

N° d'ordre 41460

THESE

Présentée à

L'Université de Lille 1- Sciences et Technologies

Ecole doctorale des Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Formation doctorale : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

U.F.R. de Chimie

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Domaine : Sciences de l'eau

par

Cheikh DIOP

**Etude de la contamination, de la spéciation et de la biodisponibilité
des éléments traces métalliques dans les eaux et sédiments côtiers
et estuariens au Sénégal : Evaluation de la toxicité potentielle**

Soutenue le 27 juin 2014

Pr Rachid AMARA, Université du Littoral

Président

Pr Martine LEERMAKERS, Free University of Brussels

Rapporteur

Pr Jalal HALWANI, Université Libanaise

Rapporteur

Pr Mamadou FALL, Université Cheikh Anta DIOP

Examinateur

M^{me} Dorothée DEWAELÉ, Université du Littoral

Invité

Dr Fabrice CAZIER, Université du Littoral

Co-encadrant de thèse

Pr Amadou DIOUF, Université Cheikh Anta DIOP

Co-directeur de thèse

Pr Baghdad OUDDANE, Université de Lille 1

Directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse a bénéficié du soutien financier de la coopération française à travers l'ambassade de la France au Sénégal tandis que l'ULCO à travers le Centre Commun de Mesures a supporté les aspects matériels et techniques.

Ce mémoire de thèse vient finaliser 3 ans de travail. Il met un terme à cette expérience professionnelle mais aussi personnelle qui n'aurait pas été réalisée sans le savoir et le soutien de nombreuses personnes. Je tiens ainsi à remercier en quelques lignes tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à ce travail, en espérant n'oublier personne.

Mes remerciements vont à mes directeurs de recherche, les professeurs Baghdad OUDDANE et Amadou DIOUF pour avoir accepté de diriger ce travail, pour leur contribution scientifique précieuse à la réalisation de ce travail mais également pour leur encouragement. Tout au long de cette thèse, j'ai pu beaucoup admirer vos qualités humaines et scientifiques.

Je tiens à remercier, très chaleureusement, mon co-encadrant et Directeur du Centre Commun de Mesures Fabrice CAZIER pour n'avoir ménagé aucun effort pour l'aboutissement de cette de thèse. Votre disponibilité, votre ouverture d'esprit, vos blagues pour déstresser m'ont permis d'évoluer dans de bonnes conditions.

Je remercie les professeurs Jalal HALWANI et Martine LEERMAKERS pour la spontanéité avec laquelle ils ont accepté d'être les rapporteurs de notre jury de thèse. Malgré le temps très court qui leur était accordé, ils ont accepté de juger ce travail. Je remercie également le Professeur Rachid AMARA d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne remercierai jamais assez Dorothée DEWAELE pour sa disponibilité, son aide, ses conseils bref pour sa participation sans limite à la réalisation de travail. On dirait que c'était son travail. Désolé, je t'ai empêché de profiter pleinement de tes vacances en Mer.

Ah comment pourrais je oublier ta formule magique matinale « Cheikh Café..... pas de café, pas de boulot ». Je remercie également l'ensemble de l'équipe du CCM, Paul, Agnès pour leur gentillesse sans oublier Laurent. Mes remerciements vont également à l'endroit de Francine CAZIER. J'apprécie beaucoup vos qualités humaines.

J'associe à ces remerciements les membres de l'équipe de chimie marine, le « Chef » Michel Wartel, Professeur émérite pour ses encouragements, Ludovic Lesven Maitre de conférences pour son aide dans les analyses de sulfures et de l'alcalinité, Romain et Christine « le café est là » pour leur disponibilité mais également l'ancien thésard Mariam HAMZEH qui m'a initié à l'analyse des sulfures. Je remercie également tous les autres membres de l'équipe pour leur accueil chaleureux.

Je souhaite exprimer aussi ma gratitude à Saâd BOUSHINA pour ses invitations, Dominique COURCOT pour sa gentillesse et Anthony VERDIN pour son implication dans l'analyse Microtox. J'ai une pensée pieuse en direction de feu le professeur Pirouz SHIRALI qui a contribué à ma formation mais aussi à celle de dizaines de cadres sénégalais et africains. Hommage à ce grand Monsieur.

Je ne manquerai pas de remercier mes amis à l'extension : Amaury pour son aide dans les analyses à la chromatographie ionique mais aussi Pierre pour sa sympathie. Mes remerciements également à Stuven pour l'aide à l'analyse du carbone dissous.

Je ne saurais oublier mes collègues de l'Université de Dakar particulièrement Professeur Mamadou FALL pour son aide, son soutien et ses encouragements. J'ai beaucoup apprécié vos qualités humaines et scientifiques et vos interventions pertinentes pour améliorer la qualité scientifique de ce travail. Vous êtes un Maître pour moi. J'associe à ces remerciements Mathilde, Aminata TOURE, Amadou DIOP, Serigne Omar et à toute l'équipe du Laboratoire de Toxicologie et Hydrologie de notre faculté sans oublier

Mamadou DIOP. On était toujours ensemble sur le terrain lors de nos campagnes de prélèvement, lui cherchant des poissons et algues et moi de l'eau et des sédiments.

Je remercie également les thésards et anciens thésards avec qui j'ai fait une partie du chemin. Mirna pour m'avoir montré la technique de spéciation, Abdelkader, Oscar, Dima, Léa, Suzanna, Tarek, Adib, Denis, Aziz, Sohayb, Diégane et tous les autres.

Je fais également un clin d'œil aux étudiants qui ont participé à la réalisation de ce travail, Sané, Arthur, Aissata, ce fut un plaisir d'avoir partagé avec vous des moments de fortes réflexions.

Je ne saurais ne pas témoigner ma gratitude à Véro et Virginie de la MREI 1 pour leur marque de sympathie.

Je fais une mention spéciale à mes amis, collègues et colocataires Boris, Thierry, Diallo, Fatima en souvenir des bons moments passés ensemble. Partager ces instants de ma vie avec vous m'a énormément enrichi. Merci pour tout. Mention spéciale à Boris.

Je tiens également à remercier mes maîtres et collègues du département de pharmacie de Dakar sans citer de nom de peur d'en oublier et Dieu sait qu'ils sont nombreux à m'apporter leurs précieux conseils et soutien.

Je remercie également tous mes amis au Sénégal, ce travail est le vôtre.

Enfin, enfin, mes remerciements vont à ma famille et tous mes proches, notamment mes parents. Si j'ai pu arriver jusqu'ici, c'est parce que vous m'avez inculqué une éducation et vous m'avez appris à être persévérant. Votre amour envers ma personne est sans faille.

Je fais mention spéciale à ma douce moitié pour sa patience et son soutien affectueux et indéfectible. Je pense aussi à nos deux enfants.

SOMMAIRE

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Eléments traces métalliques dans les écosystèmes marins et estuariens.....	7
I.1/ Origine des éléments traces métalliques.....	8
I.1.1/ Origine naturelle.....	8
I.1.2/ Origine anthropique.....	9
I.2/ Distribution des ETM dans le milieu aquatique	11
I.2.1/ ETM dans la colonne d'eau.....	11
I.2.2/ ETM dans les organismes aquatiques	13
I.2.3/ ETM dans les sédiments	14
I.3/ Sédiments : puits et sources de contaminants métalliques.....	14
I.3.1/ Origine des sédiments	14
I.3.1.1/ Granulométrie	15
I.3.1.2/ Composition	15
I.3.2/ Transformations biogéochimiques sédimentaires : des particules à la roche	18
I.3.2.1/ Activités microbiologiques.....	19
I.3.2.2/ Transformations chimiques.....	23
I.3.2.3/ Bioturbation.....	26

I.3.3/ Fixation des ETM dans le sédiment.....	27
I.3.3.1/ Principales phases fixatrices (porteuses) des ETM dans le sédiment	27
I.3.3.2/ Mécanismes de fixation des éléments traces métalliques dans le sédiment	30
I.4/ Spéciation et biodisponibilité des ETM à l'interface eau-sédiment.....	32
I.4.1/ Spéciation des métaux en milieu aquatique.....	33
I.4.1.1/ Mécanisme de spéciation des ETM	34
I.4.1.2/ Techniques de spéciation des ETM dans le milieu aquatique.....	34
I.4.2/ Biodisponibilité et toxicité des ETM à l'interface eau/sédiment	38
I.4.2.1/ Définition et concept de biodisponibilité	38
I.4.2.2/ Facteurs influençant la biodisponibilité des ETM	39
I.4.2.3/ Caractéristiques toxicologiques des ETM	41
I.5/ Conclusion.....	43
 Chapitre II : Présentation du cadre d'étude et choix méthodologiques....	45
II.1/ Cadre d'étude.....	46
II.1.1/ Caractéristique du littoral Sénégalais.....	46
II.1.1.1/ Contexte géologique	46
II.1.1.2/ Contexte climatique	48
II.1.1.3/ Hydrodynamique du littoral	52
II.1.2/ Caractéristique du bassin versant du fleuve Sénégal.....	55
II.1.3/ Contexte urbain et industriel des zones d'étude	59
II.1.4/ Synthèse	64
II.2/ Choix méthodologiques	66
II.2.1/ Stratégie de prélèvement et de traitement des échantillons.....	66
II.2.1.1/ Choix et caractéristiques des points de prélèvement.....	66

