amount of bio available metal is considered to be a quantity that conditions the becoming of aquatic ecosystems. The aim of this work is to evaluate the proportion of Pb, Cu and Cd that are biologically available in the superficial sediments of the Ouémé estuary as well as the influence of environmental factors on the becoming of these metals. Fractionation of the metals was performed according to the sequential extraction method and their measurement was done by inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS). Physicochemical parameters evaluated are: granulometry, pH, cation exchange capacity (CEC), organic carbon (Corg), iron, aluminum and calcium oxides (Fe_2O_3 , Al_2O_3 and CaO). Risk indices related to metal fractionation were evaluated followed by statistical processing in R 3.3.2. It appears that: 39.44% of the Cd are preferentially bound to the exchangeable fraction, 37.25% of the Pb are for the reducible fraction and 47.47% of the Cu for the oxidizable fraction. Risk levels are in the low to very high range. The richness of materials is revealed as a factor limiting the bioavailability of metals while CaO facilitates the bioavailability in high risk sites. Liquid and solid wastes from the Dantokpa market are the potential sources of metals.

Keywords: Ouémé estuary, sediments, ETM, fractionation

Résumé

En raison des dommages inhérents aux Eléments traces Métalliques (ETM) pour les organismes vivants, la quantité du métal biodisponible est considérée comme une grandeur qui conditionne le devenir des écosystèmes aquatiques. Le but du travail est d'évaluer la proportion du Pb, Cu et Cd biodisponible dans les sédiments superficiels de l'estuaire de l'Ouémé ainsi que l'influence des facteurs environnementaux sur le devenir de ces métaux. Le fractionnement des métaux a été réalisé suivant la méthode d'extraction séquentielle et leur dosage a été fait au spectromètre de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). Des paramètres physico-chimiques déterminés sont : la granulométrie, le pH, la Capacité d'échange cationique (CEC), le Carbone organique (Corg), les oxydes de fer, d'aluminium et de calcium (Fe_2O_3 , Al_2O_3 et CaO). Des indices de risque liés au fractionnement des métaux ont été évalués suivi du traitement statistique au logiciel R 3.3.2. Il ressort que : 39,44% du Cd sont préférentiellement liés à la fraction échangeable, 37,25% du Pb le sont pour la fraction réductible et 47,47% du Cu pour la fraction oxydable. Les niveaux de risque sont dans la fourchette de faible à très haut degré. La richesse en matières est révélée comme un facteur limitant la biodisponibilité des métaux tandis que le CaO facilite la dites biodisponibilité dans les sites à haut risque. Les déchets liquides et solides du marché de Dantokpa sont les potentielles sources de métaux.

Mots-clefs: Estuaire de l'Ouémé, sédiments, ETM, fractionnement

Introduction

Les activités anthropiques telles que l'agriculture, l'industrie minière, la fonderie,... sont de potentielles sources en Eléments Traces Métalliques (ETM) dans les cours d'eau (Othmani *et al.*, 2015 ; Alharbi et Sorogy, 2017). Parmi ces Eléments Traces Métalliques, le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel sont classés sur la liste des substances prioritaires de la Directive 2008/105/CE (Cadre sur l'Eau) et font l'objet de préoccupation environnementale majeure en raison de leur toxicité, leur propriété non biodégradable, leur mobilité et leur biodisponibilité (Olujimi *et al.*, 2015). Dans les organismes vivants, ces ETM peuvent entraîner des anomalies morphologiques, des troubles neurophysiologiques, affecter les activités enzymatiques et hormonales (Okoro *et al.*, 2012 ; Wang *et al.*, 2017). Ainsi, pour attirer l'attention des gouvernements et des chercheurs, Hann qualifia ces métaux de « bombe à retardement chimique » (Zheng *et al.*, 2015).

L'ensemble des travaux de recherche menés jusqu'à ce jour ont prouvé la vulnérabilité de l'estuaire de l'Ouémé vis-à-vis des ETM (Kaki *et al.*, 2011; Youssao *et al.*, 2011 ; Hounkpatin *et al.*, 2012). Les résidus des produits

agrochimiques utilisés pour la culture du coton, les eaux usées résidentielles, les déversements de produits pétroliers provenant du Nigéria... sont les probables sources des ETM (Assogba, 2014). Cependant, Zhou (2009) a fait remarquer que la concentration en métal total peut être élevée alors que la quantité de métal biodisponible est faible. En plus, Daldoul *et al.*, (2015) a renseigné que seules les espèces métalliques labiles (soluble, échangeables) sont disponibles et peuvent être plus toxiques. Certes, les sédiments de l'estuaire de l'Ouémé sont contaminés en ETM mais leur distribution géochimique n'est pas connue. La présente étude vise à évaluer les niveaux de risque potentiel de pollution en Pb, Cu et Cd des sédiments superficiels ainsi que le rôle des conditions physico-chimiques sur la libération de ces métaux dans l'eau. Elle renseigne si, pour de fortes teneurs totales en ETM, les ressources biologiques sont effectivement exposées.

