

Extraction chimique des métaux lourds des argiles de la décharge finale d'Agoè-Nyivé au Togo

Bassaï Magnoudéwa Bodjona^{1,*}, Sanonka Tchegueni¹, Diyakadola Dihéénane Bafai¹, Mohamed El Meray², Mohamed Zamama³

(1) Laboratoire Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (GTVD), Faculté des Sciences, Université de Lomé, 01 B.P. 1515 Lomé-Togo

(2) Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Environnement (LPCME), Université Cadi Ayya, boulevard le prince Moulay Abdallah, B.P.2390-40000 Marrakech-Maroc

(3) Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences, Département de Chimie, BP : 2390-40001 Marrakech-Maroc

* Auteur correspondant : bodjonabenoit@yahoo.fr

RÉSUMÉ

Une couche d'argile suffisamment épaisse, continue et homogène sous un dépôt de déchets constitue une barrière empêchant la pollution de la nappe phréatique si les lixiviats sont bien drainés à sa surface puis correctement traités. Depuis l'exploitation de la décharge d'Agoè-Nyivé (Lomé), très peu d'études, ont été réalisées sur l'état de pollution notamment en métaux lourds de la couche de base de la décharge composée d'argile. L'objectif de ce travail est d'évaluer la teneur de certains métaux (Pb, Cd, Ni, Cu et Zn) dans les échantillons de couches de base de la décharge finale d'Agoè-Nyivé afin d'évaluer leur potentielle migration vers la nappe. L'analyse qualitative des échantillons d'argile à travers la diffraction des rayons X, montre l'existence de quartz, de carbonates et de kaolinite avec des proportions variables d'un échantillon à l'autre. Une analyse complémentaire notamment la spectroscopie infrarouge montre la présence d'une kaolinite avec des bandes observées dans la région de vibration des hydroxyles situées à 3698, 3652 et 3622 cm^{-1} . Les teneurs en métaux lourds analysées après extractions sélectives montrent que le plomb et le nickel ont une forte propension à se lier respectivement à la fraction réductible et résiduelle. Par contre, le cadmium a une répartition quasi-égale dans les quatre fractions alors que le zinc est plus présent dans la fraction échangeable et acido-soluble avec des pourcentages variant de 18,75 à 76,67 %. La forte présence des métaux lourds constatée dans les fractions de sol où ils peuvent être facilement mobilisables montre le risque de leur migration vers les profondeurs.

MOTS-CLÉS : argile, décharge, métaux lourds, contamination

ABSTRACT

A sufficiently thick layer of clay, continuous and homogeneous under a deposit of waste constitutes a barrier preventing pollution of the water table if the leachates are well drained on its surface and then properly treated. Since the exploitation of the landfill of Agoè-Nyivé (Lomé), very few studies have been carried out on the state of pollution, especially of heavy metals, of the base layer of the clay-filled landfill. The objective of this work, is to evaluate the content of heavy metals (Pb, Cd, Ni, Cu and Zn) in the base layer samples of the final discharge Agoè-Nyivé and evaluate their potential migration to the depths. The qualitative analysis of the clay samples through X-ray diffraction shows the existence of quartz, carbonate and kaolinite with varying proportions from one sample to another. Complementary analysis of the infrared spectroscopy shows spectra that reveal the presence of a kaolinite with bands observed in the vibrational region of the hydroxyls located at 3698, 3652 and 3622 cm^{-1} . The heavy metal contents in the clay samples show that lead and nickel have a strong propensity to bind respectively to the reducible and residual fraction. On the other hand, cadmium has an almost equal distribution in the four fractions while zinc is more present in the exchangeable and acid-soluble fraction with percentages ranging from 18.75 to 76.67 %. The strong presence of heavy metals found in soil fractions where they can be easily mobilized shows the risk of their migration to the depths.

KEYWORDS: clay, discharge, heavy metals, contamination

Extraction chimique des métaux lourds des argiles de la décharge finale d'Agoè-Nyivé au Togo

Bassaï Magnoudéwa Bodjona, Sanonka Tchegueni, Diyakadola Dihéénane Bafai, Mohamed El Meray, Mohamed Zamama

Introduction

La pollution des sols par les métaux lourds présente un risque important pour la santé en raison des pathologies variées que pourraient engendrer ces éléments, lorsqu'ils parviennent à contaminer les eaux de la nappe phréatique. Durant ces dernières décennies, les métaux lourds issus de décharges publiques, se sont révélés pour la plupart très dangereux pour la santé, aussi bien des êtres humains que celle des animaux (Wang et al., 2003). Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans les sols (Sirven 2006). Plusieurs procédés de traitement ont été essayés pour éliminer ces polluants. On peut citer l'utilisation des argiles comme support adsorbant et comme barrières imperméables au niveau des décharges (M'leyeh et al., 2002).

Les argiles sont constituées de particules de faible taille dont le diamètre n'excède pas 2 μm . Cela leur confère une forte réactivité physico-chimique qui est liée en grande partie à l'importance de leur surface de contact. D'autres parts, ces minéraux possèdent des propriétés spécifiques colloïdales. Plusieurs travaux montrent le rôle d'écran joué par les argiles car leur pourcentage dans le sol est déterminant dans le processus de rétention. En effet, dans une étude sur la perméabilité des sols à l'eau salée, Brighenti et Macini (1993) ont montré que la perméabilité augmente quand la teneur des argiles diminue.

Par ailleurs, la nature des cations aussi bien que la structure et la granulométrie des argiles contenues dans le sol sont déterminants dans le processus de rétention. Des interactions cation - cation ou cation - argiles peuvent survenir et font augmenter ou diminuer les propriétés de rétention. C'est le cas par exemple de la sépiolite enrichie par l'ion magnésium Mg^{2+} qui interagit avec une solution contenant des cations mixtes comme (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , et Cu^{2+}). La rétention des cations par la sépiolite peut atteindre jusqu'à 120 meq/100g d'argile en fonction de la granulométrie du minéral et de la nature de l'oxyde formé (Brigatti et al., 2000).

La décharge finale de déchets urbains d'Agoè Nyivé de la ville de Lomé, qui fait une superficie de 10 ha environ, était une ancienne carrière de sable et de gravier. La présence de la couche argileuse en profondeur a entraîné l'arrêt de l'exploitation de cette carrière. Ce site a été transformé, sans

aménagement, en décharge par la municipalité de Lomé en 2000 et a accueilli la quasi-totalité des déchets de la ville de Lomé et de ses environs jusqu'en 2017. Une campagne de prélèvement des déchets de la décharge en profondeur a permis de prélever les échantillons de la couche argileuse en dessous des déchets enfouis (limite déchets-sol). Cette couche d'argile étant en contact permanent avec les déchets enfouis, peut être contaminée particulièrement en métaux lourds. Les métaux lourds tels que le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), et le nickel (Ni) ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes (Belabed, 2017).

L'objectif de ce travail est d'évaluer la teneur des métaux lourds dans les échantillons d'argile tels que le plomb, le cadmium, le nickel, le cuivre et le zinc afin d'apprécier les risques de contamination et de pollution des sols en profondeur et éventuellement de la nappe phréatique. Il est question également d'évaluer le potentiel de migration de ces métaux lourds vers les profondeurs. Deux techniques d'analyse notamment la diffraction des rayons X (DR-X) et l'infra-rouge (IR) ont été utilisées pour caractériser les échantillons d'argile. Outre les teneurs totales des métaux lourds, l'extraction séquentielle a été effectuée afin d'évaluer le pourcentage de la partie mobilisable de ces métaux lourds.