II.2.1.2 / Echantillonnage de la colonne d'eau.....	68
II.2.1.3 / Echantillonnage des sédiments de surface.....	70
II.2.1.4 / Technique de pré-concentration et de spéciation de la phase dissoute	71
II.2.2 / Analyses chimiques de l'eau	73
II.2.2.1 / Mesures <i>in situ</i>	73
II.2.2.2 / Mesure de l'alcalinité.....	73
II.2.2.3 / Mesure des anions	74
II.2.2.4 / Mesure du carbone organique dissous.....	74
II.2.2.5 / Analyse des éléments traces métalliques.....	74
II.2.3 / Analyse des phases particulières et sédimentaires.....	76
II.2.3.1 / Teneur en eau des sédiments	76
II.2.3.2 / Teneur en matière organique particulière	76
II.2.3.3 / Analyse élémentaire C, H, N, S	76
II.2.3.4 / Analyse granulométrique	77
II.2.3.5 / Analyse minéralogique	77
II.2.3.6 / Analyse des éléments majeurs et traces métalliques de la phase solide	78
II.2.3.7 / Analyse des sulfures fraîchement précipités (AVS)	82
Chapitre 3 : Evaluation de la contamination, de la distribution et de la spéciation des métaux traces dans la colonne d'eau (article soumis à Marine Pollution Bulletin)	84
Chapitre 4 : Evaluation de la contamination, de la biodisponibilité et de la toxicité potentielle des sédiments par les métaux traces (article soumis à Journal of Soils and Sediments).....	109
Chapitre 5 : Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments de surface	134

V.1/ Phénomènes agissant sur la remobilisation des ETM.....	135
V.2/ Etude des interactions des ETM à l'interface eau-sédiment	136
V.2.1/ Détermination de la fraction mobilisable	137
V.2.2/ Etude expérimentale de la remise en suspension des ETM	139
V.2.3/ Etude de terrain de la remobilisation en temps de marée forte....	141
V.3/ Evaluation de la fraction mobilisable des ETM dans les sédiments de surface.....	141
V.4/ Evaluation des caractéristiques chimiques de l'eau lors d'une remise en suspension des sédiments.....	149
V.4.1/ Suivi des paramètres physicochimiques.....	149
V.4.2/ Influence du rapport masse sédiment / volume eau sur la mobilité des ETM.....	151
V.4.3/ Cinétique de relargage des métaux traces dans l'eau.....	154
V.4.4/ Mobilité des métaux traces dans l'eau en temps de marée haute.....	158
V.4.5/ Relation entre mobilité et biodisponibilité des métaux traces.....	159
V.5/ Conclusion	162
Conclusion générale et perspectives	164
Références bibliographiques	169
Annexes	194

Résumé

Notre travail porte sur l'étude de la contamination, de la spéciation et de la biodisponibilité des éléments traces métalliques (ETM) dans les eaux et sédiments côtiers et fluviaux au Sénégal. Il a été mené dans différents sites côtiers de Dakar et de l'estuaire de Saint Louis. Une contamination importante de la colonne d'eau dans l'estuaire a été mise en évidence pour Co, Cr, Ni, Pb et Zn. Il a été noté que dans la colonne d'eau, les ETM ont tendance à s'accumuler sur la matière en suspension. Ce travail a permis également d'évaluer le niveau de pollution des sédiments et de leur toxicité potentielle par la détermination de divers indices. La variabilité saisonnière de la toxicité potentielle des sédiments a été mise en évidence dans certains sites de la côte et de l'estuaire. D'un point de vue écotoxicologique, les teneurs en Cd, Cr, Cu et Pb sont supérieures à la concentration seuil à partir de laquelle des effets biologiques sont prévisibles. Ces ETM peuvent être relargués dans la colonne d'eau lors d'une remise en suspension des sédiments par la marée, la crue ou le dragage ce qui augmente le risque pour le milieu aquatique. C'est ainsi que ce travail s'est intéressé au comportement des métaux lors de ces phénomènes. Les résultats ont montré que Pb, Zn, Cu et Cd sont très mobilisables et que leur mobilité est fortement liée à leur spéciation et leur biodisponibilité. Le suivi mené sur le terrain a montré que les essais de remobilisation permettent d'avoir une idée sur la capacité des sédiments à relarguer les ETM.

Mots clés: Eau, sédiment, éléments traces métalliques, Sénégal, spéciation, biodisponibilité, toxicité, mobilité

Abstract

The objective of this study was to assess the trace metals contamination level, chemical speciation, bioavailability and toxicity in sediments and water column from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal. For water column, the results show that the pollution of the estuary was more serious than in Dakar coast for Co, Cr, Ni, Pb and Zn; while, Cd and Cu were higher in Dakar coast. A strong affinity between metals and suspended particles has been revealed. This study has assessed the metals trace contamination level in sediments and to examine their bioavailability and toxicity. Toxicity indexes are exceeded one in several sites suggesting the potential effects on sediment-dwelling organisms. However, seasonal variability of metal bioavailability was noted. From an ecotoxicological point of view, concentrations of Cd, Cr, Cu and Pb were above the effects range low (ERL) threshold limit of the sediment quality guidelines for adverse biological effects. The accumulated trace metals in sediment can be released into the water column due to sediments resuspension caused by tide, flood effects or dredging activities which increases the risk to aquatic ecosystem. Thus, this work is interested in the behavior of metals during these phenomena. The results showed an important mobility of Pb, Zn, Cu and Cd is strongly correlated to their speciation and bioavailability.

Key words: Water, sediment, trace metals, Senegal, speciation, bioavailability, toxicity, mobility

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation du concept dissous/particulaire avec quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel.....	12
Figure I.2: Spéciation des éléments traces sur les sédiments et les eaux interstitielles.....	16
Figure I.3: Séquence des oxydants successifs utilisés par la bactérie pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments	19
Figure I.4: Cycle simplifié du soufre dans le sédiment	22
Figure I.5 : Interactions microorganismes- métaux	23
Figure I.6 : Transformations chimiques des ETM à l'interface eau-sédiment.....	24
Figure I.7 : Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment	26
Figure I.8 : Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment.....	30
Figure I.9 : Illustration des principales interactions entre les éléments traces métalliques et les différents ligands influençant la spéciation des métaux en milieu aquatique.....	34
Figure I.10: Spectre des tailles de particules en milieu naturel et méthodes de séparation	36
Figure II.1 : Carte géologique du littoral Sénégalais	47
Figure II.2a: Vitesse des alizés maritimes	49
Figure II.2b: Vitesse des alizés continentalisés	49
Figure II.3: Cycle des alizés au Sénégal	50
Figure II.4: Variation de la pluviométrie moyenne (mm) de la station de Dakar-Yoff de 1950 à 2005	52
Figure II.5 : Situation géographique du bassin versant du fleuve Sénégal	55
Figure II.6 : Délimitation du bassin du fleuve Sénégal	57
Figure II.7 : Vue de dessus de la partie sud de la Langue de Barbarie	58
Figure II.8 : Littoral urbanisé et densément peuplé	60
Figure II.9 : Déchets solides le long du littoral de Dakar	61

Figure II.10a : Industries dans la zone franche	62
Figure II.10b : Centrale thermique du cap des Biches à proximité de la côte	62
Figure II.11 : Rejets directs d'origines industrielles dans le milieu naturel	63
Figure II.12 : Rejets directs d'eaux usées domestiques et urbaines dans le milieu naturel.....	63
Figure II.13 : Situation géographique des sites de prélèvement.....	67
Figure II.14 : Prélèvement et traitement des échantillons d'eau.....	70
Figure II.15 : Prélèvement et traitement des échantillons de sédiment	71
Figure II.16 : Configuration schématique de préconcentration et de séparation de la concentration totale et organique des métaux	72
Figure II.17 : Schéma du principe de fonctionnement de l'ICP/MS	75
Figure V.1 : Répartition des éléments traces métalliques dans les quatre fractions des sédiments de Hann, Guet Ndar et Camabérène	142
Figure V.2 : Classement par ordre décroissant de la fraction mobilisable des ETM.....	148
Figure V.3 : Evolution en fonction du temps du pH et du potentiel d'oxydoréduction dans les différents sites pour les trois essais de remobilisation	150
Figure V.4 : Variation de la concentration des ETM dans l'eau dans les trois essais à différents temps dans le site de Hann	152
Figure V.5 : Concentration des ETM dans l'eau dans les trois essais à différents temps dans le site de Guet Ndar	153
Figure V.6 : Cinétique de la mobilité des métaux traces au niveau de Hann, Cambérène et Guet Ndar pour l'essai de remobilisation de 1 g.L^{-1}	155
Figure V.7 : Comparaison entre les concentrations de terrain et de laboratoire dans les sites de Hann et Guet Ndar après cinq minutes de marée et de remise en suspension	158
Figure V.8 : Variation de la mobilité en fonction de la biodisponibilité des métaux traces en différents temps dans les trois sites étudiés	160
Figure V.9 : Relation entre mobilité et fractions mobilisables des métaux traces	161

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Concentration ($\mu\text{g/g}$) de quelques ETM dans la croûte terrestre.....	8
Tableau I.2 : Sources des ETM étudiés dans l'environnement.....	10
Tableau II.1 : Principales caractéristiques du fleuve Sénégal.....	56
Tableau II.2: Situation géographique et description des types de sources de pollution des sites de prélèvement	68
Tableau II.3 : Teneurs certifiées et mesurées de quelques métaux après une minéralisation totale de deux sédiments standards	79
Tableau II.4 : Comparaison des concentrations des trois premières étapes de l'extraction séquentielle du sédiment certifié CRM 601 avec celles obtenues par Rauret et al (2000)	81
Tableau V.1 : Condition opératoire des expériences de remobilisation	141