Approche méthodologique

Milieu d'étude

L'estuaire de l'Ouémé est localisé dans la partie méridionale du Bénin, un des pays ouest-africains. Cet estuaire est intégré au bassin sédimentaire côtier du Bénin (Laibi, 2011) (Figure 1). Les formations géologiques sont constituées de dépôts quaternaires qui reposent sur une épaisse couche de grès, d'argiles, du calcaire... dont les âges remontent jusqu'au Cénomanien. La lithologie des dépôts quaternaires est composée d'argiles, de sables, de vases, de tourbe... Le climat est du type subéquatorial avec des températures moyennes de l'air d'environ 28,33°C à la grande saison sèche et 27,46 °C à la grande saison pluvieuse. Du point de vue hydrographique, le fleuve Ouémé est le principal cours d'eau de l'estuaire avec ses affluents que sont l'Okpara et le Zou. La moyenne mensuelle des débits de 1970 à 2010 montre un débit minimal de 5,49 m³/s en mars et un maximum de 621,42 m³/s en septembre. En hautes eaux (juillet, août, septembre, octobre) des débordements se font vers la rivière Sô et la salinité dans le cours d'eau est d'environ 0,1 % (Moniod, 1973). A l'étiage (décembre à mai), la salinité est proche de 2 % à l'embouchure de la Sô et ne dépasse pas 1 % pour l'Ouémé. C'est pendant cette dernière période, que se produit la remontée des eaux lagunaires dans le fleuve (Le Barbé *et al.*, 1993).

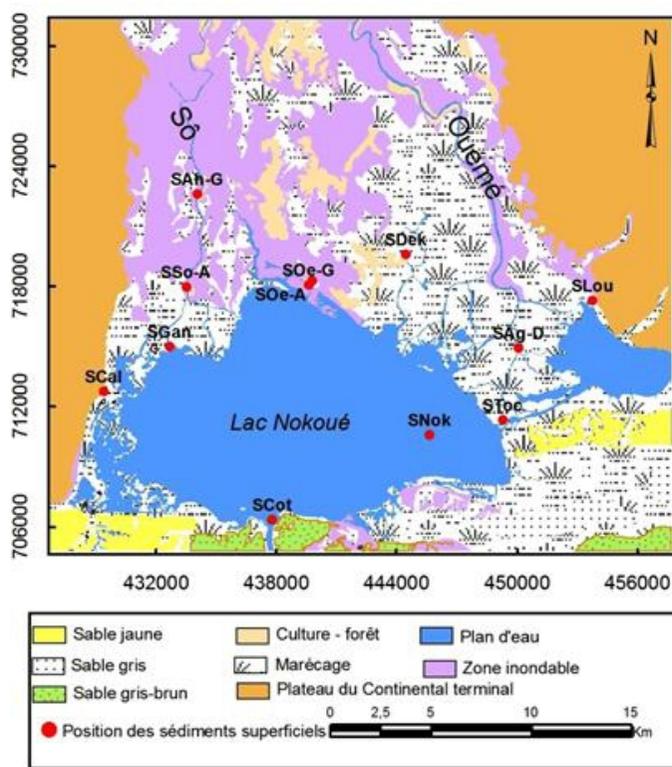


Figure 1. Carte montrant le delta de l’Ouémé et les points d’échantillonnage

Echantillonnage et méthodes analytiques

Une campagne de terrain a été organisée du 10 au 13 août 2015. A cet effet, douze échantillons de sédiments superficiels ont été prélevés au moyen d’une benne de Eckman dans douze points (Figure 1). Les sites d’échantillonnage sont : Toché (SToc), Nokoué (SNok), Louho (SLou), Aguégué-Donoukpa (SAg-D), Dékanmè (SDek), Ouédo-Aguékou (SOe-A), Ouédo-Gbadji (SOe-G), Ahomey-Glon (SAh-G), Ganvié (SGan), débarcadère Sô-Ava (SSo-A), embarcadère Calavi (SCal), débouché du chenal Cotonou (SCot). Les sédiments ont été ensuite emballés dans les sachets en plastique puis étiquetés. Tous les échantillons ont été ensuite acheminés au laboratoire le plus rapidement possible pour être conservés dans un réfrigérateur à 3-4 °C. Les paramètres physico-chimiques ont été évalués au Laboratoire de Chimie Minérale de l’Ecole Supérieure Polytechnique d’Antananarivo (Madagascar). Pour l’étude quantitative des classes dimensionnelles des particules, 200 g de sédiments secs ont été prélevés, lavés puis tamisés par une série de neuf tamis du module AFNOR NFX 11504. La détermination du pH est basée sur le mode opératoire classique. La méthode d’évaluation de la CEC est celle de trichlorure de cobaltihexammine spécifiée par ISO 23470 : 2007. Les pourcentages en Corg des sédiments ont été connus suivant les Lignes

directrices concernant les travaux analytiques en chimie DR-12-CSA-01 du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. La détermination de la teneur des éléments majeurs est basée sur la méthode volumétrique par titrage à l'EDTA. Le protocole de Tessier *et al.* (1979) modifié par Schultz *et al.* (1998) et Bouzidi *et al.* (2015) a été utilisé pour le fractionnement des métaux dans 1g de sédiment brut (Tableau.1). Le dosage a été fait à l'ICP-MS de l'Office des Mines Nationales et des Industries Stratégiques (OMNIS / Madagascar). Pour la précision et l'exactitude des mesures à l'ICP-MS, des matériaux de référence standard (Perkin Elmer 18 – 195 JB, N9300233) ont été utilisés, trois standards ont été réalisés et un essai témoin a été effectué en parallèle sur un échantillon de d'eau purifiée HNO₃ 5%. L'évaluation des risques environnementaux a été basée sur le Code d'Evaluation des Risque "Risk Assessment Code" (RAC) exprimé par :

$$RAC = \%H.sol. + \%Ech. + \%A.sol. \quad (1)$$

Avec % *H.sol.*, le pourcentage de la fraction hydrosoluble, % *Ech.*, le pourcentage de la fraction échangeable et % *A.sol.*, le pourcentage de la fraction acido-soluble (Perin *et al.*, 1985). Ce sont ces trois fractions qui contribuent à l'équilibre dans la phase aqueuse et sont donc rapidement biodisponibles.