I. Matériel et méthodes

I.1 Échantillonnage

Les prélèvements ont été faits pendant la saison des pluies. Seules les parties recouvertes de déchets et accessibles ont été prélevés. Les prélèvements sont faits à six endroits différents en fonction de l'âge des déchets enfouis à cette décharge. Les échantillons prélevés sont notés : A1, A2, A3, A4, A5 et A6. Les échantillons A1, A2, A5 et A6 sont respectivement prélevés en dessous des déchets âgés de 3 ans ; 2,5 ans ; 1,5 an et 1 an. Par contre A3 et A4 sont prélevés en dessous des déchets âgés de 2 ans. Ces prélèvements sont faits à l'aide d'un camion à forage muni des tuyaux en acier de 100 mm de diamètre environ. Les prélèvements de 5 kg environ de chaque endroit sont recueillis et mis dans des sachets scellés. Au laboratoire les échantillons sont séchés, broyés et tamisés. Les analyses physico-chimiques ont été réalisées sur des échantillons confinés sous forme de poudre bien homogène dont la granulométrie est inférieure à

2 µm de diamètre. Les échantillons d'argile A1, A2, A3, A4, A5 et A6 ont été prélevés à des profondeurs respectives de 5 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 et 6 m de la surface de la décharge. Les profondeurs ne sont pas homogènes parce que cette décharge n'a pas été préalablement aménagée avant d'accueillir les déchets.

1.2 Partie expérimentale

Le pH a été déterminé dans des suspensions préparées par mise de 10 g d'échantillon dans 25 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation à l'aide d'un agitateur magnétique, la suspension a été laissée au repos pendant 2 heures et le pH est ensuite mesuré avec un pH-mètre de type CRISON pH 25.

Pour avoir une estimation sur la concentration des sels solubles présents dans les échantillons, les mesures de conductivité électrique (CE) ont été effectuées. La méthode est basée sur l'extraction des sels d'un échantillon par agitation pendant 2 heures de la suspension sol sec/eau égal 1/5 (masse/volume du solvant). La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre WTW 330i après que la suspension ait été laissée au repos pendant 2 heures.

Les carbonates ont été déterminés selon la norme AFNOR X 31-103. Cette méthode consiste à solubiliser les carbonates (CaCO_3) par attaque des échantillons à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique concentré. Le volume de CO_2 dégagé est mesuré à l'aide du Calcimètre de Bernard.

La détermination de la teneur en matière organique a été réalisée en utilisant le protocole de perte au feu (Alouéimine, 2006). Une masse de 10 g d'échantillon a été mise dans un four électrique de marque Nabertherm contrôleur P 320 (MBI) puis chauffée pendant 4 heures à une température de 550°C.

La capacité d'échange cationique des sols a été déterminée par la méthode de Metson à l'acétate d'ammonium à pH = 7 (Mathieu et François, 2003).

Les métaux lourds totaux sont déterminés par ICP-AES après la minéralisation des échantillons à chaud avec l'eau régale (1/3 HNO_3 à 69 % pour 2/3 HCl à 36-38 %).

L'appareil utilisé pour la diffraction des rayons X est un diffractomètre de rayon X Philips de type X'Pert.

Les échantillons analysés par spectroscopie infrarouge (IR) ont été conditionnés sous forme de pastille obtenue en broyant environ 2 mg de produit dans 250 mg de KBr. L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker de type FERTEX 70.

La localisation des métaux lourds dans les échantillons a été évaluée à l'aide d'extractions séquentielles sélectives en suivant un protocole issu des travaux du Bureau Communautaire de

Référence (BCR). Ce protocole comporte quatre étapes, reposant sur les attaques successives des échantillons d'argile par des réactifs spécifiques à chaque fraction (Ure et al., 1993 ; Bodjona et al., 2017).

Étapes 1 : Fraction échangeable et acido-soluble

À 2 g de sol, placés dans un tube à centrifuger en Téflon, on ajoute 80 ml d'une solution d'acide acétique (CH_3COOH ; de marque PROLABO) à 0,1 mol.l⁻¹. L'ensemble est agité pendant 16 h à la température ambiante. À l'issue de l'agitation, l'extrait est séparé du résidu solide par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 20 minutes et conservé à 4°C. Le culot est lavé avec 20 ml d'eau distillée puis centrifugé et récupéré dans un tube.

Étape 2 : Fraction réductible (fraction libérable dans un contexte réducteur)

80 ml d'une solution d'hydrochlorure d'hydroxylamine ($\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$; de marque FLUKA) à 0,1 mol.l⁻¹ sont ajoutés au culot de la fraction précédente. Le tube a été agité pendant 16 h à la température ambiante. Le surnageant est isolé par centrifugation à 10 000 tr/min pendant 20 minutes et conservé à 4°C avant analyse par ICP-AES. Le culot a été lavé avec 20 ml d'eau distillée, centrifugé puis récupéré de nouveau dans un tube.

Étape 3 : Fraction oxydable (fraction libérable dans un contexte oxydant)

Le culot de la fraction précédente a été attaqué par 20 ml d'une solution à 8,8 mol.l⁻¹ de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 ; de marque Riedel-deHaen). Le pH a été ajusté à 2 avec l'acide nitrique (HNO_3). Le mélange est laissé à la température ambiante avec une agitation intermittente pendant une heure. La digestion est poursuivie à l'air ambiant pendant une heure au bain-marie à 90°C afin de réduire le volume à quelques millilitres. L'opération a été répétée 2 fois. Le culot a été traité ensuite par 100 ml d'une solution d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) ayant une concentration de 1 mol.l⁻¹. Le mélange a été agité pendant 16 h à la température ambiante puis séparé de la même façon que dans les étapes 1 et 2. Le culot est lavé avec 20 ml d'eau distillée, centrifugé et récupéré de nouveau.

Étape 4 : Fraction résiduelle

Le culot a été attaqué par l'eau régale. Nous avons suivi la même procédure effectuée dans la digestion totale pour récupérer la fraction résiduelle.

Les teneurs des métaux lourds ont été déterminées dans les quatre fractions par Spectrométrie d'émission atomique - Plasma couplé d'induction (ICP-AES).

1.3. Appareillage

Les DRX ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Philips XPERT MPD utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,542\text{\AA}$), avec un CGR goniométrique et un détecteur Intel CPS120. Les enregistrements ont été réalisés entre 5° et 60° en 2θ avec un pas de 0,02° (2θ) et un temps de comptage de 5 s par pas.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker de type FERTEX 70. La résolution est de 2 cm^{-1} avec un temps de mesure de 32 Scans. L'accumulation de référence est : 32 Scans- Sauvegarde de 4000 à 400 cm^{-1} avec un spectre en mode de transmittance. Le détecteur est DTGS (Détecteur à effet pyroélectrique) et comporte un monocristal (sulfure de triglycine deutériée) avec une séparatrice KBr et une vitesse de balayage de 10 kHz.

2. Résultats et discussions

2.1. Paramètres physico-chimiques

Le tableau 1 présente les paramètres physico-chimiques déterminés dans les échantillons d'argile de la décharge : pH, conductivité électrique (CE), carbone total (CT), matière organique (MO) et capacité d'échange cationique (CEC).

Les pH obtenus dans les échantillons d'argile varient entre 7 et 8,4 et présentent alors un caractère alcalin. Le pH alcalin des échantillons d'argile serait probablement dû à la présence de certains métaux alcalins ou alcalino-terreux présents sous forme d'oxydes (CaO , MgO ...) ou d'ions (bases échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) (García et al., 2004). Le pH alcalin augmente la capacité d'adsorption des oxydes et des hydroxydes de manganèse et du fer qui deviennent bons et forts adsorbants naturels ; cela favorise alors l'adsorption ou la co-précipitation des métaux présents dans le milieu (Bozkurt et al., 2000).

La salinité est une mesure de la concentration des minéraux dissous dans le sol. En effet plus une solution est conductrice, plus elle est riche en sels minéraux. La conductivité électrique (CE) des échantillons varie de 251 à 975 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les faibles valeurs de conductivité montrent un niveau de salinité très bas. Ce qui montre que les échantillons sont pauvres en sels minéraux.

Le test du calcaire total (CT) montre que ces argiles sont pauvres en carbonates (CaCO_3). Des teneurs nulles ont été trouvées dans les échantillons A1, A4, A5 et A6.