Liste des abréviations

AFNOR: Association française de normalisation

ANDS: Agence nationale de la démographie et de la statistique (Sénégal)

APHA: American public health association

AVS: Acid Volatile Sulfide

BCR : Bureau des Communautés de Références

CCM : Centre Commun de Mesures (Dunkerque)

COD: Carbone organique dissous

CRS: Chromium reducible sulphur

CSE: Centre de suivi écologique (Sénégal)

DGT: Diffusive gradients in thin films

DMT: Donnan membrane technique

ETM: Eléments traces métalliques

FE: Facteur d'enrichissement

FIT: Front intertropical

ICP-AES: Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry

IPS: Indice de pollution sédimentaire

IT: Indice de toxicité

MES : Matières en suspension

MO: Matières organiques

MOP : Matière organique particulaire

PLI : Pollution load index

PLM: Permeation liquid membrane

SEM: Simultaneously extracted metals

STEP : Station d'épuration

ZCIT : Zone de convergence intertropicale

Introduction générale

Introduction générale

Les écosystèmes estuariens et côtiers sont des milieux de plus en plus affectés par les activités humaines. L'industrialisation et le développement urbain, agricole ou touristique des villes en zone côtière sont les principales causes de l'augmentation de la pression exercée sur ces milieux (Bresler *et al*, 2003; Huang *et al*, 2007; Magni, 2003; Rao *et al*, 2007 ; Memet et Bülent, 2012 ; Xuelu et Chen-tung, 2012). De plus, les rejets urbains et l'utilisation de l'océan comme dépotoir peuvent mener à de hauts niveaux de pollution dans les écosystèmes marins, côtiers et estuariens (D'Adamo *et al*, 2008; Rao *et al*, 2007; Smolders *et al*, 2003).

Ce développement de l'activité humaine et industrielle s'est longtemps poursuivi au détriment des cours d'eau en considérant qu'ils pouvaient supporter tous les rejets industriels et/ou urbains de manière illimitée. Ce mode de gestion de l'eau a eu pour conséquence une accumulation de contaminants dans les sédiments et dans les organismes marins dont le transport le long de la chaîne alimentaire représente un danger potentiel pour la santé humaine (Boening, 1999; Daby, 2006).

Parmi ces polluants, les éléments traces métalliques (ETM) représentent un groupe dangereux pour le milieu aquatique à cause de leur rémanence, leur toxicité et leur tendance à la bioaccumulation. Certains de ces éléments (Zn, Cu) présentent un caractère essentiel pour la vie, par contre, d'autres (Cd, Pb) n'ont, à ce jour, aucun rôle biologique connu et ont une toxicité avérée (Altindag *et al*, 2005).

Ces polluants piégés dans les sédiments et les matières en suspension peuvent, sous certaines conditions, être relargués dans la colonne d'eau et exercer des effets délétères sur la faune aquatique, les ressources halieutiques mais également sur les êtres humains. Dès lors, il est devenu indispensable d'évaluer la qualité de ces milieux aquatiques. Dans ce sens, depuis quelques années, de nombreuses études ont été effectuées. Celles-ci ont d'abord été menées d'un point de vue physicochimique pour détecter la présence de polluants et évaluer leurs concentrations. L'étape suivante a été de développer des biomarqueurs ou des bioindicateurs de terrain ou des bioessais de laboratoire, permettant de déterminer le potentiel toxique des sédiments et la biodisponibilité des polluants (Landrum et Robbins, 1990; Besser *et al*, 1997; Ingersoll *et al*, 1997).

Les problèmes liés à la contamination des milieux aquatiques par les ETM ont été tout d'abord mis en relief dans les pays industrialisés, en raison de leur tissu industriel très important et diversifié. Bien que le niveau de développement industriel soit beaucoup moins important dans la quasi-totalité des pays africains, de nos jours, une prise de conscience croissante sur la nécessité d'une gestion écologiquement rationnelle des ressources aquatiques et d'une maîtrise des déversements de déchets dans l'environnement y a été notée.

Spécifiquement pour le Sénégal, son paysage économique est caractérisé par une activité industrielle et minière peu dense. Cependant, plus de 80% des activités industrielles et près d'un quart de la population générale (plus de 2,9 millions d'habitants) sont rassemblés dans la seule région de Dakar (550 km²) ce qui pose un sérieux problème pour la gestion des rejets dans un pays en développement ([ANSO, 2014](#)). Malgré cette pression humaine et industrielle, Dakar ne dispose que d'une seule station d'épuration et de traitement des eaux usées. Cette station, qui a un débit moyen journalier de 9 600 m³, ne traite que 13 % du volume d'eaux usées produit à Dakar ([ONAS, 2005](#)) et 70 % des effluents collectés proviennent des industries (raffinerie, huilerie, poissonnerie, brasserie) ([GAYE et NIANG, 2002](#)). Dès lors, d'importantes quantités d'eaux usées domestiques et industrielles contenant divers polluants (métaux lourds, colorants, polluants organiques) sont rejetées en permanence dans la mer, ce qui pourrait se traduire par une dégradation de la qualité du milieu aquatique.

Ce constat fait, la question qu'on doit infailliblement se poser est la suivante : quelle est la qualité actuelle des eaux marines et estuariennes de la façade atlantique Sénégalaise? En effet, à notre connaissance, aucune étude sur la pollution métallique de l'eau n'a été effectuée pour diagnostiquer la qualité de ce milieu. Par ailleurs, l'étude de la qualité de l'eau ne peut se faire sans tenir compte de la phase solide et, en particulier, les sédiments de surface qui jouent un rôle déterminant dans l'équilibre des phases dissoutes et particulières à l'interface. Les sédiments influencent les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'eau. De plus, la surface chimiquement active des sédiments peut adsorber ou désorber des ions selon la composition du milieu. En conséquence, les sédiments représentent un milieu de rétention et de transformation des polluants et leur qualité est plus représentative des effets à long terme ([Couillard,](#)

1987). Il est donc plus qu'important de les étudier pour diagnostiquer la qualité du milieu.

En effet, si l'hypothèse d'une contamination du littoral de Dakar s'avère confirmée, il conviendrait d'établir son état actuel d'une part, et de s'interroger dès à présent sur ses impacts réels ou potentiels sur la flore et la faune marine, et sur l'homme. Dans tous les cas, il serait souhaitable que soit établie une référence de l'état de la pollution du littoral de Dakar autant du point de vue physico-chimique que du point de vue biologique. C'est dans cette optique que ce travail se propose d'évaluer la qualité de ces milieux côtiers et estuariens en s'intéressant principalement à la phase sédimentaire. Il sera présenté de la façon suivante :

Le premier chapitre a pour objectif d'expliquer l'origine et les principaux mécanismes réactionnels qui régissent la distribution et la mobilité des éléments traces métalliques entre la colonne d'eau, les matières en suspension, les sédiments et les organismes aquatiques. Il fait le point sur l'origine et les principaux processus biogéochimiques qui ont lieu dans le compartiment sédimentaire ainsi que sur les mécanismes de piégeage des ETM par le sédiment. Enfin, les paramètres physiques, chimiques et biologiques qui contrôlent la biodisponibilité et les effets toxiques des ETM dans le milieu aquatique sont abordés.

Le deuxième chapitre est essentiellement consacré à la description du cadre général de l'étude, des sites de prélèvement ainsi que des choix méthodologiques. Les différentes techniques utilisées pour la détermination des paramètres étudiés dans ce travail afin de caractériser le niveau de contamination du milieu y sont également développées.

Le troisième chapitre concerne la spéciation des ETM dans la colonne d'eau en plus de la détermination du niveau de contamination. Les différents paramètres qui peuvent influencer cette spéciation y sont détaillés. Il est présenté sous la forme d'un article.

Le quatrième chapitre présente la contamination des sédiments par les ETM. Il est constitué de deux articles : l'un fait référence au rôle de la station d'épuration (STEP) sur le niveau de contamination des sédiments ; l'autre fait état du niveau de pollution des sédiments et des impacts potentiels sur les organismes aquatiques.

Le cinquième chapitre décrit la spéciation et la mobilité des ETM dans le sédiment. Il y est détaillé la répartition des ETM dans les différentes phases du sédiment et l'évaluation de la fraction mobilisable des ETM.

Chapitre 1 : Eléments traces métalliques dans les écosystèmes marins et estuariens

I.1/ Origine des éléments traces métalliques

Dans les sciences de l'environnement, sont qualifiés de métaux lourds, souvent de façon abusive, l'ensemble des métaux et métalloïdes présents à l'état de traces quelles que soient leurs masses molaires. Aujourd'hui, l'appellation d'« éléments traces métalliques » (ETM) qui regroupent les métaux et métalloïdes dont la teneur est inférieure à 1mg.g^{-1} dans le sédiment est préférée à celle de métaux lourds par la plupart des scientifiques (Duffus, 2002). Compte tenu de la toxicité des ETM, il importe d'en connaître la source et de savoir ce qu'ils deviennent dans l'environnement sachant que les ETM qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent à la fois de sources naturelles et de sources anthropogènes (Dell'Anno et al, 2003 ; Chatterjee et al, 2007 ; Tranchina et al, 2008).