Les coefficients de corrélation de Pearson ont été utilisés pour étudier les relations entre les paramètres environnementaux avec un niveau de confiance de 95% au logiciel R 3.3.2. Une analyse en composante principale (ACP) est utilisée pour identifier les principales sources d'émissions des polluants et les paramètres qui influencent la biodisponibilité des ETM.

Tableau 1. Protocole de fractionnement de ETM

Fractions extraites	Réactifs	Condition
Hydrosoluble	15 ml eau ultrapure	Agitation continue ; 20 °C ; 1h
Echangeable	8 ml MgCl ₂ (1M)	Agitation continue ; pH 7 ; 20 °C ; 1h
Oxydable	15 ml NaClO (5-6%)	Agitation intermittente ; pH 7,5 ; 96 °C ; 30 mn x 2
Acido-soluble	8 ml CH ₃ COONa (1M)/CH ₃ COOH	Agitation continue ; pH 5 ; 20 °C ; 5h
Réductible (Fe-Mn)	20 ml NH ₂ OH.HCl (0.5M) + CH ₃ COOH (25%)	Agitation intermittente ; 95 °C ; 5h
Résiduelle	40 %HF/60%HClO ₄ /38%HCl/65% HNO ₃	A sec

Résultats et discussion

Caractérisation physico-chimique des sédiments superficiels

Au nombre des faciès constituant les sédiments analysés, il est distingué les sables moyens à grossiers dans lesquels les teneurs en sable (2 - 0,065 mm) varient entre 86,33 % et 91, 1%. Ces sédiments caractérisent les échantillons prélevés à Ahomey-Gblon, à Sô-Ava. Les sables à fins à moyens

sont représentés par les sédiments des localités de Dékanmè, Ouédo-Gbadji et Ouédo-Aguékou dans lesquels les teneurs en sable varient de 92,47 à 96,8 %. Les sables moyen à fin faiblement argileux sont représentés par les sédiments prélevés dans le chenal de Cotonou , à l'embarcadère de Calavi et dans le chenal de Toché. Les proportions de sable sont comprises entre 80,93 et 90,2 %. Les sables fin argileux sont prélevés dans le lac Nokoué et à Aguégoué-Donoukpa et contiennent respectivement 79,53 % et 84,06% de sable. Par contre les sables argilo-silteux des secteurs de Ganvié et Louho en contiennent respectivement 59,53 % et 53,46 % de sable. Pour l'ensemble des douze sites, les pH sont quasiment neutres et varient très peu entre 5 à Louho et 6,5 à l'embouchure du chenal de Cotonou pour une moyenne de 5,50. Les CEC oscillent entre 65,25 méq/100g à Ouédo-Gbadji et 99,04 méq/100g dans les sédiments de Louho avec une moyenne de 84, 24 méq/100g. Le minimum du Corg (0,01%) a été obtenu dans les sédiments de Ouédo-Gbadji et le maximum (3,33 %) dans les sédiments de Ganvié avec une moyenne de 0,84%. Les moyennes des teneurs en Al_2O_3 et en Fe_2O_3 sont respectivement 8,14 % et 3,9 %. La plus faible teneur en Al_2O_3 est mesurée dans les sédiments de Ouédo-Gbadji (0,82 %) et la plus forte teneur (37 %) est obtenue à Sô-Ava. Le Fe_2O_3 est également plus concentré à Sô-Ava (12,42 %) mais sa teneur minimale est déterminée à Ahomey-Glon (0,9 %). Le CaO montre une variation peu significative entre 4,51 % (Ouédo Aguékou) et 7,81 % (à Ganvié) pour une moyenne de 6,08 % (Tableau 2). Une forte corrélation linéaire positive (coefficient de corrélation $r > 0.75$) est remarquée entre la CEC, la fraction inférieure à 63 μm et le Corg. Quant aux éléments majeurs analysés, seul les pourcentages en Al_2O_3 et le Fe_2O_3 indiquent une forte corrélation ($r = 0,93$). Le pH n'est corrélé à aucun de tous ces paramètres. La première établie entre le pourcentage de la fine, la CEC et le pourcentage du Corg concorde avec les résultats des travaux de Bouzidi *et al.* (2015) dans la région de Ain Oussera au Sud d'Alger. Cette liaison s'explique par la présence de substances humiques capables de former des complexes avec les minéraux argileux, ce qui favorise l'augmentation de la CEC et donc la rétention des métaux dans les sédiments. La seconde liaison établie entre Al_2O_3 et Fe_2O_3 témoigne d'un rapport entre Fe/Al constant. Selon Othmani *et al.* (2015), ce rapport dans les sédiments de l'ancien district minier de Touiref (NW Tunisie), suggère une dominance de la kaolinite et du chlorite et reflète les processus d'altération qui ont lieu en amont.