Les teneurs en matière organique (MO) dans les échantillons varient entre 6,8 et 9,3 % de matière sèche. Ces valeurs sont faibles comparées à celles des sols agricoles ou des décharges où la teneur en matière organique ou solide volatil présente dans un déchet peut atteindre 59 % (Ademe, 1999). Par

contre, la mesure de la capacité cationique (CEC) montre des valeurs assez élevées. Les valeurs de CEC des échantillons varient entre 9,78 et 15,58 méq/100 g. Les teneurs assez élevées de la CEC sont plus liées à la nature des échantillons, du pH qui tourne autour de 7 et 8 et plus ou moins de la matière organique ; puisque la CEC est liée au complexe argilo humique. La valeur de la CEC d'un sol est donc fonction des quantités d'argile et de la matière organique qu'il contient (Pansu et Gautheyrou, 2003). Elle est liée aussi au pH du sol, puisque plus le pH est élevé, plus la CEC s'accroît et plus la quantité de cations adsorbée augmente (Blanchard, 2000). La gamme de la CEC des argiles (entre 9 et 15 méq/100 g), nous indique que ces argiles sont probablement des kaolinites (Bardon, 1983). La capacité d'échange cationique d'une kaolinite se situe entre 5 et 15 méq/100 g (Samake, 2008).

2.2 Diffraction des Rayons X

Pour les diagrammes DRX des échantillons obtenus, des renseignements qualitatifs ont été relevés en se référant aux données disponibles dans la littérature.

Les diagrammes de DRX (figure 3) montrent que tous les échantillons contiennent essentiellement le quartz et la kaolinite comme phases minérales. On note la présence du quartz ($d = 4,22\text{ \AA}$, $d = 3,34\text{ \AA}$) comme impureté majeure dans les six échantillons. Le pic de faible intensité situé aux faibles valeurs de θ correspond à la réflexion 001 d'une kaolinite qui est un minéral à feuillets espacés de 7 \AA . Ceci est justifié en outre par la présence du pic de la réflexion d002 observé sur les DRX de tous les échantillons à $3,57\text{ \AA}$.

Nous avons relevé les distances d001 d002 des échantillons que nous avons représentés au tableau 2. Les données bibliographiques montrent que la distance d001 relevée sur les DRX de plusieurs variétés de kaolinites naturelles, ne dépasse guère $7,15 \pm 0,03\text{ \AA}$ (Cases et al., 1982), ce qui est en accord avec les valeurs observées pour les échantillons A1, A2 et A3 ($d001 = 7,18\text{ \AA}$). Pour les échantillons A4, A5 et A6, la valeur sensiblement élevée de la distance ($d001 = 7,29\text{ \AA}$) peut être expliquée par une légère ouverture des feuillets suite à une hydratation ou bien à une faible intercalation. Dans ce dernier cas, il serait peu probable qu'elle mette en jeu des cations hydratés étant donné la faible variation de cette distance interfoliaire qui atteint une valeur de $7,24\text{ \AA}$ dans le cas des gels de kaolinites mal cristallisées (Tchoubar et al., 1982).

Tableau 1. Teneurs des paramètres physico-chimiques des échantillons d'argiles

	pH	CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	CT (%)	MO (%)	CEC (méq/100 g)
A1	8,1	500	0	7,3	$11,88 \pm 1,21$
A2	7,0	975	0,540	6,5	$11,58 \pm 1,18$
A3	7,3	452	0,003	8,6	$11,58 \pm 1,18$
A4	8,0	688	0	9,3	$15,58 \pm 1,57$
A5	7,7	251	0	7,0	$9,78 \pm 1,01$
A6	8,4	596	0	6,8	$10,74 \pm 1,1$

Tableau 2. Distances d001 et d002 des échantillons d'argile

Échantillons	A1	A2	A3	A4	A5	A6
d001 (Å)	7,19	7,18	7,18	7,29	7,29	7,29
d002 (Å)	3,57	3,55	3,55	3,57	3,57	3,57

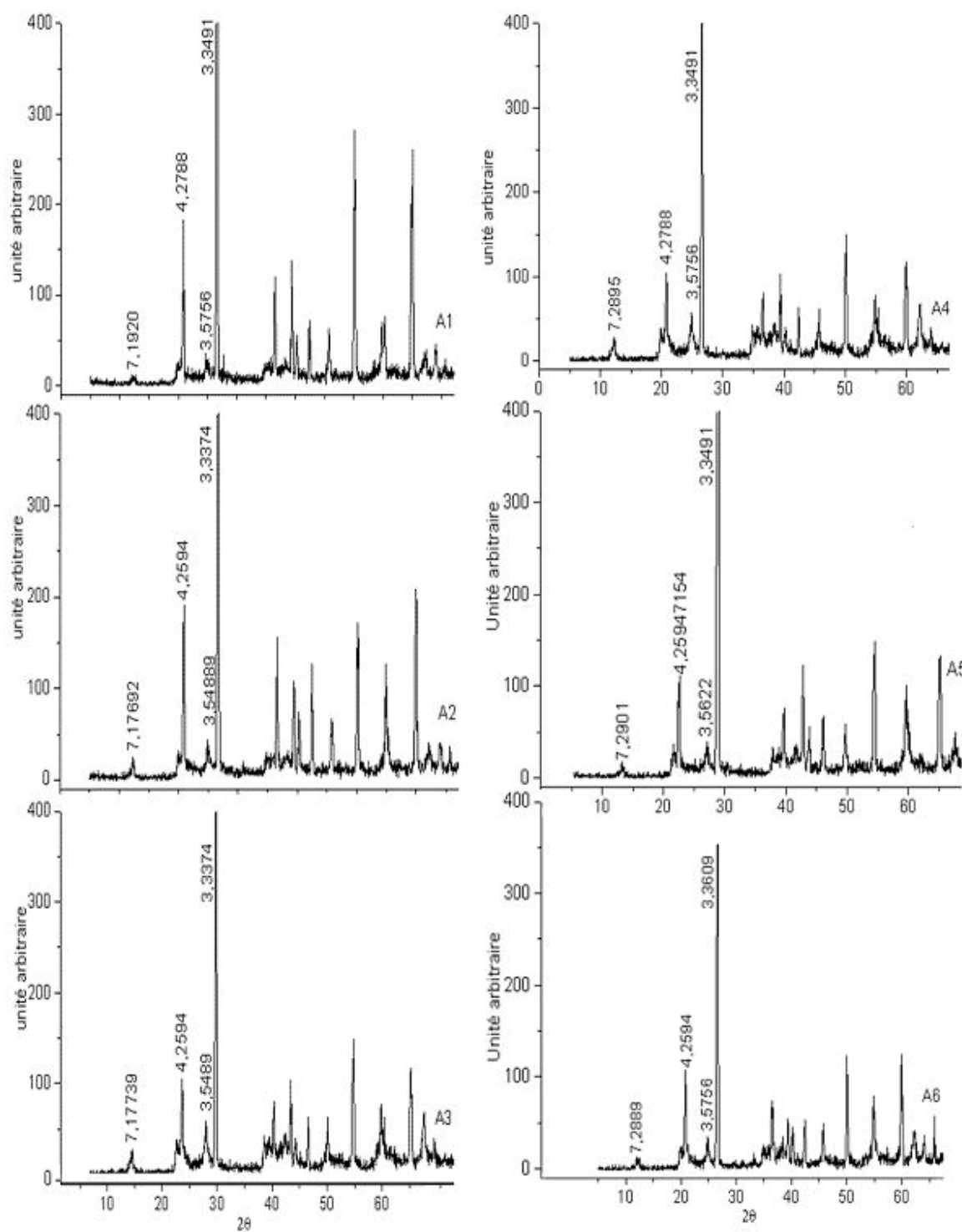


Figure I. Spectres des rayons X des échantillons d'argile

2.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique fréquemment utilisée pour l'analyse de la matière organique. Elle peut être utilisée comme outil d'analyse minéralogique. La figure 2 montre le spectre des échantillons d'argile à 25°C.