I.1.1/ Origine naturelle

Les éléments traces métalliques sont naturellement présents dans les roches et la croûte terrestre en faibles concentrations (fond géochimique) ($< 110 \text{ ppm}$ dans les sols) (Sigg et al, 1992) (tableau I.1). Ainsi, dans la croûte terrestre, ces éléments sont normalement présents à de faibles teneurs, chacun n'excédant pas 0,1% de la composition totale de celle-ci (Alloways et Ayres, 1997 ; Callender, 2003).

Tableau I.1 : Concentration ($\mu\text{g/g}$) de quelques ETM dans la croûte terrestre (Alloway et Ayres, 1997).

Métaux lourds	Croûte terrestre
Cd	0,1
Co	20
Cu	50
Mn	950
Ni	80
Pb	14
Zn	75

Ces faibles concentrations en ETM constituent le fond géochimique d'un certain environnement. Bien connaître le fond géochimique est essentiel pour évaluer la contamination en ETM car leur seule présence n'est pas suffisante, l'important étant de tenir compte de concentrations anormalement élevées par rapport au fond géochimique (Alloway et Ayres, 1997).

Parmi les importantes sources naturelles des ETM pour l'hydrosphère, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts (Rocher, 2003 ; Spencer

et MacLeod, 2002). La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses mais sporadiques dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Zoller, 1984).

Par ailleurs, il faut noter que l'atmosphère étant une voie de transfert privilégiée de nombreux contaminants métalliques (cas en particulier du mercure, du cadmium et du plomb *via* les précipitations), on considère que la contamination métallique est ubiquiste. En conséquence, on peut considérer que toute matrice en équilibre avec l'atmosphère (cas de l'eau de mer) a un niveau de concentration en métaux supérieur à celui qu'elle avait aux époques préindustrielles. Dès lors, dans le milieu marin et estuarien, on ne mesurera donc jamais directement un bruit de fond géochimique, mais plutôt, dans les zones les moins contaminées, un niveau de référence actuel.

I.1.2/ Origine anthropique

De par leur utilité, les éléments traces métalliques ont de tous temps été utilisés par l'homme (par exemple : Pb, Sn et Hg pour la fabrication de miroirs, sels de chrome pour le tannage des peaux, Zn dans la protection contre la corrosion, Ni et Cd dans les accumulateurs des batteries, Pb dans les carburants). Ces ETM obtenus par extraction et transformation de minerais qui en contiennent naturellement sont alors plus ou moins mobilisés et peuvent se retrouver dans le milieu aquatique. L'entrée des ETM dans l'environnement aquatique peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces suite à des rejets ponctuels (station d'épuration, sites miniers, installations industrielles), soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole (Novotny, 1995 ; MacFarlane et Burchett, 1999 ; 2001 ; Kamau, 2002 ; Praveena et al, 2010). Ainsi, les sociétés industrielles (industries minières, industries de métallurgie, raffinerie, etc.), grandes productrices et consommatrices de métaux, relarguent dans l'environnement des quantités considérables d'éléments toxiques, tels que Pb, Zn, Cd, Ni, Cu etc. En dehors de ces industries, les activités agricoles (engrais, pesticides), portuaires mais aussi les quantités croissantes de déchets domestiques constituent des sources anthropiques non négligeables (Nriagu et Pacyna, 1988 ; Quentin, 2001). Ces contaminants finissent par se retrouver plus ou moins rapidement dans les milieux aquatiques où les sédiments qui sont les lieux de stockage

des contaminants peuvent être fortement pollués surtout en zones industrialisées et/ou urbaines. Le tableau I.2 résume les principales sources anthropiques des métaux dans l'environnement.

Tableau I.2 : Sources des ETM étudiés dans l'environnement (Dean et al, 1972 ; Martin et al, 1979 ; Ross, 1994 ; Baize, 1997; Meybeck et al, 2007)

1. Les mines et les fonderies de métaux :
a) Terrils et résidus – contamination par lixiviation et érosion éolienne (Cd, Hg, Pb)
b) Résidus dispersés par les eaux – contamination des sols suite aux crues, inondations, etc. (Cd, Pb)
c) Transport des minerais (Cd, Pb)
d) Fonderie – contaminations dues aux poussières et aérosols (Cd, Pb)
e) Industrie du fer et de l'acier (Cu, Ni, Pb)
f) Traitement des eaux (Zn, Cu, Ni, Cr, Cd)
2. Les industries :
a) Plastiques (Co, Cr, Cd)
b) Textiles (Zn, Al)
c) Microélectronique (Cu, Ni, Cd, Zn)
d) Traitement du bois (Cu, Cr)
e) Raffineries (Pb, Ni, Cr)
3. Les retombées atmosphériques :
a) Sources urbaines/industrielles, dont incinérateurs et élimination des déchets (Cd, Cu, Pb)
b) Industries pyro-métallurgiques (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)
c) Gaz d'échappements automobiles (Mo, Pb)
d) Combustion des carburants fossiles (dont les centrales énergétiques) (Pb, Zn, Cd)
4. L'agriculture :
a) Engrais (ex : Cd, Mn et Zn dans certains engrains phosphatés)
b) Lisiers (ex : Cu dans des lisiers de porcs et de volailles, Mn et Zn dans certains lisiers de ferme)
c) Chaulage (Pb)
d) Pesticides (Cu, Mn et Zn dans les fongicides, Pb utilisés dans les vergers)
e) Eaux d'irrigation (Cd, Pb)
f) Corrosion des métaux (Fe, Pb, Zn)
5. Les dépôts de déchets sur les sols :
a) Boues d'épuration (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)
b) Percolât des décharges (Cd, Fe, Pb)
c) Tas de ferrailles (Cd, Cr, Cu, Pb, Zn)
d) Feux, cendres etc. (Cu, Pb)

I.2/ Distribution des ETM dans le milieu aquatique

L'écosystème aquatique sert d'habitat et de source de nourriture pour de nombreuses espèces écologiquement et économiquement importantes. Il est composé d'éléments abiotiques (l'eau et les sédiments) et d'éléments biotiques (la faune et la flore). Suite à leur entrée dans les écosystèmes aquatiques, les ETM se répartissent dans tous les compartiments (eau, sédiment, faune et flore) et se trouvent dans les fractions solubles, colloïdales et particulières, principalement sous forme de cations métalliques (Langstone, 1999 ; Reyms-Keller et al, 1998 ; Du Laing et al, 2009a).

I.2.1/ ETM dans la colonne d'eau

Au sein du compartiment aquatique, les ETM sont retrouvés aussi bien dans les eaux de surface que dans les eaux profondes (Ribera et al, 1996). Dans les zones estuariennes, les ETM sont naturellement présents à des teneurs très variables dans la colonne d'eau s'étalant de quelques ng.L^{-1} (mercure) à 2 mg.L^{-1} (fer) selon les concentrations de l'élément dans les sols environnants (WHO, 2001 ; Denison, 2004). Cependant, la proximité d'une zone impactée par l'activité humaine peut influer sur ces concentrations naturelles et il peut en résulter une élévation localement importante pouvant aller jusqu'à 20 mg.L^{-1} (Ragnarsdottir et Charlet, 2000). Dans les eaux côtières, la teneur moyenne en métaux lourds est relativement faible (de l'ordre de $3,3 \mu\text{g.L}^{-1}$) et ne semble pas avoir beaucoup évolué au cours des temps géologiques (Ragnarsdottir et Charlet, 2000).

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution en général puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénéation. Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans la colonne d'eau car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation). En ce qui concerne les eaux souterraines (nappe phréatique), de nombreux paramètres (la forme chimique initiale du métal, la perméabilité et la porosité du sol et du sous-sol, le pH, l'activité biologique, le potentiel redox du sol, la teneur en matières organiques du sol) influencent la migration des métaux lourds depuis la surface jusqu'à la nappe (Roux et al, 1990).

Présents dans la colonne d'eau sous forme dissoute ou particulaire selon la limite fixée arbitrairement à 0,45 µm (figure I.1), les ETM y séjournent en fonction des constantes cinétiques et thermodynamiques réactionnelles en tant qu'ions libres hydratés, complexés par des ligands organiques et/ou inorganiques, adsorbés sur des colloïdes ou des matières en suspension, (co)precipités (Dupré et al, 1999; Elbaz-Poulichet et al, 1999; Olivié-Lauquet et al, 1999; Benedetti et al, 2003).

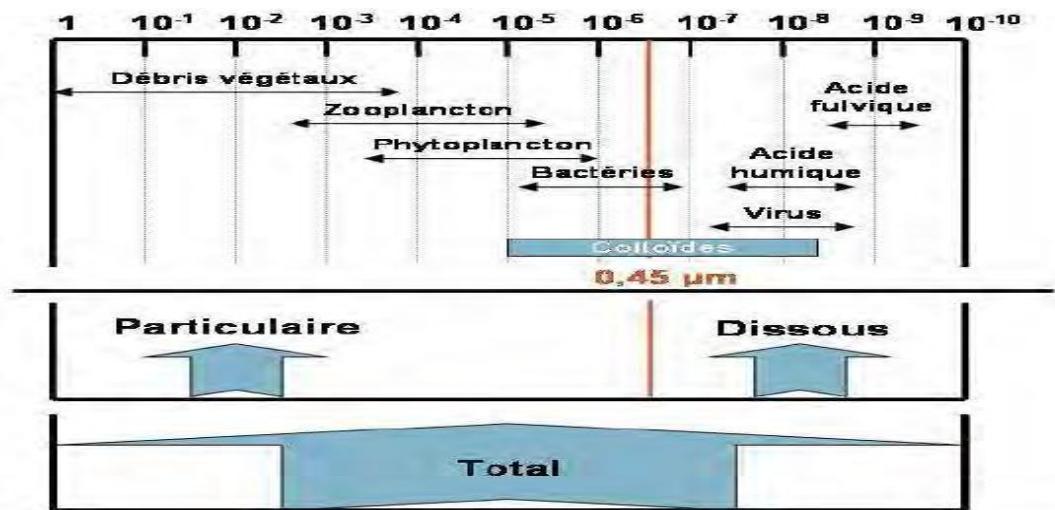


Figure I.1 : Représentation du concept dissous/particulaire avec quelques exemples de tailles d'entités habituellement rencontrées dans le milieu aquatique naturel (Lesven, 2008).