Tableau 2. Paramètres physico-chimiques et teneurs en ETM des sédiments

Sites	pH	% Fine	CEC	% Corg	% Fe_2O_3	% Al_2O_3	% CaO	Cu	Pb	Cd
SNok	5,3	17,9	94,1	0,96	3,4	2,96	6,77	21	19,1	1,35
SToc	5,1	10,1	89,6	0,83	2,97	1,89	6,77	15	32,5	3,9
SLou	5	45,7	99	1,26	4,5	12,1	5,25	11,1	4,9	0,001
SAG-D	5,5	12,8	93,6	0,95	2,97	2,37	5,51	16	8,6	2,2
Sdek	5,6	2,1	79,8	0,28	2,22	1,18	5,21	21,33	0,8	0

SOe-A	5,1	7	82,4	0,8	2,78	1,42	4,51	34,86	0,96	0,003
SOe-G	5,4	1,6	65,2	0,01	0,9	0,82	5	14,6	0,38	0
SAh-G	6	1,6	65,6	0,14	1,48	0,9	5,73	14,4	7,1	1,6
SGan	5,3	36,5	97,5	3,33	4,45	5,4	7,8	149	22,5	2,6
SSo-A	5,1	5,2	80	0,5	12,4	37	6,7	32,9	44,3	0,9
SCal	5,3	1,8	77,4	0,2	1,85	1,2	6,2	13,3	33,9	0,003
SCot	6,5	7,8	86,7	0,8	6,8	30,5	7,5	51,5	104	4,6

Fractionnement des ETM dans les sédiments

Les pourcentages de récupération d'extraction séquentielle expriment le rapport en pourcent entre la teneur totale du métal dans le sédiment brut et la teneur totale dans les six fractions. Ces pourcentages varient respectivement de 88,75 à 99,67 %; de 88,15 à 101,025 % et de 87,5 à 101 % pour le Cu, le Pb et le Cd. Les pourcentages substantiels de Cu sont enregistrés dans les fractions oxydables, réductibles et acido-solubles. Le Cu est représenté à des pourcentages variant de 27,81 % (SSo-A) à 63,14 % (SDeK) dans la fraction oxydable, de 6,63 % (SCal) à 28,91 % (SDeK) dans la fraction acido soluble et de 0,54 % (SAh-G) à 36,35 % (SSo-A) dans la fraction réductible. Excepté les sédiments de Louho, Ahomey-Gblon dans lesquels le Cd est fortement lié à la fraction réductible et Ganvié où il est plus concentré dans la fraction organique, le Cd admet une forte affinité pour la fraction échangeable dans l'ensemble des sites. Ses proportions oxillent de 5,71 % (SAh-G) à 64,28 % (SCal) dans la fraction échangeable, de 0,007 % (SCot) à 47,48 % (SAh-G) dans la fraction réductible, de 0,22 % (SAg-G) à 47,14 % (SNok) dans la fraction acido-soluble et de 0,04 % (SAg-D) à 39,73 % (SGan) dans la fraction organique. La répartition du Pb montre une similitude avec celle du Cd mais avec une affinité prononcée pour la fraction réductible. Sa répartition varie de 0,21 % (SLou) à 56,52 % (SCal) dans la fraction échangeable, de 24,54 % (SNok) à 68,25% (SLou) dans la fraction réductible et de 0,41 % (SLou) à 28,03 % (SGan) dans la fraction acido-soluble (Figure 2). En général, l'ordre décroissant de l'affinité de chacun des trois métaux vis-à-vis des six phases géochimiques est établi comme suit : Cu : oxydable (47,47 %) > acido-soluble (19,98 %) > réductible (15,97 %) > hydrosoluble (7,77 %) > résiduelle (5,98 %) > échangeable (5,41%). Cd : échangeable (39,44 %) > acido-soluble (24,59 %) > réductible (14,87 %) > résiduelle (13,66 %) > hydrosoluble (9,83 %) > oxydable (9,67%). Pb : réductible (37,25%) > échangeable (30,07 %) > acido-soluble (13,88 %) > résiduelle (9,31 %) > oxydable (8,64 %) > hydrosoluble (5,03 %).

L'affinité des métaux aux phases géochimiques montre que trois phases majeures concentrent le Pb et le Cd. Il s'agit des phases échangeables, réductibles et acido-solubles. Dans le cas du Cd, Chen *et al.* (2014) en Suining (Chine) puis Li *et al.* (2015) dans le parc olympique de Beijing (Chine) pensent que les propriétés chimiques plus actives des ions Cd les rendent