Les spectres IR révèlent la présence d'une kaolinite. Les bandes de vibration des hydroxyles sont situées à 3698, 3652 et 3622 cm^{-1} . Un petit épaulement qui apparaît de façon non systématique vers 3670 témoigne d'une bonne cristallinité du minéral argileux (figure 2) (Cases et al., 1982). Nous remarquons l'absence de la bande des carbonates qui est souvent située entre 1424 et 1433 cm^{-1} . Ceci nous permet de confirmer le test du calcaire total montrant des teneurs des carbonates presque inexistantes dans les échantillons d'argile (tableau 1).

La présence des bandes à 3423 et 1632 cm^{-1} dans la région d'absorption de l'eau nous a amené à faire des traitements thermiques respectivement à 350 et à 500°C des échantillons d'argile afin de mettre en évidence les bandes spécifiques des argiles.

Traitement thermique

Les figures 3 et 4 montrent les spectres des échantillons d'argile traités thermiquement au four électrique respectivement à 350 et 500°C.

L'analyse de ces spectres infrarouges, ne révèle pas d'effet marquant de température sur la position des bandes de spectres IR correspondant aux échantillons A3, A4, A5 et A6. Excepté les bandes caractéristiques de l'eau qui disparaissent, la position des

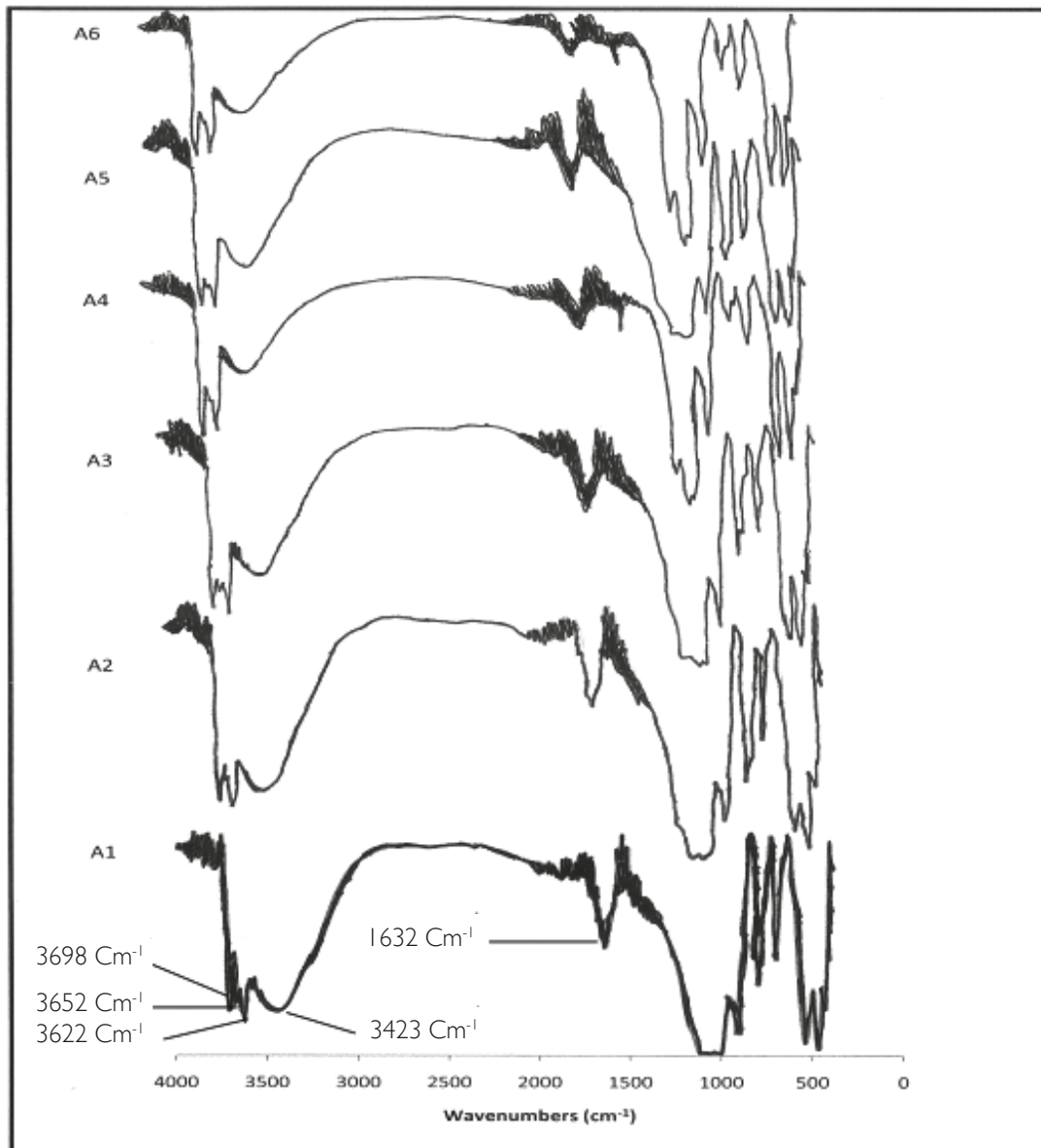


Figure 2. Spectres infrarouges des échantillons d'argile (Ai) de la décharge

autres bandes reste inchangée. En revanche, les spectres des échantillons A1 et A2 présentent des changements marquants à la fois dans la position et l'intensité de certaines bandes (figure 5). Ces changements sont marqués par la disparition complète des bandes caractéristiques des argiles A1 et A2, situées à 3698, 3652 et 3622 cm^{-1} sur le spectre de l'échantillon non chauffé (figure 2). La persistance des bandes caractéristiques de la couche tétraédrique des spectres de tous les échantillons d'argile ne subit pas de transformation notable. Ce qui laisse supposer la transformation du kaolin en métakaolin de A1 et A2. Les échantillons A1 et A2 (figure 5) se transforment en métakaolin et non les autres parce qu'on serait probablement en présence d'un contaminant qui joue le rôle de substance qui délamine les feuillets (individualisation) entraînant une sensibilité à l'effet thermique. Nous remarquons aussi que les bandes caractéristiques des déchets qui sont situées à 3423 et 1632 cm^{-1} pour un échantillon non traité thermiquement persistent mais leur position change d'un échantillon à l'autre. Pour les échantillons A3, A4, A5 et A6, la bande glisse de 5 à 6 cm^{-1} environ vers les basses fréquences alors que pour les échantillons A1 et A2, la même bande glisse de 10 cm^{-1} environ. Ceci est en accord avec un renforcement de liaison argile-déchet plus important dans A1 et A2 que dans les autres échantillons d'argiles (A3, A4, A5 et A6).

Ces bandes sont dues probablement à une matière contaminante dont les bandes caractéristiques sont à 3423 et 1632 cm^{-1} .

Afin de déterminer l'origine de la matière contaminante dont les bandes caractéristiques sont à 3423 et 1632 cm^{-1} au niveau des argiles, nous avons constitué des échantillons de déchet de la décharge (notés Di) se trouvant au-dessus de chaque point de prélèvement des argiles que nous avons soumis également à la spectroscopie infrarouge (IR). La figure 6 montre le spectre des échantillons de déchets à 25°C.

L'analyse par spectroscopie infrarouge (IR) des échantillons constitués (Di) de la décharge révèlent la présence d'une faible fraction argileuse présente avec les déchets. Les bandes observées à 3698, 3677 et 3621 cm^{-1} et entre 1100 et 500 cm^{-1} (figure 6) confirment hypothèse de contamination des échantillons d'argile. Seulement trois bandes relativement intenses caractérisent les déchets. Elles sont situées à 3423, 1632 et 1433 cm^{-1} . Cela nous permet de confirmer que les bandes à 3423 et 1632 cm^{-1} retrouvées dans les argiles est une matière contaminante qui provient des déchets.