Cette répartition des ETM selon ces différentes formes est influencée, en plus du pH et du potentiel d'oxydoréduction, par la présence de ligands organiques (Stumm et Morgan, 1996). La matière organique dissoute (et notamment les substances humiques représentant jusqu'à 75 % du carbone organique dissous dans les hydrosystèmes fluviaux) favorise la formation de complexes organiques stables d'ions métalliques et contribue ainsi à leur migration dans les systèmes aquatiques (Colle et al, 2001). Concernant les échanges avec les particules, la rétention de métaux est généralement d'autant plus faible que les conditions sont oxydantes et alcalines (Bird et Evenden, 1996). On note, ainsi dans les eaux fortement carbonatées, une diminution de l'adsorption des métaux sur les particules du fait d'une augmentation de leur solubilité (complexes métaux carbonatés dominants). A l'inverse, la présence de phosphates peut entraîner la précipitation des ions métalliques et leur transfert vers le compartiment sédimentaire.

Il ressort de ces considérations que la concentration en métal total peut être élevée alors que la quantité de métal « labile » est faible. L'étude de la spéciation des métaux dans la phase dissoute apparaît plus adaptée dans le cadre d'une évaluation de leur impact écologique et environnemental.

I.2.2/ ETM dans les organismes aquatiques

L'eau transporte les ETM et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins des micropolluants très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes ce qui entraîne leur concentration dans un faible volume (Defew et al, 2005 ; Raju et al, 2010). En règle générale, plus un élément est concentré dans l'environnement, plus il l'est dans les organismes filtreurs bien qu'il existe des exceptions comme par exemple le cuivre pour lequel les moules possèdent un système de régulation (Chiffolleau, 2001).

Dans les écosystèmes aquatiques, les cinétiques et niveaux de contamination des producteurs primaires (végétaux) sont deux paramètres importants à étudier car ils influencent la contamination des organismes de niveau trophique supérieur. Néanmoins, il est difficile de déterminer si les végétaux extraient un élément à partir du sédiment et/ou de la fraction dissoute dans la colonne d'eau. Il semblerait cependant que les teneurs métalliques soient généralement plus importantes dans les parties au contact du sédiment que dans celles au contact de l'eau (Ribera et al, 1996).

S'agissant des poissons, la voie branchiale et le processus concomitant de respiration/osmorégulation constituent les principales voies d'absorption des ETM (Waite et al, 1988). Même si la contribution respective de chacune de ces deux voies est difficile à quantifier, il est important de signaler le très faible taux d'assimilation lors de la digestion (< 5 %) de la plupart des ETM (Environnement Canada, 2003). La contamination par ingestion ne pourra donc se révéler importante que pour des organismes ayant un comportement alimentaire qui les expose à des niveaux de contaminants élevés. Ainsi, compte tenu du fait que les sédiments accumulent les concentrations les plus élevées et les charges les plus importantes dans les écosystèmes dulçaquicoles (Hynes, 1990), l'ingestion de sédiment et de nourriture contaminés représente une voie de contamination importante pour les poissons évoluant dans des milieux impactés par les métaux (Kovalsky et al, 1967 ; Emery et al, 1981, Swanson,

1982, 1983 et 1985). Les espèces de poissons benthiques se nourrissant d'organismes benthiques et évoluant à la surface des sédiments sont donc celles qui sont les plus susceptibles d'accumuler de larges quantités de métaux contrairement aux espèces pélagiques (Ribera *et al*, 1996).

I.2.3/ ETM dans les sédiments

Malgré la forte solubilité de certains contaminants métalliques dans les eaux de surface (Cowart et Burnett, 1994), les sédiments accumulent les concentrations les plus élevées dans les écosystèmes estuariens (Hynes, 1990). Cette faculté des sédiments à fixer de grandes quantités de métaux confère donc à ce compartiment du biotope un rôle de stockage significatif (Ribera *et al*, 1996) avec une possibilité de relargage dans la colonne d'eau (Woods, 2009). Le compartiment sédimentaire n'est pas donc isolé du reste de l'écosystème et l'on peut s'interroger sur le rôle des sédiments pollués qui pourraient se comporter comme une source de contaminants pour le milieu aquatique par diffusion des métaux sédimentaires vers la colonne d'eau. Ce rôle de puits (Spencer et MacLeod, 2002) et de source de contamination (MacFarlanne et Burchett, 2000) fait que ce compartiment occupe une place de choix dans l'étude des ETM dans les hydroosphères (Sprovieri *et al*, 2007).

I.3/ Sédiments : puits et sources de contaminants métalliques

Le sédiment est un compartiment complexe et relativement hétérogène formé d'eau, de matériaux détritiques, de composés minéraux et organiques (Power *et al*, 1992). Il est défini comme un ensemble constitué par la réunion de particules plus ou moins grosses ou de matières précipitées ayant, séparément, subi un certain transport (Foucault *et al*, 1980). Le sédiment joue un rôle important dans le devenir des polluants dans l'eau qu'ils peuvent fixer ou adsorber puis transporter et déposer dans un autre milieu (Marchand *et al*, 2006).

I.3.1/ Origine des sédiments

Le sédiment est un matériau issu du dépôt des matières en suspension dans l'eau dérivant, elles même, de l'érosion des roches et des sols, de matières détritiques organiques et de la flocculation d'éléments colloïdaux et n'ayant pas encore subi de transformation diagénétique (Guézennec, 1999 ; Ramade, 2001). Les caractéristiques

essentielles du sédiment sont sa granulométrie et sa composition qui sont souvent liées à son origine (Duchaufour, 1983).

I.3.1.1/ Granulométrie

Les sédiments sont classés en fonction de la taille de leurs particules. Une classification des sédiments a été proposée par l'AFNOR mais la classification la plus connue et la plus utilisée est celle de Bellair et al (1977) établie comme suit :

- les sédiments grossiers principalement constitués de sable et de matériel inorganique silicaté caractérisés par des particules de diamètre supérieur à 63 µm. Ces sédiments qualifiés de terrigène, c'est-à-dire issus de l'érosion, sont caractérisés par une faible cohésion et une surface de contact des différentes particules faible. Ils sont donc peu associés aux contaminants et sont généralement composés de graviers (diamètre supérieur à 2 mm) et de sables (diamètre compris entre 63 µm et 2 mm).
- les sédiments fins constitués de minéraux argileux ayant un diamètre compris entre 0,2 et 2 µm et de silt avec un diamètre compris entre 2 µm et 63 µm. Ces sédiments qui peuvent également contenir de la matière organique sont caractérisés par des particules fines très cohésives et chargées négativement avec une surface de contact importante ; ces caractéristiques leur confèrent un grand pouvoir adsorbant vis à vis des contaminants métalliques.

La connaissance de la granulométrie est donc particulièrement importante car les ETM se trouvent préférentiellement adsorbés sur les fractions fines. Celles-ci présentent de très grandes surfaces spécifiques comportant de nombreux sites d'adsorption constitués de composés actifs pour les ETM tels que les hydroxydes ou les matières organiques (Carpentier et al, 2002). La matière organique sédimentaire, caractérisée par le carbone organique, est constituée de macromolécules polymérisées hétérogènes ; elle possède des sites hydrophiles qui lui permettent de s'adsorber à la surface des particules argileuses et de complexer de nombreux contaminants (Burton, 1992 ; Bonnet, 2000).

I.3.1.2/ Composition

Globalement, un sédiment présente une composition chimique relativement hétérogène dont les caractéristiques principales sont régies par la présence d'éléments majeurs (Boust, 1999). Sa composition est variée et partiellement liée à la minéralogie des

bassins versants et à la structure du couvert végétal régional (Garrivier, 1995). On distingue principalement 3 composants: l'eau interstitielle, la phase organique et la phase inorganique.

Eau interstitielle

L'eau interstitielle correspond à l'eau qui occupe l'espace entre les particules sédimentaires et représente une fraction importante du sédiment généralement entre 20 et 90% du volume des sédiments de surface mais ces pourcentages diminuent avec la profondeur suite à la compaction des particules sédimentaires (Förstner, 1987). La texture du sédiment en lui-même, joue également un rôle important dans sa teneur en eau: plus la porosité d'un sédiment est faible, moins il est riche en eau. Les ETM sont présents dans les eaux interstitielles sous forme d'ions libres, de complexes inorganiques et organiques dissous, ou sont liés aux matières particulières en suspension (figure I.2) (Quentin et al, 2001).