facilement échangeables que les autres. Selon Sundaray *et al.* (2011) dans le bassin estuarien de Mahanadi (Inde), la similitude du rayon ionique du Cd (0.97Å) et du Ca (0.99 Å) favorise la co-précipitation des carbonates Cd et son incorporation dans le réseau de calcite pour former des solutions solides de $Cd_{\alpha}Ca_{1-\alpha}CO_3$. Cowan *et al.* (1991) a déjà remarqué une diminution significative (jusqu'à 40% à pH 7,2) de l'adsorption du Cd par des oxydes amorphes Fe en présence de Ca. Par ailleurs, Okoro *et al.* (2012) ont rapporté que les métaux ont tendance à être plus biodisponibles à faible salinité. Bien que l'estuaire de l'Ouémé, soit sujet aux remontées périodiques de la marée (Le Barbé *et al.*, 1993), le taux de sel n'étant sans doute pas significatif pendant l'accumulation des sédiments a influencé la distribution du Cd et du Pb en facilitant leur liaison dans les biodisponibles. Quant à l'affinité du Pb à la fraction acido-soluble, Bouzidi *et al.* (2015) ont attesté la présence de césurite dans laquelle le Pb est bio accessible. L'affinité du Pb pour la fraction acido-soluble dans les sédiments de l'Ouémé peut s'expliquer par ce type de liaison, vu la forte corrélation reconnue entre les fractions biodisponibles du Pb et du Cd et le CaO. Néanmoins, El Azhari *et al.* (2016) a montré que la minéralogie des sédiments du fleuve Moulouya (Maroc) ne contrôlent pas entièrement la distribution de Pb. Helali *et al.* (2017) dans le fleuve de Mejerda (golfe de Tunis) ont insisté sur l'influence de la saisonnalité et de la sédimentation sur le fractionnement des métaux. Pour ces derniers, l'étroite liaison du Pb aux oxyhydroxydes et aux carbonates est limitée aux matières en suspension et la fraction échangeable est observée pendant la saison sèche. Zhao *et al.* (2012) ont plutôt rapporté que la formation du Pb réductible évoque l'influence des constantes de stabilité élevées des oxydes de Pb. Concernant la préférence du Cu pour la phase organique, cette dernière s'explique par l'affinité des substances humiques pour les métaux bivalents, lesquelles représentent la matière organique la plus active dans leur complexation. Cette liaison (M.O.-métaux) qui décroît du Cu^{2+} (5,0 à 21,3 %), Pb^{2+} (5,6 à 16,1 %) au Zn^{2+} (5,5 à 13,9 %) (Zhao *et al.*, 2012) justifie le pourcentage élevé du Cu oxydable (47,47 %) dans cette étude. Dans une approche d'étude de la spéciation des métaux par titrage acidimétrique dans l'estuaire de Scheldt (Pays-Bas), Petit *et al.* [2009] ont par contre suggéré que 70 % du cuivre présents dans la phase oxyhydroxyde ont co-précipité avec la gibbsite. Parallèlement, Alharbi *et al.* (2017) ont remarqué une association entre le Cu, l'Al et la fraction résiduelle dans les sédiments de Al-Khobar (Arabie Saoudite).

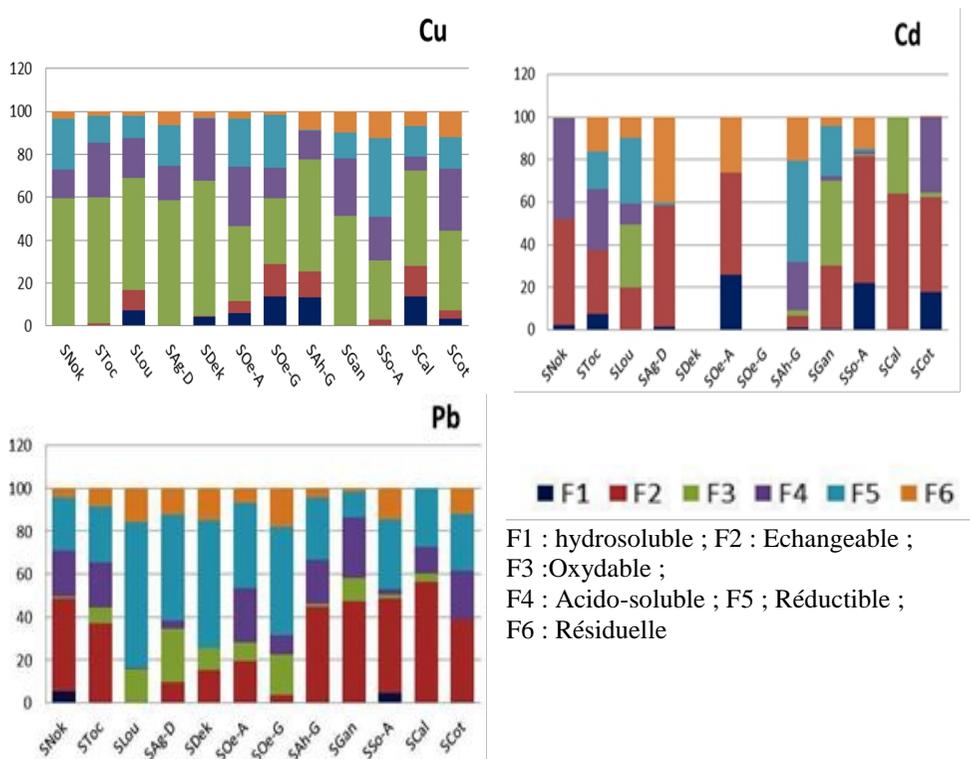


Figure 2. Tuyaux d’orgue de fractionnement des ETM dans les différentes phases géochimiques de l’estuaire de l’Ouémé