2.4. Métaux lourd totaux

La pollution métallique des décharges est un problème à long terme, qui suscite beaucoup d'inquiétudes concernant leur relargage. À cet effet, nous avons ciblé la détermination de cinq (5) éléments qui sont le plomb, le cadmium, le nickel, le cuivre et le zinc. Le tableau suivant présente les teneurs des métaux lourds dans les échantillons d'argile et celles de la norme française AFNOR NF U 44-041 en mg/kg de matière sèche (MS).

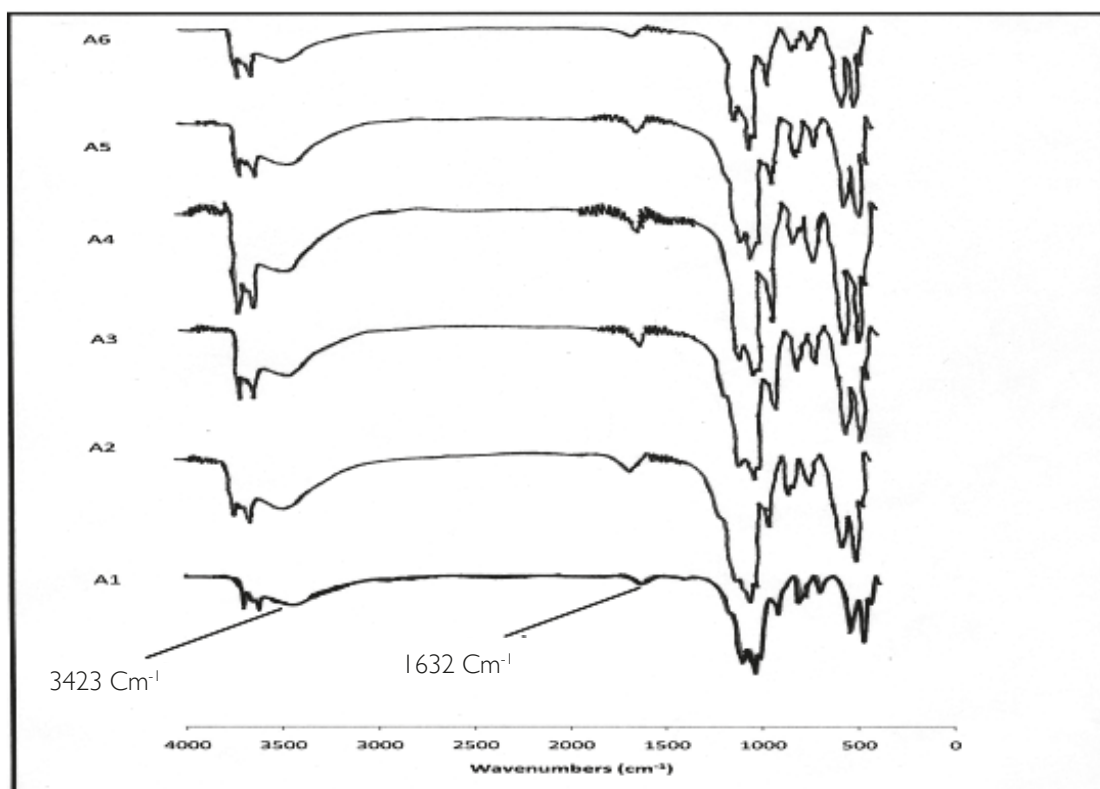


Figure 3. Traitement thermique des échantillons d'argile à 350°C

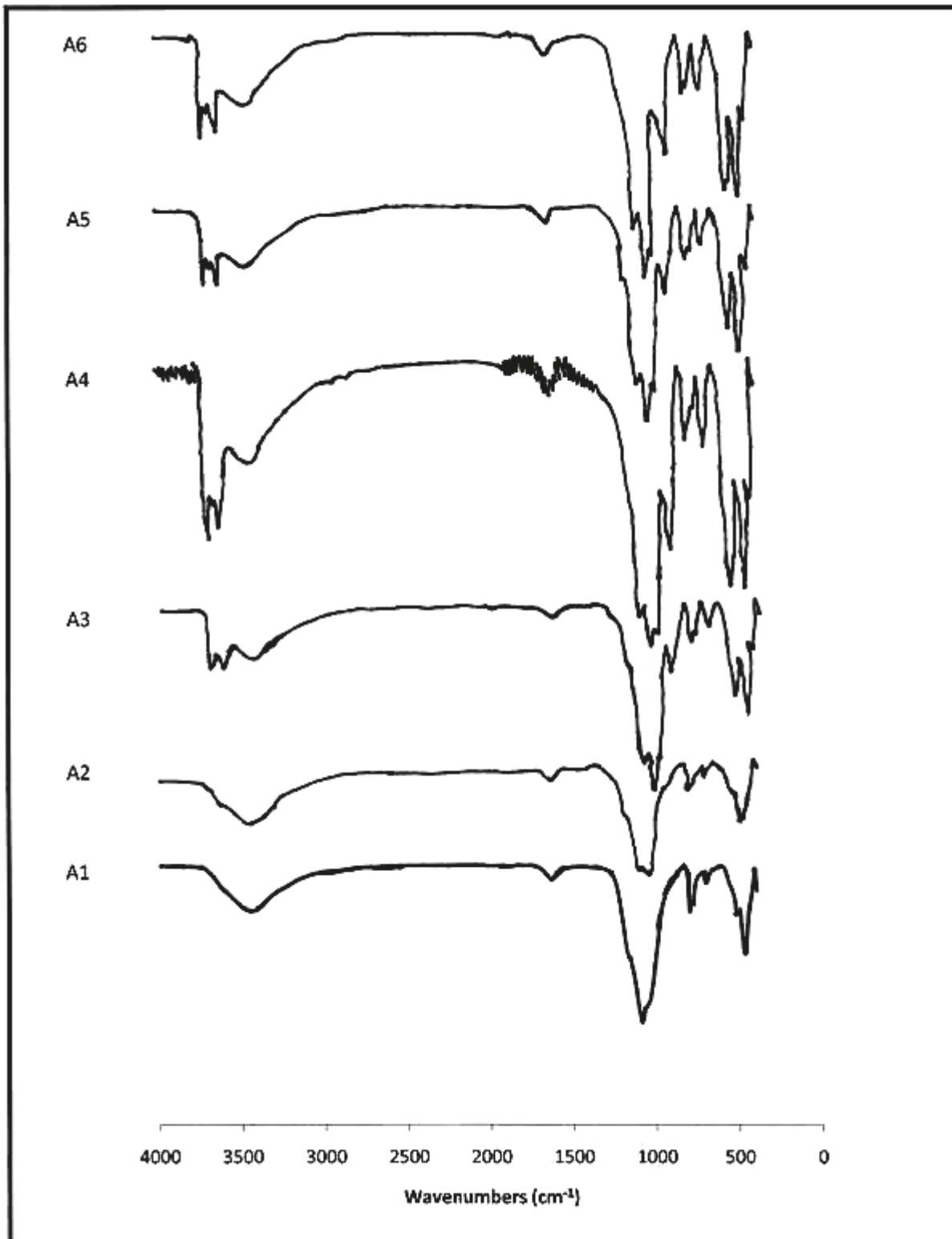


Figure 4. Traitement thermique des échantillons d'argile à 500°C

La présence des métaux lourds dans les argiles peut être naturelle (fonds géochimique) ou anthropique ; mais la source majeure de contamination est d'origine anthropique surtout dans le cas des décharges. Li et al., (2000) ont montré que les métaux lourds peuvent être absorbés et immobilisés par les minéraux argileux ou également être complexés par

la matière organique du sol en formant alors un complexe organométallique. Le plomb étant le plus répandu des éléments lourds naturels, sa teneur dans les échantillons d'argile est faible comparée surtout à celle du zinc. Ceci s'explique par le fait que les teneurs en Pb diminuent plus vers les profondeurs (de Abreu et al., 1998), car il est peu