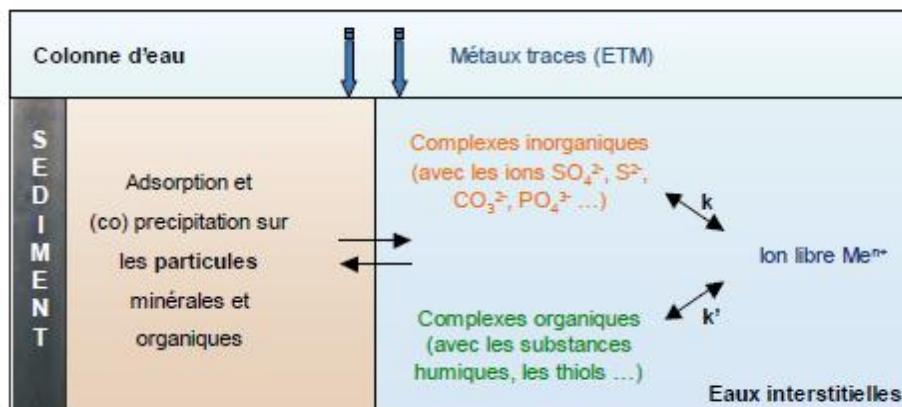


Figure I.2: Spéciation des éléments traces sur les sédiments et les eaux interstitielles
(Quentin et al, 2001)

Selon Marot (1997), quatre types d'eau interstitielle peuvent être distingués : l'eau libre, l'eau capillaire, l'eau colloïdale et l'eau pelliculaire.

- l'eau libre correspond à l'eau circulant librement entre les particules et séparable des grains solides par simple décantation.
- l'eau capillaire occupe des pores interconnectés très fins et correspond à l'eau liée aux particules fines par des forces de capillarité. Elle s'élimine par des procédés mécaniques de séparation solide-liquide.

- l'eau colloïdale forme les hydrates en réagissant avec les différents éléments du sédiment et s'élimine de la même manière que l'eau capillaire.
- l'eau intercellulaire est chimiquement liée à la surface des particules et constitue un film autour d'elles ; elle n'est séparable de la matrice solide que par des moyens thermiques.

Phase inorganique

Les débris de squelettes et coquilles animales ainsi que les minéraux provenant de l'érosion de l'écorce terrestre constituent la partie inorganique du sédiment. Les argiles, les silicates et les carbonates en sont les constituants majeurs et sont repartis selon différentes tailles de particules (d'environ 0,1 µm à plusieurs mm) (Lesven et al, 2008).

Les matières inorganiques peuvent être d'origine détritique (SiO_2 , TiO_2 , $(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), biogénique (CaCO_3 , SiO_2 , CaPO_4) et ou fabriquées *in situ* dans la colonne d'eau ou à la surface des sédiments (FeS_2 , MnO , MnCO_3) (Burdige, 2006). Elles sont généralement enrobées d'hydroxyde de fer et de manganèse et de substances organiques qui leur confèrent une grande capacité d'adsorption vis à vis des contaminants (Sposito, 1989).

Phase organique

La matière organique (protéines, lipides, sucres, acides humiques et fulviques) occupe dans le sédiment un faible volume mais joue un rôle nutritif essentiel vis-à-vis des organismes benthiques microbiens et du macrobenthos. Du fait de la nature de ses sites d'adsorption, d'une part, elle contrôle en partie la biodisponibilité des contaminants métalliques (Razak et al, 1996) et, d'autre part, régule la mobilité d'un grand nombre de contaminants, en particulier les composés organiques non ioniques (Power et al, 1992).

Selon sa taille, la matière organique peut être classée en carbone organique dissous ($\text{COD} < 1 \text{ kDa}$), colloidal ($1 \text{ kDa} < \text{COC} < 0,22 \text{ } \mu\text{m}$) et particulaire ($\text{COP} > 0,22 \text{ } \mu\text{m}$) (Bonnet, 2000). Le carbone organique particulaire (COP) est constitué de biomolécules telles que les acides organiques, les amines ou les polysaccharides produits par les microorganismes ainsi que les substances humiques (Gourlay, 2004). Toutes ces molécules présentent certaines caractéristiques qui seront déterminantes pour leur interaction avec les ETM (Sposito, 1989).

Par ailleurs, la fraction organique comprend deux catégories :

- les substances non humiques qui sont des composés relativement simples et de structure connue appartenant à la chimie classique : agents pathogènes, acides organiques, acides aminés, protéines, glucides.
- les substances humiques qui constituent une famille de macromolécules organiques d'origine naturelle. Elles proviennent de l'évolution des matières organiques fraîches sous des processus chimiques et enzymatiques et peuvent constituer entre 85 et 90% de la fraction organique totale du sédiment (Colin, 2003).

Dans le corps des sédiments, les substances humiques se regroupent avec les particules minérales pour former des associations organo-minérales soit par simple physisorption de la substance humique ; soit par complexation mixte d'un même ion métallique (Marot, 1997).

Cette composition du sédiment (eau, matière organique biodégradable en présence d'organismes benthiques comme les bactéries sulfatoréductrices) va induire, dès l'interface eau-sédiment, des transformations biogéochimiques encore appelées diagenèse. De telles transformations vont modifier, parfois de façon importante, la répartition des ETM dans les phases solide et liquide des sédiments, ainsi que leur comportement (Salomons et al, 1984).

I.3.2 / Transformations biogéochimiques sédimentaires : des particules à la roche

La colonne sédimentaire ne peut pas être simplement considérée comme un simple lieu d'accumulation de particules en présence d'eau avant leur cimentation pour être transformées en des roches sédimentaires. En effet, dès l'interface eau-sédiment, des transformations biogéochimiques communément appelées diagenèse s'opèrent. Les processus de diagenèse sont complexes et variés et sont globalement dominés par deux phénomènes : la compaction et la cimentation. Si la compaction est un phénomène physique qui conduit à une élimination de l'eau interstitielle et à un rapprochement des particules élémentaires, la cimentation, quant à elle, est un processus chimique qui contribue à souder ces particules entre elles transformant ainsi le sédiment en une roche (Billon et al, 2001).

Une revue détaillée de ces processus diagénétiques qui conditionnent la fixation des ETM dans les particules sédimentaires est décrite ci-après.

I.3.2.1/ Activités microbiologiques

Les cycles biogéochimiques sont gouvernés par des processus clés que sont la décomposition et l'enfouissement de la matière organique (MO) dans le sédiment. Le niveau de décomposition de la MO et le réseau trophique bactérien sont intimement liés et constituent le moteur principal de la diagenèse précoce (Schultz *et al.*, 2008).

Dans les sédiments, nombre d'éléments existant à différents états d'oxydation se distribuent dans les eaux interstitielles et les particules et participent dans des processus biologiques pouvant induire un déséquilibre momentané dans le sédiment. L'obtention du retour à l'équilibre s'opère par oxydation de cette MO par l'intermédiaire d'accepteurs terminaux d'électrons (oxydants) et est régi par l'activité bactérienne (Garban *et al.*, 1995). Cette opération qui induit une cascade verticale de réactions d'oxydoréduction est conditionnée par des facteurs thermodynamiques et cinétiques, la disponibilité de l'oxydant ainsi que la biodiversité bactérienne. Elle utilisera préférentiellement l'oxydant libérant la plus grande énergie libre par mole de carbone organique oxydé. Lorsque cet oxydant sera épuisé, le processus redox se poursuivra en utilisant l'oxydant suivant. Au cours de la décroissance du potentiel d'oxydation, différentes espèces vont alors successivement s'oxyder : l'oxygène dissous, le nitrate, les hydroxydes de fer et de manganèse et finalement le sulfate (figure I.3).

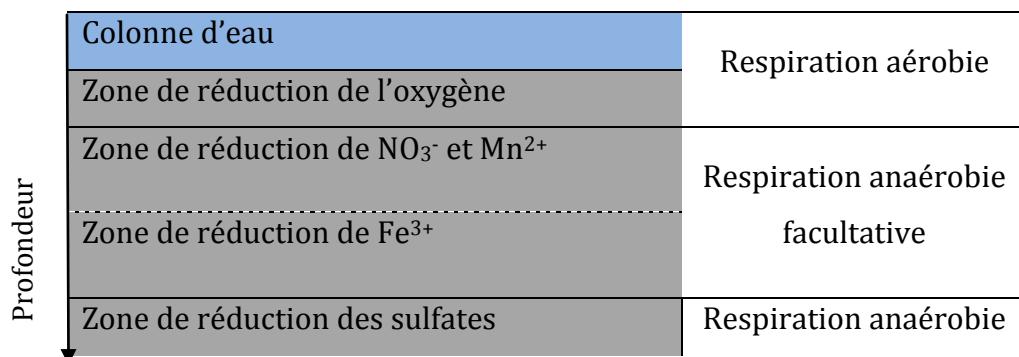


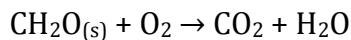
Figure I.3 : Séquence des oxydants successifs utilisés par la bactérie pour la minéralisation du carbone organique dans les sédiments (Salamons et Stigliani, 1995)

Oxygène

Dans l'interface eau-sédiment qui est un milieu aérobie, la matière organique est d'abord oxydée par l'oxygène (premier oxydant à être activement consommé) ce qui modifie la composition chimique des sédiments et de l'eau interstitielle (Evans, 1977). Cette oxydation de la matière organique conduit à un relargage des ETM qui y étaient initialement associés. Les métaux ainsi libérés en phase dissoute peuvent suivre deux

voies : soit rester en solution (cas du Cd et du Cu) et ensuite diffuser dans la colonne d'eau, soit s'adsorber ou coprécipiter avec des oxydes de Fe et de Mn ou sur des matières humiques condensées présentes à l'interface eau-sédiment (cas du Pb) (Evans, 1977).