Evaluation des risques écologiques liés à la contamination

En considérant les teneurs limites fixées qui sont de 0,11 ppm (directive /76/464/CEE 2000) pour le cas le Cd, il est remarqué que les sédiments SNok, SToc, Ag-D, SAh-G, SGan, SSo-A et SCot sont pollués en Cd (Tableau 2). Concernant le Pb, les limites sont franchies dans les sédiments SNok, SToc, SGan, SSo-A, SCal et SCot en référence aux seuils à 19 ppm. Seuls les échantillons SOe-A, SGan et SCot dépassent les limites de 33 ppm pour le Cu. Du point de vue écologique, le "Risk Assessment Code" (RAC) du Cu des sites pollués révèle un niveau de risque écologique moyen à élevé. Les sites pollués en Pb ont un niveau de risque catastrophique (Figure 3). Malgré que les seuils n’aient pas été franchis dans certains sites, des niveaux de risques élevés en Pb sont enregistrés. C’est le cas de Louho, Dékanmè, Ouédo-Gbadji, Ahomey-Glon et Calavi pour le Cu. Ce même constat est valable sur les sites de Ouédo-Aguékon, Ahomey-Gblon pour le Pb puis Ouédo-Aguékon, Calavi pour le Cd. Le RAC des sites pollués en Cd montre un niveau de risque écologique moyen à catastrophique. Les observations faites sur les sites non pollués et à risques élevé concordent avec les travaux de Zhou (2009) qui ont signalé que la concentration en métal total peut être élevée alors que la quantité de métal biodisponible est faible.

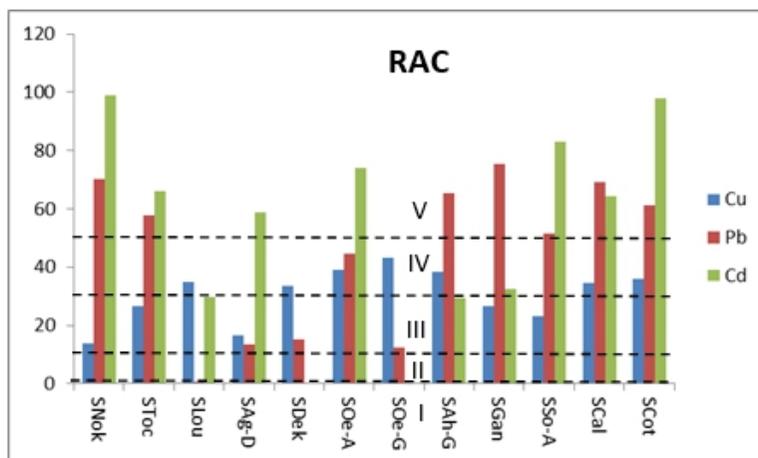


Figure 3. Variation du RAC dans les sédiments superficiels de l'estuaire de l'Ouémé. I : pas de risque ($RAC \leq 1\%$) ; II : risque faible ($1 < RAC \leq 10\%$) ; III : risque moyen ($11 < RAC \leq 30\%$) ; IV : risque élevé ($31 < RAC \leq 50\%$) ; V : risque catastrophique ($50\% < RAC$).

Evaluation des sources de contamination

Pour la détermination des sources de contamination et les facteurs qui influencent la biodisponibilité des ETM, les teneurs de la fraction biodisponible (métaux B) ainsi que les pourcentages en Corg, Fe_2O_3 et CaO des sédiments ont été soumis à une analyse en composante principale (Figure 4). La fraction biodisponible représente la somme des fractions hydrosoluble, échangeable et acido-soluble (Perin *et al.*, 1985 ; Zhao *et al.*, 2012). Les trois premières dimensions expriment respectivement 49,01 %, 17,49 % et 12,25 % de la variance totale. La première dimension est fortement corrélée aux fractions biodisponibles du Pb, du Cd et au CaO (coefficients de corrélation $r > 0.75$, $p.value < 0.007$). Elle traduit un apport anthropique important en Pb, en Cd et est dite anthropogène (El Azhari *et al.*, 2016). Cette dimension caractéristique des sites de l'embouchure du chenal de Cotonou, du Nokoué et de Toché montre que les sédiments de ces zones bénéficient d'un flux d'eau marine riche en Ca et des rejets provenant du marché de Dantokpa. L'origine des métaux des sédiments de Dékanmè, Ouédo-Gbadji, Ouédo-Aguékou qui s'oppose à cette source suggère un apport naturel important à travers le processus d'altération des roches.

Quant à la seconde dimension, elle définit une liaison forte avec le Corg ($r = 0.75$, $p.value < 0.006$) et est caractéristique des sédiments de Ganvié. Vu la forte liaison établie entre le Corg, le pourcentage de la fraction fine et la CEC, les paramètres texturaux ou des phénomènes naturels tels que la complexation des ETM avec la M.O., influencent l'accumulation des métaux dans ces sédiments. Cette dimension est qualifiée « d'argileuse » (El Azhari *et al.*, 2016). Les pourcentages en Fe_2O_3 , le Cd biodisponible et les métaux des sédiments de Sô-Ava s'oppose à cette dimension.