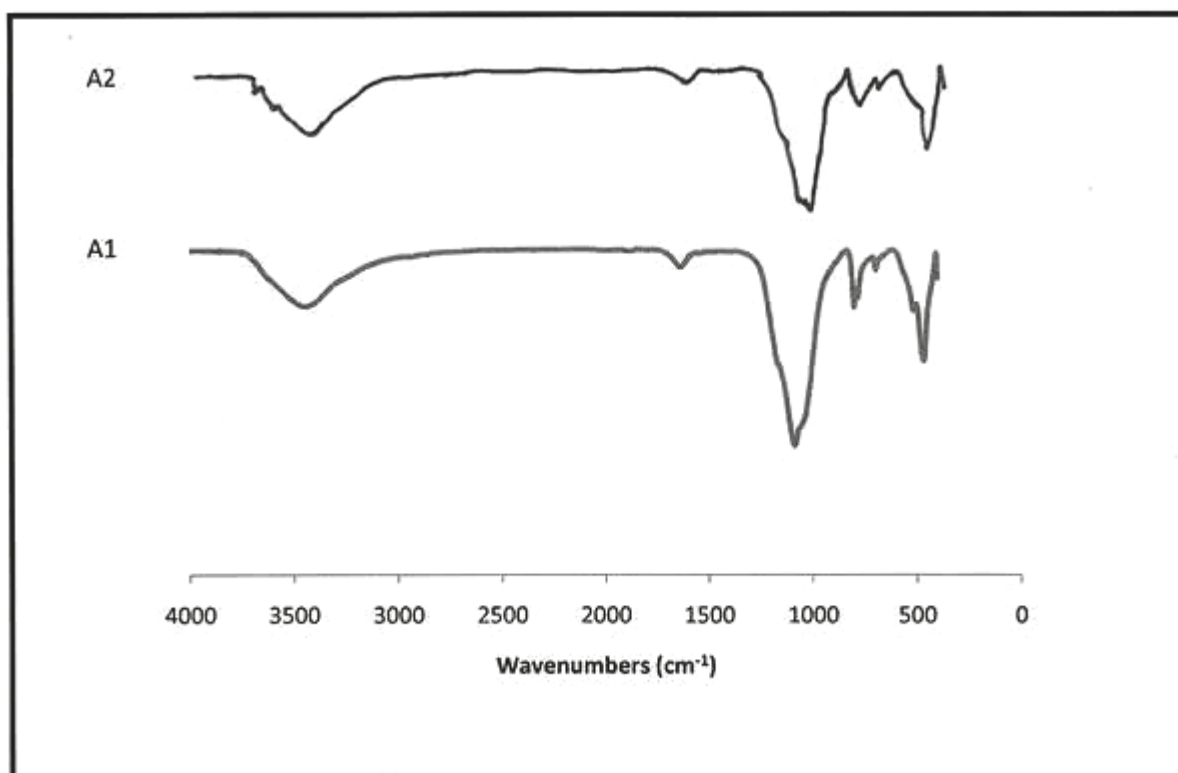


Figure 5. Spectres des échantillons A1 et A2 qui subissent des changements suite à un traité thermiquement thermique à 500°C

Tableau 3. Teneurs des métaux lourds dans les argiles et celles de la norme AFNOR NF U 44-041 en mg/kg de MS.

	Pb	Cd	Ni	Cu	Zn
A1	7,59	2,46	2,68	10,03	80,56
A2	18,47	2,66	4,50	7,78	21,49
A3	15,03	4,09	6,04	7,06	180,80
A4	21,00	0,13	5,43	13,05	74,05
A5	22,36	1,62	10,28	5,58	205,06
A6	2,32	0,77	2,34	20,44	103,95
Norme AFNOR NF U 44-041	100	2	50	100	300

mobile (Xian, 1989). Dans les six (6) échantillons d'argile, les teneurs du plomb, du nickel, du cuivre et du zinc sont inférieures à la norme française AFNOR NF U 44-041. Par contre pour le cadmium, à part les échantillons A4, A5 et A6, les autres ont des teneurs supérieures à la norme. Ceci peut être expliqué par le fait que, les argiles A1, A2 et A3 ont à leur surface des déchets enfouis plus tôt que ceux des autres échantillons et cela aurait permis une migration plus importante du cadmium ; le cadmium étant l'un des éléments métalliques les plus mobiles (Bodjona et al., 2012).

La détermination de la concentration totale d'un élément potentiellement toxique ne donne que peu d'informations sur sa toxicité réelle (Elass et al., 2003). En effet, la toxicité d'un élément est directement liée à la forme chimique sous laquelle il est présent et donc à sa spéciation.

2.5. Extraction séquentielle des métaux lourds

Les argiles jouent un rôle dans le piégeage des métaux lourds toxiques au niveau des décharges (Sbaa et al., 2001). L'extraction séquentielle permet cependant d'estimer la localisation des polluants et la mobilité possible des métaux lourds dans le sol (Elass et al., 2003).

La figure 7 montre la distribution des métaux lourds (Pb, Cd, Ni, Cu et Zn) dans les différentes fractions des échantillons d'argile de la décharge.

Le plomb est plus présent dans la fraction réductible (F2) dans les échantillons d'argile. Les teneurs varient entre 33,33 et 50 %. Le plomb est alors plus associé à la fraction

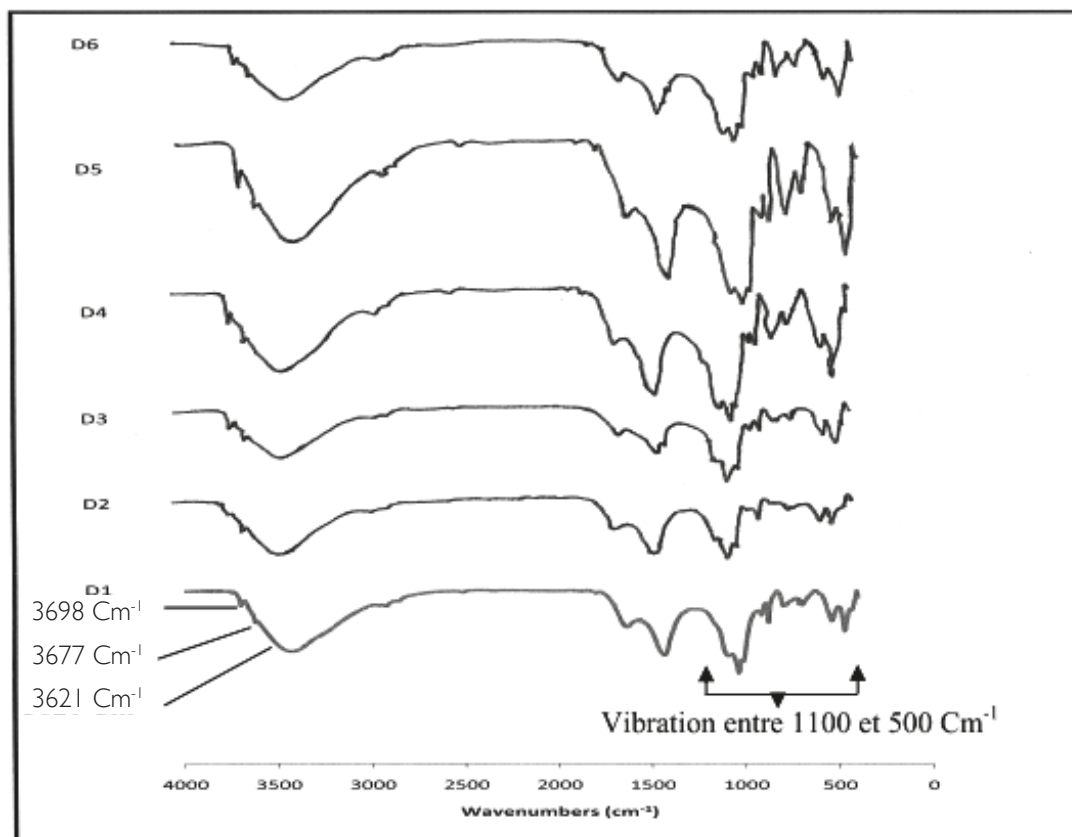


Figure 6. Spectres infrarouges des échantillons de déchets (Di) de la décharge

réductible (lié aux oxydes et hydroxydes) (Harrison et al., 1981 ; Maiz et al., 1997). Nous notons une faible proportion du plomb dans la fraction échangeable et acido-soluble (F1), entre 12,5 et 20 % et dans la fraction oxydable (F3), entre 12,5 et 20 %. Il est moyennement disponible dans la fraction résiduelle (F4) avec des teneurs qui varient entre 20 et 33,33 %. La portion mobile et peu mobilisable du plomb présentée par la fraction échangeable et liée aux carbonates et la fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse est alors estimée à 55,42 %.