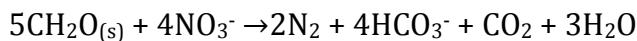
La minéralisation de la matière organique sédimentaire (représentée de manière simplifiée par $\text{CH}_2\text{O}_{(s)}$ dans ce travail) nécessite une consommation d'oxygène selon la réaction suivante :



La profondeur de pénétration de l'oxygène dépend avant tout de la quantité de matière organique présente (Vansimaeys, 2011). Ainsi, dans les sédiments pélagiques dits profonds, la faible teneur en matière organique va limiter la consommation en oxygène qui sera alors présent sur plusieurs centimètres. En revanche, pour des sédiments peu profonds riches en matière organique (rivière, zones côtières subissant d'importants « upwellings »), l'oxygène est très vite consommé et disparaît souvent dès les premiers millimètres (Bonnet, 2000). L'énergie libérée lors de la première phase de décomposition de la MO conduit à l'intervention d'un autre oxydant, le nitrate (Reeburgh, 1983).

Nitrates

La matière organique apporte au sédiment l'azote qui, par hydrolyse, conduit à la production de l'ion ammonium. Ce dernier est oxydé par les bactéries en nitrite puis en nitrate. Dans le sédiment qui est généralement un milieu réducteur, les nitrates sont réduits en azote gazeux par les bactéries dénitritifiantes. La réduction des nitrates s'accompagne d'une oxydation du carbone organique selon la réaction suivante (Gabelle, 2006):



Cette dénitritification est souvent limitée, dans les sédiments fluviaux, aux 2-3 premiers cm étant donné le faible flux des nitrates de la colonne d'eau vers le sédiment (Vansimaeys, 2011).

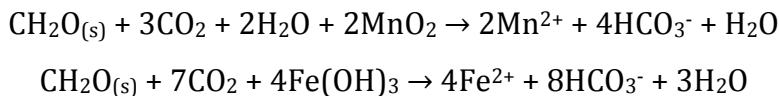
Dans des conditions de sédiments suboxiques (anaérobiose-oxique: c'est-à-dire absence d'oxygène moléculaire, mais présence d'oxydants tels que les nitrates), les nitrates subissent des processus diagénétiques durant lesquels ils sont utilisés comme

récepteurs d'électrons lors de la dégradation bactérienne de la matière organique (Froelich *et al*, 1979; Burdige, 2006).

Oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse

Après épuisement de l'oxygène et des nitrates, le processus d'oxydation se poursuit avec les oxydes et les hydroxydes de fer et de manganèse qui sont les oxydants les plus puissants. Le fer et le manganèse sont présents dans le sédiment sous forme de minéraux composés d'un mélange complexe d'oxydes et d'hydroxydes. La dégradation de plus en plus avancée de la matière organique entraîne une instabilité des oxydes de manganèse (III et IV) et de fer (III) (Da Silva *et al*, 2002). Il va en résulter une dissolution des ETM adsorbés sur ces oxydes (Salomons *et al*, 1984). En particulier des concentrations importantes d'ETM s'accumulent à l'interface d'oxydoréduction lors de la formation diagénétique des oxyhydroxydes de Fe et Mn (Douglas et Adeney, 2000).

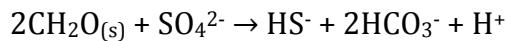
Cependant, les oxydes de fer étant plus abondants dans les sédiments que les oxydes de manganèse, ils jouent un rôle plus important dans l'oxydation de la matière organique (Vansimaeys, 2011) comme l'indique les schémas réactionnels ci-dessous :



Sulfates

Dans l'environnement, le soufre existe à divers degrés d'oxydation qui sont compris entre -II et +VI selon les conditions oxydoréductrices du milieu. Dans les sédiments côtiers, les formes minérales stables sont les sulfures, le soufre élémentaire et les sulfates. Dans un milieu oxique, le soufre parvient à l'interface eau/sédiment essentiellement sous forme de sulfate, mais également sous forme organique (Gabelle, 2006).

La réduction des sulfates en sulfures d'hydrogène est due à l'activité des bactéries sulfatoréductrices et s'effectue selon la réaction suivante :



Même si la majorité des sulfures (formes les plus réduites du soufre que l'on trouve dans le milieu naturel) issus de la réduction des sulfates est réoxydée selon des procédés chimiques (Berner, 1984) et biologiques (Jorgensen, 1982) en sulfates, sulfites (SO_3^{2-}) et

thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$), le reste sera présent sous forme de sulfures organiques (comme les thiols), de sulfure d'hydrogène (H_2S) et de l'amphotère qui lui est associée (HS^-).

L'oxydation des sulfures ou la réaction entre les sulfures et le soufre élémentaire conduisent à la formation des polysulfures. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans la conversion des sulfures de fer en pyrite (Gagnon et al, 1995) et dans la complexation des métaux présents à l'état de traces (Zn, Cd, Pb) (Boulègue et al, 1982). Les sulfures dissous formés s'accumulent ainsi progressivement dans les eaux interstitielles et sont susceptibles de précipiter avec de nombreux métaux traces présents en solution et tout particulièrement avec le fer (Morse et al, 1998). Le sulfure d'hydrogène résultant de la réduction des sulfates peut réagir avec les minéraux contenant du fer pour former des sulfures de fer.

A l'inverse, l'immobilisation des ETM peut être due à une réduction des sulfates en sulfures qui se complexent avec les cations métalliques pour précipiter sous forme de sulfures métalliques. Une mobilisation des ETM par les microorganismes peut être due à une oxydation du soufre conduisant à une acidification du milieu et donc à une dissolution des ETM par baisse du pH (Cooper et al, 1998). Ces minéraux jouent également un rôle majeur dans la distribution des éléments traces d'où l'importance de la compréhension du cycle du soufre dans l'environnement sédimentaire (figure I.4) pour l'étude de la diagenèse précoce.

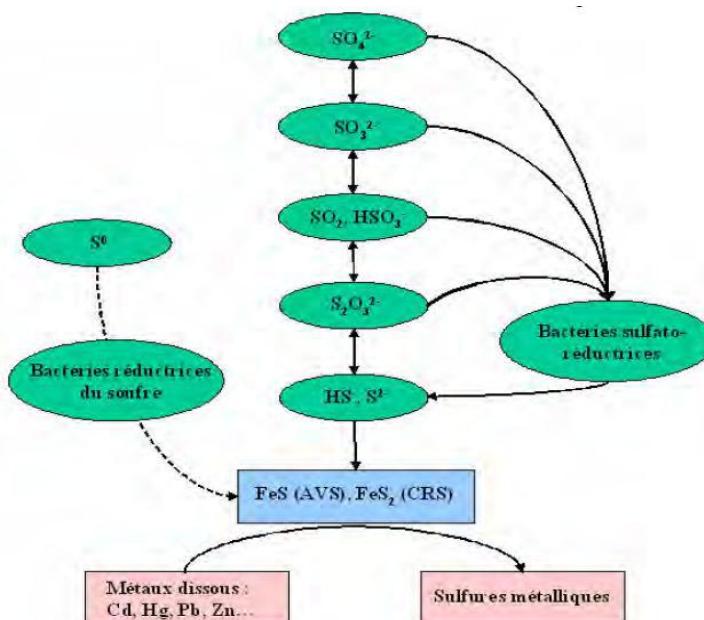


Figure I.4: Cycle simplifié du soufre dans le sédiment (Gabelle, 2006)

Par ailleurs, il convient de noter qu'en dehors de leur rôle dans la minéralisation de la MO (dans le processus diagénétique), les bactéries produisent et excrètent des métabolites qui peuvent avoir des propriétés oxydantes, réductrices, alcalines, acides ou complexantes, tant vis-à-vis des minéraux solides que des éléments libérés en solution. Enfin, que ceci soit ou non justifié par leurs besoins nutritionnels, elles peuvent absorber dans leurs cellules ou fixer sur leurs constituants cellulaires (par exemple leurs parois) des éléments métalliques et agir alors comme de véritables pièges à éléments minéraux (Berthelin *et al*, 1995 ; 1988) (figure I.5). Ces communautés microbiennes, responsables de modifications locales des conditions physicochimiques, jouent ainsi un rôle important sur les flux de métaux à l'interface eau-sédiment (Tessier *et al*, 1993).