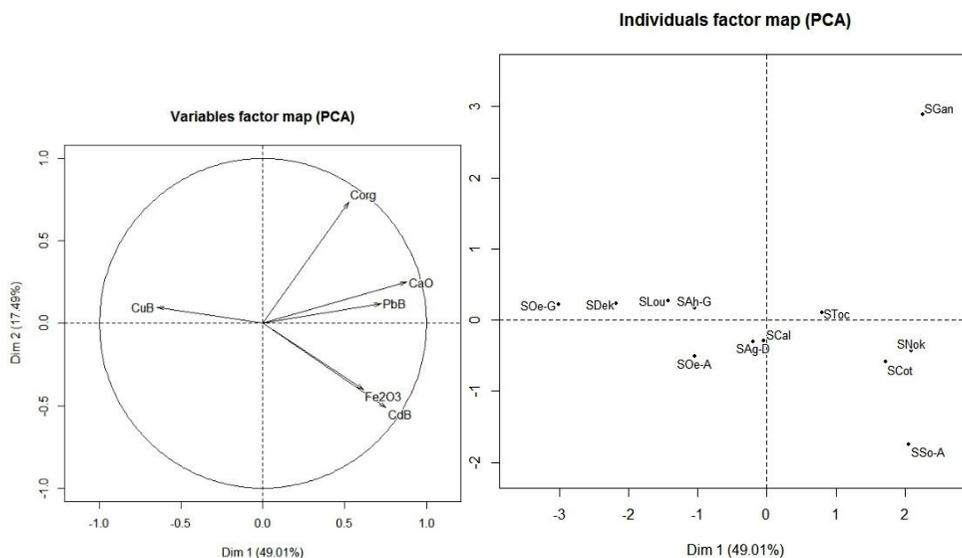


Figure 4. Diagramme factoriel des teneurs de la fraction bio disponible des métaux et des paramètres environnementaux

La troisième dimension est moyennement corrélée au Pb biodisponible ($r = 0,64$, p .value < 0.02). Elle est caractéristique des sites de Calavi, Ahomey-Gblon, Ouédo-Aguékon dont les sédiments ont sans doute bénéficié d’un apport anthropique modéré du Pb liés soit aux rejets domestiques, soit anciens déversements accidentels des produits pétroliers dans leurs débarcadères ou leur points de vente situés au voisinage de ces sites.

Conclusion

Des sédiments de l’estuaire de l’Ouémé confirment la vulnérabilité de cet écosystème à la pollution en Pb, Cd et Cu. Le Pb et le Cd sont préférentiellement liés aux fractions échangeables, acido-solubles et réductibles des sédiments. Par contre, le Cu admet plus d’affinité à la fraction oxydable. Les sites de Cotonou, Toché et Nokoué qui montrent un niveau de risque élevé reflètent un apport anthropique important. Les M.O. sont révélées comme un facteur limitant la biodisponibilité des métaux tandis que le CaO est révélé comme le paramètre qui facilite la biodisponibilité dans les sites à haut risque. La distribution géochimique des métaux surtout du Pb et du Cd s’est avérée plus dangereuse pour les ressources biologiques. Des stratégies contribuant à la réduction des déversements de liquides acides devront être envisagées surtout aux environs de Cotonou. Car, des conditions acides sont favorables à la libération de ces métaux. Bien que la disponibilité des fractions oxydables soit limitée, un retour aux conditions réductrices peut faciliter leur mise en solution. Ces dernières conditions devront être très préoccupantes

dans le secteur de Ganvié. Enfin, des techniques de dépollution des sédiments doivent être envisagées pour la gestion durable de l'estuaire de l'Ouémé.

Remerciements

Ce document s'inscrit dans le prolongement d'un programme de recherche appuyé par la Fondation Internationale pour la Sciences (IFS). A travers ce manuscrit, nous exprimons nos vifs remerciements à l'endroit du staff de ladite organisation.

References:

1. Alharbi, T., El-Sorogy, A. (2017). Assessment of metal contamination in coastal sediments of Al-Khobar, *Jour. Afric. Ear. Scie.*, 129: 458-468.
2. Assogba, D. C. (2014). La production de tomates, un risque de santé pour les paysans. <https://www.scidev.net/afrique-sub-saharienne>.
3. Bouzidi, A., Ararem, A., Imessaoudene, D., Yabrir, B. (2015). Sequential extraction of Cs and Sr from Ain Oussera soils around Es-Salam research reactor facility. *Jour. Environ. Sci.*, 36 : 163-172.
4. CEE, 1976 : Directive 76-464-CEE du 04/05/76 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses.
5. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Edition courante. (<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/-publications/echantillonnage.htm>).
6. Chen Z., Ai, Y., Fang, C., Wang, K., Li, W., Liu, S., Li, C., Xiao, J., Huang, Z. (2014). Distribution and phytoavailability of heavy metal chemical fractions in artificial soil on rock cut slopes alongside railways. *Jour. Hazar. Mat.*, 273: 165–173.
7. Cowan C. E, Zachara J. M., Resch C. T. (1991). Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline earth elements. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 437-446.
8. Daldoul, G., Souissi, R., Souissi, F., Jemmali, N., Chakroun, H. K. (2015). Assessment and mobility of heavy metals in carbonated soils contaminated by old mine tailings in North Tunisia. *Jour. Afric. Ear. Scie.*, 22p.
9. Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil, Journal officiel de l'Union européenne, 84-97.
10. El Azhari, A., Rhoujjati, A., EL Hachimi, M. L. (2016). Assessment of heavy metals and arsenic contamination in the sediments of the Moulouya River and the Hassan II Dam downstream of the