Le cadmium a une répartition quasiment égale dans les quatre fractions dans tous les échantillons d'argile. La proportion mobilisable du cadmium dans les échantillons est de 50 % environ.

Les teneurs du nickel dans les échantillons varient entre 73,69 et 84,81 % dans la fraction résiduelle. Il a alors une forte propension à se lier à cette fraction (Perrono, 1999 ; Mester et al., 1998). Il est très peu représenté dans les fractions échangeable et acido-soluble (entre 2,16 et 5,26 %) et oxydable (entre 0,72 et 2,63 %). La proportion du nickel dans la fraction réductible varie entre 10,79 et 18,42 %. Sa forte proportion dans la fraction résiduelle entraîne une faible portion mobile et peu mobilisable de cet élément dans les échantillons ; car la fraction résiduelle renferme des métaux qui sont peu probables d'être relâchés dans les conditions environnementales normales (Elass et al., 2003). Cette portion mobile et peu mobilisable est estimée à 16,72 %.

Le cuivre est fortement associé à la fraction résiduelle dans les échantillons A1, A2 et A3 mais inexistant dans les fractions F1 et F3 des échantillons A1 et A3, et dans les fractions F2 et F3 de l'échantillon A2. Par contre il est en proportion presque égale dans les quatre fractions des échantillons A4, A5 et A6. La portion mobile est de 37,06 % environ.

La forme la plus courante et la plus mobile du zinc dans les sols est Zn^{2+} qui est facilement adsorbé sur les composants minéraux (argiles, hydroxydes de fer et d'aluminium) et organiques, ce qui conduit à une accumulation dans les horizons superficiels (Perrono, 1999).

De façon générale, le zinc s'accumule faiblement dans les sols de surface et migre en profondeur. Il est assez disponible dans la fraction échangeable et acido-soluble (Harrison et al., 1981). Nos résultats dans les argiles indiquent des teneurs du Zn allant de 18,75 à 76,67 % dans la fraction échangeable et acido-soluble. Ceci serait dû à son affinité vis-à-vis de cette fraction (Maiz et al., 1997). Il est en très faible proportion dans la fraction oxydable (entre 3,33 et 12,5 %). On note des teneurs moyennes dans les fractions réductible (10 à 36,66 %) et résiduelle (10 à 37,5 %). Nous pouvons dire que la portion mobile et peu mobilisable du zinc est élevée et est autour de 68,38 %.

Mais pour les cinq métaux lourds, à pH acide, la fraction liée à la matière organique (fraction oxydable) peut être remobilisée. La variation du pH semble alors être le facteur dont l'action

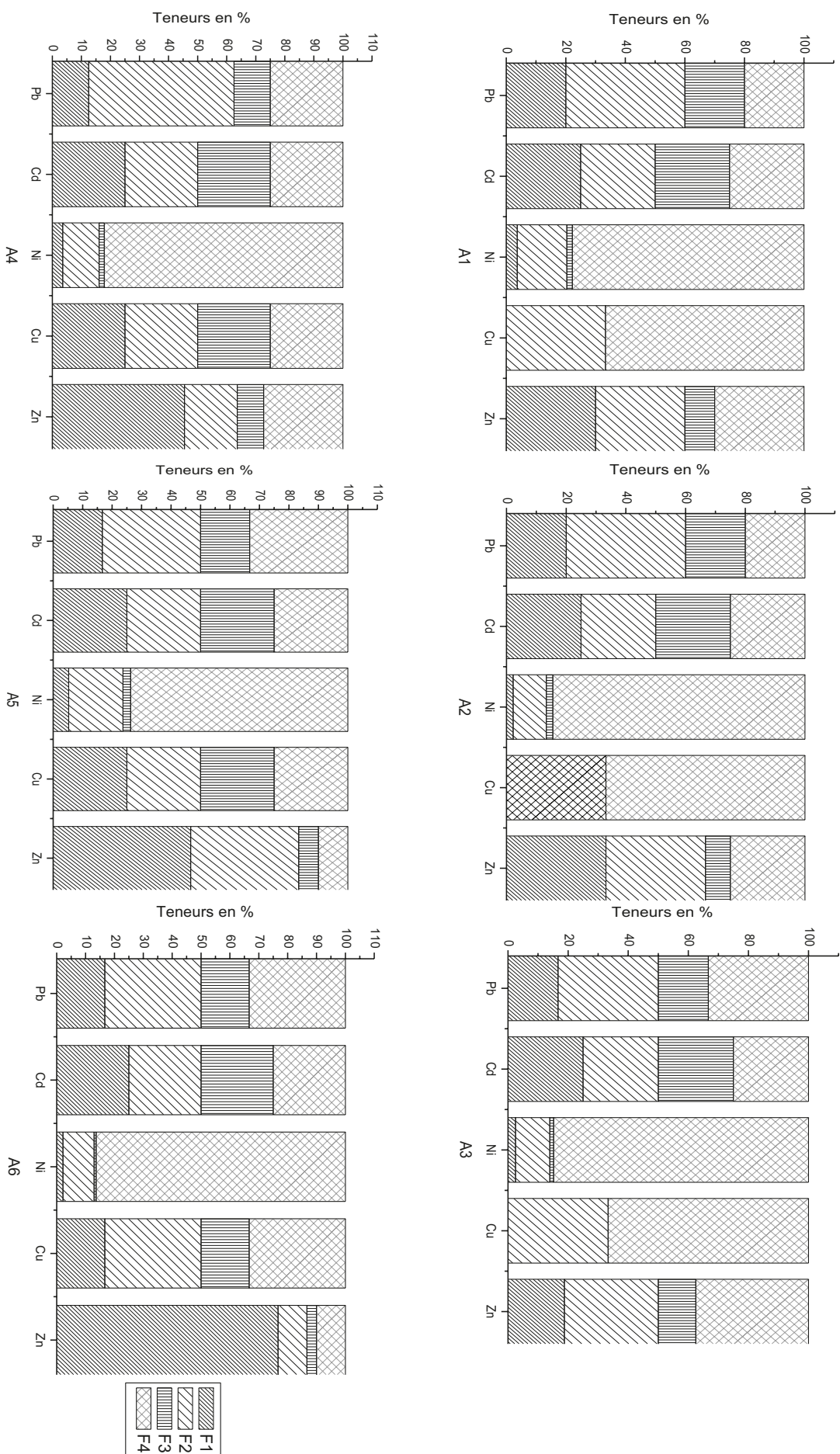


Figure 7. Distribution des métaux lourds (Pb, Cd, Ni, Cu et Zn) dans les différentes fractions des échantillons d'argile de la décharge

sur la mobilité des métaux est la plus déterminante (Ramade, 1993). Vue la proportion élevée de la portion mobile du zinc, du plomb et du cadmium respectivement 68,38 % ; 58,42 % ; 50 %, il y a un risque de pollution de la nappe phréatique au niveau de la décharge finale de Lomé.

Conclusion

Les échantillons d'argile de la décharge de déchets d'Agoè-Nyivé ont été soumis à différentes analyses et caractérisations afin d'estimer le potentiel danger que peut constituer leur présence dans la couche de base de ladite décharge. Les pH mesurés sont alcalins avec des conductivités électriques inférieures à 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le test de la présence des carbonates a montré qu'ils sont quasiment absents dans ces échantillons. La capacité d'échange cationique (CEC) n'est pas élevée et se situe entre de 9 et 15 $\text{méq}/100\text{g}$. Tous ces paramètres physico-chimiques peuvent fortement influencer le comportement des métaux lourds dans le sol à savoir leur rétention ou leur migration vers d'autre compartiment du sol.

La spectroscopie infrarouge des échantillons d'argile a révélé la présence d'une kaolinite avec des bandes de vibration des hydroxyles situées à 3698, 3652 et 3622 cm^{-1} . Le traitement thermique des échantillons d'argiles au four électrique à 350°C puis à 500°C, entraîne la disparition complète des bandes caractéristiques de l'argile situées à 3698, 3652 et 3622 cm^{-1} . La spectroscopie infrarouge a permis de déceler la présence d'une matière contaminante dans les argiles issues probablement des déchets situés au-dessus dont les bandes caractéristiques sont à 3423 et 1632 cm^{-1} . Cette matière étrangère dans les échantillons d'argile, indexée comme provenant des déchets, indique un début de pollution de la décharge finale vers les profondeurs. L'analyse des échantillons par ICP-AES a permis de déterminer les teneurs de cinq (5) métaux lourds (Pb, Cd, Ni, Cu et Zn). Comparées à la norme française AFNOR NF U 44-041, les teneurs de ces métaux lourds totaux sont faibles sauf celles du cadmium dans les échantillons A1, A2 et A3 qui sont supérieures à la norme. L'extraction chimique des métaux dans les échantillons montre que, la portion mobile et peu mobilisable est de 55,42 % pour le plomb, 50 % pour le cadmium, 16,72 % pour le nickel, 37,06 % pour le cuivre et 68,38 % pour le zinc. Cela permet de classer la mobilité des cinq métaux lourds dans les échantillons d'argile selon l'ordre suivant : $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Ni}$.

Références bibliographiques

- Ademe (1999). Les installations de stockage de déchets ménagers et assimilés : techniques et recommandations. Ademe Editions, Paris, 106 p.
- Aloueimine S.O. (2006). Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, 195 p.
- Bardon C. (1983). Recommandations pour la détermination expérimentale de la capacité d'échange de cations des milieux argileux. *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 38(5), p. 621-626. <https://doi.org/10.2516/ogst:1983037>
- Blanchard C. (2000). Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, France, 301 p.
- Belabed S. (2017). Contribution à l'étude de la pollution métallique du sol et de la végétation au niveau des décharges publiques non contrôlées à Mostaganem. Thèse de Doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algérie, 173 p.
- Bodjona B.M., Ramesh B.B., Tchegueni S. (2017). Evaluation of heavy metals in the soils of Karaikudi Town in India. *J. Environ. Chem. Ecotoxicol.*, 9(2), p. 8-19. <https://doi.org/10.5897/JECE2017.0404>
- Bodjona B.M., Kili A.K., Tchegueni S., Kennou B., Tchangbedji G., EL Meray M. (2012). Évaluation de la quantité des métaux lourds dans la décharge d'Agoè (Lomé-Togo) : cas du plomb, cadmium, cuivre, nickel et zinc. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 6(3), p. 1368-1380. <https://doi.org/10.4314/ijbcs.v6i3.38>
- Bozkurt S., Moreno L., Neretnieks I. (2000). Long-term processes in waste deposits. *Science of the Total Environment*, 250(1-3), p. 101-121. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00370-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00370-3)
- Brigatti F., Lugli C., Poppi L. (2000). Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Applied Clay Science*, 16(1-2), p. 45-57. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00046-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00046-0)
- Brighenti G., Macini P. (1993). Perméabilité des couches argileuses aux effluents polluants. *Géologie et confinement des déchets toxiques*, Geoconfine 93, Arnould, Barrès et Côme (eds), Balkema, Rotterdam.
- Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F. (1982). Étude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées. *Bulletin de minéralogie*, 105(5), p. 439-457.
- de Abreu C.A., de Abreu M.F., Andrade J.C. (1998). Distribution of lead in the soil profil evaluated by DTPA and Mehlich-3 solution. *Bragantia* 57(1), p. 185-882. <https://doi.org/10.1590/s0006-87051998000100021>
- El Ass K., Laachach A., Azzi M. (2003). Étude de la biodisponibilité des métaux lourds dans les sols agricoles irrigués par des eaux polluées. *Revue francophone d'écologie industrielle*, 32, p. 31-36. <https://doi.org/10.4267/dechets-sciences-techniques.2501>
- Harrison R.M., Laxen D.P.H., Wilson S.J. (1981). Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. *Environmental Science & Technology*, 15(11), p. 1378-1383. <https://doi.org/10.1021/es00093a013>
- Li L.Y., Li R.S. (2000). The role of clay minerals and effect of H^+ ions on removal of heavy metal (Pb^{2+}) from contaminated soil. *Revue canadienne de géotechnique*, 37(2), p. 296-307. <https://doi.org/10.1139/t99-106>

- M'leyeh A., Srasra E., Cheref A. (2002). Adsorption of heavy metals by natural clays of Borj Chekir, SW of Tunis. Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, Tunis (EPCOWM'2002), p. 533-546.
- Maiz I., Esnaola M.V., Millan E. (1997). Evaluation of heavy metal availability in contaminated soils by a short sequential extraction procedures. Science of the Total Environment, 206(2-3), p. 107-115. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(97\)80002-2](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(97)80002-2)
- Mathieu C., Pietain F. (2003). Analyse chimique des sols - Méthodes choisies, Éditions Tec&Doc, Lavoisier, 387 p.
- Mester Z., Cremisini C., Ghiara E., Morabito R. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. Analytica Chimica Acta, 359(1-2), p. 133-142. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(97\)00687-9](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(97)00687-9)
- Pansu M., Gautheyrou J., Aventurier A., Feller C., Bottner P. (2003). L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale. Paris, Ed. Springer-Verlag France, 993 p.
- Perron P. (1999). Les micro-polluants métalliques et les sols amendés par des boues résiduelles urbaines. Mém. DUESS., université de Picardie, Amiens, France.
- Ramade F. (1993). Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. Edisciences, 822 p.
- Samake D. (2008). Traitement des eaux usées de tannerie à l'aide de matériaux à base d'argile. Thèse de Doctorat à l'université Joseph Fourier de Grenoble et de l'université de Bamako, 167 p.
- Sbaa M., Chergui H., Melhaoui M., Bouali A. (2001). Tests d'adsorption des métaux lourds (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sur des substrats organiques et minéraux de la ville d'Oujda. Actes inst. Agron. Vet. (Maroc), 21 (3), p. 109-119. https://www.agrimaroc.org/index.php/Actes_IAPH2/article/view/148/127
- Sirven J.B. (2006). Détection de métaux lourds dans les sols par Spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, 252 p.
- Tchoubar C., Plançon A., Ben Brahim J., Clinard C., Sow G. (1982). Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées. Bulletin de minéralogie, 105, p. 477-491.
- Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. (1993). Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of European communities. International Journal of Environment Analytical Chemistry, 51(1-4), p. 135-151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- Wang Q.R., Cui Y.S., Liu X.M., Dong Y.T., Christie P. (2003). Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China. J. Environ. Sci. Health Part A., 38(5), p. 823-838. <https://doi.org/10.1081/ese-120018594>
- Xian X. (1989). Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. Plant and soil 113(2), p. 257-264. <https://doi.org/10.1007/bf02280189>