- abandoned mine Zeïda (High Moulouya, Morocco). *Jour. Afric. Ear. Sci.*, 24p.
11. Helali, M. A., Oueslati, W., Zaaoub, N., Added, A., Aleya, L. (2017). Chemical speciation of Fe, Mn, Pb, Zn, Cd, Cu, Co, Ni and Cr in the suspended particulate matter off the Mejerda River Delta (Gulf of Tunis, Tunisia). *Jour. Afric. Ear. Sci.*, 129: 458- 468.
 12. Hounkpatin, A. S., Edoth, P. A., Sèzonlin, M., Guédénon, P., Elégbédé, B., Boni, G., Dougnon, V., Montcho, S., Kéké, E., Boko, M. (2012). Pollution of aquatic ecosystems by heavy metals at Ganvié's lacustrine city (Benin). *Int. Resea. Jour. Biotech.* 3: 81-87.
 13. Kaki, C., Guedenon, P., Kelome, N., Edoth, P. and Adechina, R. (2011). Evaluation of heavy metals pollution of Nokoue lake. *Afric. Jour. Environ. Scie. Tech.*, 5: 255–261.
 14. Laïbi R. A. (2011). Evolution quaternaire et dynamique sédimentaire actuelle des cordons barrières de l'estuaire du Mono-Couffo dans le littoral du Bénin (Golfe de Guinée, Afrique de l'Ouest), Thèse de doctorat, UAC, Bénin/ ULCO, France, 307p.
 15. Le Barbé, L., Ale, G., Millet, B., Texier, H.Y., Borel, Y., Gualde, R. (1993). Les ressources en eaux superficielles de la république du Bénin. Éditions de l'ORSTOM, Institut Français de Recherche Scientifique pour le Développement en Coopération, collection monographies hydrologiques n° 11, Paris 1993, 453 p.
 16. Li, H., Shi, A., Zhang, X. (2015). Particle size distribution and characteristics of heavy metals in road-deposited sediments from Beijing Olympic Park ,” *Jour. Environ. Sci.*, 32: 228- 237.
 17. Moniod, F. (1973). Régime hydrologique de l'Ouémé (Dahomey). *Cah. O.R.S.T.O.M., sér. Hydrol.*, vol. X , n° 2, 13p.
 18. Okoro, H. K., Fatoki, O. S., Adekola, F. A., Ximba, B. J., Snyman, R. G., 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. *Open. Acces. Sci. Rep.*, 1(181): 1-9.
 19. Olujimi, O. O., Oputu, O., Fatoki, O., Opatoyinbo, O. E., Aroyewun, O. A., Baruani, J. (2015). Heavy Metals Speciation and Human Health Risk Assessment at an Illegal Gold Mining Site in Igun, Osun State, Nigeria. *Jour. Heal. Pollu.* 5: 19-32.
 20. Othmani, M.A., Souissi, F., Ferreira, da Silva, E., Coynel, A. (2015). Accumulation trends of metal contamination in sediments of the former Lead-Zinc mining district of Touiref (northwest Tunisia). *Jour. Afric. Ear. Sci.* 111: 231-243.
 21. Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanette, M. L., Orto, A. A. (1985). Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic sea – a new approach for

- environmental toxicity determination, In: T.D. Lekkas (Eds.), *Heavy Metal in the Environment* , no. 2, 454p.
22. Schultz, M. K., Burnett, W. C., Inn, K. G. W. (1998). Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *Jour. Environ. Radioact.* 40 (2): 155–174.
23. Sundaray, S. K., Nayak, B. B., Lin, S., Bhatta, B. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments—A case study: Mahanadi basin, India. *Jour. Hazar. Mat.*, 186 (2011): 1837–1846
24. Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7) 844–851.
25. Wang, J., Liu, G., Liu, H., Lam, P. K.S. (2017). Multivariate statistical evaluation of dissolved trace elements and a water quality assessment in the middle reaches of Huaihe River, Anhui, China. *Sci. Tot. Environ.* Article in press.
26. Youssao, A., Soclo, H. H., Bonou, C., Fayomi, B. (2011). Evaluation de la bioaccumulation du plomb dans les espèces animales marines et identification des sources de contamination métallique par une analyse multiélémentaire en métaux (Aluminum, Cadmium, Chromium, Copper, Lead) dans les eaux côtières du Bénin. *Int. Jour. Biol. Chem. Sci.* , 5 : 188-195.
27. Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., Shen, Z. (2012). Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods,” *Jour. Hazar. Mat.*, 241– 242: 164– 172.
28. Zheng, M., Feng, L., He, J., Chen, M., Zhang, J., Zhang, M., Wang, J. (2015). Delayed geochemical hazard: A tool for risk assessment of heavy metal polluted sites and case study, *Jour. Hazar. Mat.*, 287 :197–206.
29. Zhou, Y. (2009). Evaluation de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments,” Rapport d'étude. Agence de l'Eau Artois-Picardie et Université des Sciences et Technologies de Lille I, UMR Géosystèmes, 33 p.