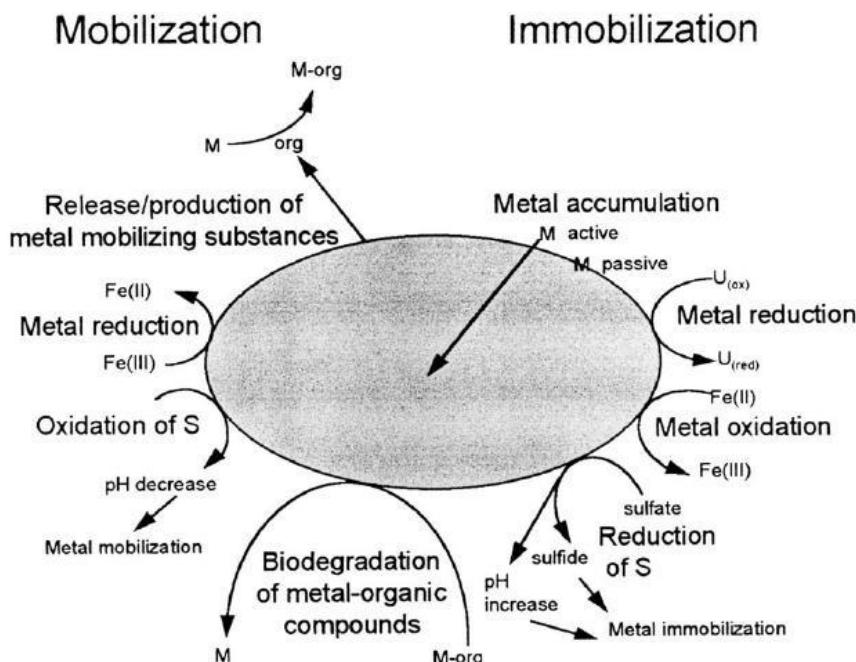


Figure I.5 : Interactions microorganismes- métaux (Ledin, 2000)

I.3.2.2 / Transformations chimiques

Les réactions d'oxydo-réductions ne sont pas les seules à se produire et à influencer la dynamique et l'évolution de la colonne sédimentaire. Des transformations purement chimiques qui induisent nombre de réactions complexes (précipitation, dissolution ou recristallisation) entre la phase particulaire et la phase dissoute s'associent à ces réactions (figure I.6) (Du Laing *et al*, 2009a). Ainsi, de telles transformations peuvent influencer les concentrations en éléments dans les eaux interstitielles (Li *et al*, 2001 ; Yuan *et al*, 2004).

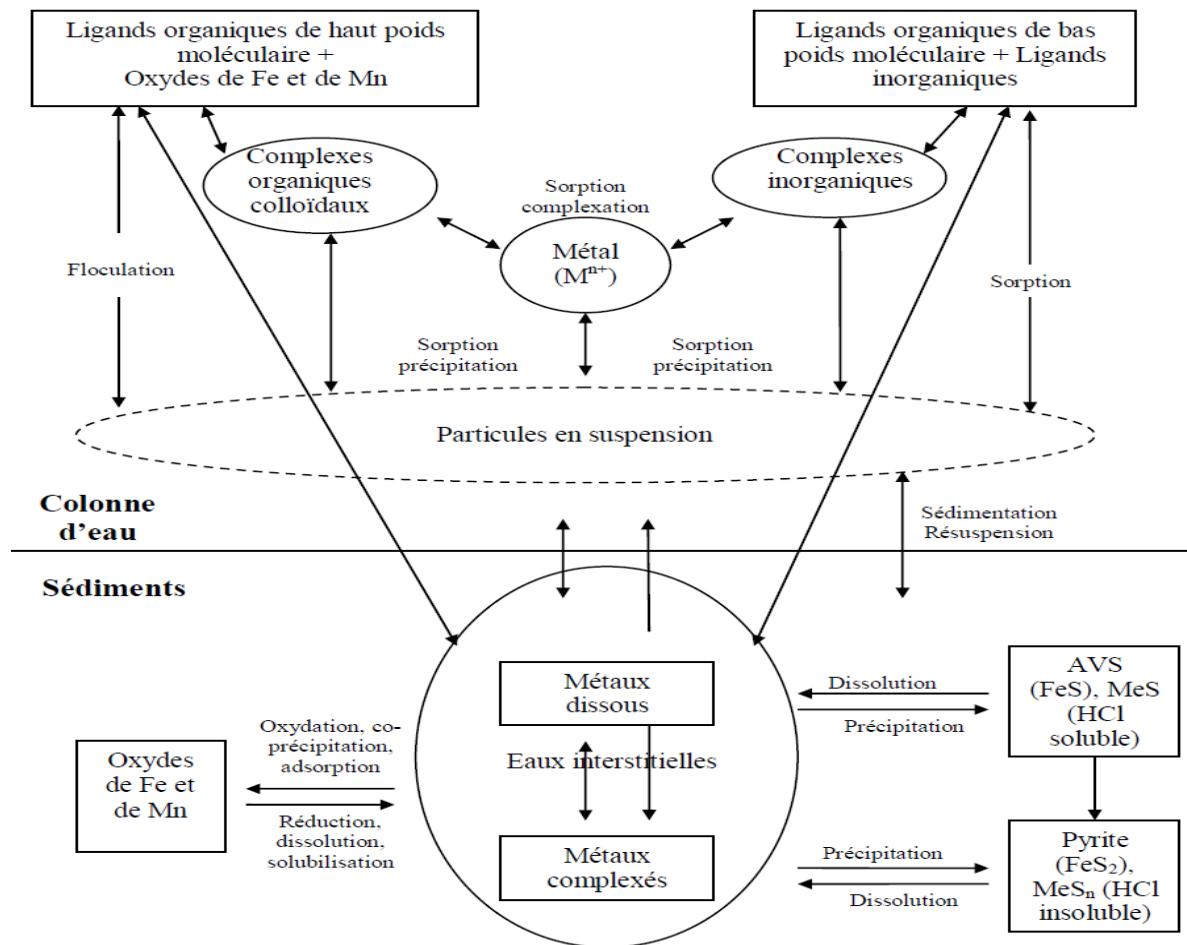


Figure I.6 : Transformations chimiques des ETM à l'interface eau- sédiment (Audry, 2003 et Burdige, 2006)

Réactions de précipitation

Décrisées par un changement d'état qui conduit, à partir d'une phase liquide, à un solide de structure régulière et ordonnée, les réactions de précipitation sont nombreuses, variées et concernent un grand nombre d'espèces dans les sédiments.

De façon générale, les minéraux diagénétiques les plus fréquents sont les carbonates (calcite, dolomite), les silicates, les minéraux argileux et les minéraux ferrifères (oxydes tels que la sidérite, l'hématite ou les sulfures comme la pyrite) (Gabelle, 2006). On peut ainsi, par exemple, observer la précipitation de la calcite, de la dolomite ou encore de la sidérite qui va bien entendu influer sur les teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} ainsi que sur l'alcalinité dans les eaux interstitielles (Billon et al, 2002).

D'autre part, on peut également observer la formation de sulfures métalliques dans les sédiments anoxiques, en particulier, les sulfures de fer qui associent le Fe^{2+} libéré dans

les eaux interstitielles lors de la dégradation de la matière organique aux sulfures dissous produits par les bactéries sulfato-réductrices (Morse, 1998).

En fin de compte, les réactions de précipitation jouent un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces au sein du sédiment.

Réactions de dissolution

La dissolution peut être considérée comme la réaction inverse de la précipitation. Ce processus est important car il contribue à la modification de la composition minéralogique d'origine. Par ailleurs, la redissolution contribue largement à la recristallisation de nouvelles phases, car elle permet la croissance rapide de nouveaux minéraux grâce au renouvellement des éléments en solution. C'est la réaction type qui affecte de nombreux minéraux dont tout particulièrement les silicates (Gabelle, 2006). A ces réactions principales qui entraînent la précipitation de nombreux éléments, il faut ajouter les réactions de co-précipitation ou d'adsorption de certains métaux traces (Pb, Cd, Cu, Zn).

La co-précipitation concerne les processus d'incorporation (ou de combinaison) de composés solubles présents dans l'environnement d'un cristal en formation. La solution n'est alors pas saturée en l'espèce co-précipitée (Gabelle, 2006).

L'adsorption de surface quant à elle est susceptible de causer une contamination d'autant plus importante que l'aire spécifique du précipité est grande. Dans le milieu naturel, des métaux tels que Cd, Pb, Zn ou Cu peuvent être adsorbés ou liés à un grand nombre de particules minérales telles que les oxydes de fer et de manganèse, les sulfures ou bien encore la matière organique (Gabelle, 2006).

On comprend donc que ces réactions de précipitation, d'adsorption et de (co)précipitation jouent un rôle important dans la distribution et la biodisponibilité des espèces métalliques au sein du sédiment.

Réactions de recristallisation

La recristallisation est une modification cristallographique d'un composé (sans modification de composition chimique). Elle traduit une évolution d'un minéral vers une stabilité plus grande, donc une énergie libre plus faible. On peut alors définir les polymorphes qui correspondent à des minéraux de même composition chimique mais ayant cristallisé dans des systèmes différents. L'exemple le plus connu est celui de la

recristallisation de l'aragonite (orthorhombique) en calcite (rhomboédrique) (Werner, 1991).

I.3.2.3 / Bioturbation

La bioturbation est un processus physique majeur faisant partie des phénomènes qui contrôlent la diagenèse précoce en affectant le sédiment situé à proximité de l'interface avec la colonne d'eau (Gabelle, 2006).

Elle rassemble les processus de remaniement sédimentaire d'origine biologique, dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Schmidt et al (2007), en étudiant le lien entre le mélange des sédiments superficiels et l'activité biologique benthique, ont montré que la bioturbation a des conséquences directes ou indirectes sur les mécanismes ayant lieu dans la colonne sédimentaire (figure I.7). Les activités de la macrofaune, que ce soit par le creusement de galeries ou de terriers, le fouissage ou encore l'ingestion de sédiment, vont ainsi modifier l'environnement sédimentaire en générant son homogénéisation parfois jusqu'à 10 cm de profondeur et en le ré-oxydant partiellement (Gabelle, 2006). Il en résulte une remobilisation de certains ETM qui vont être biodisponibles donc toxiques pour les organismes vivant dans le milieu.

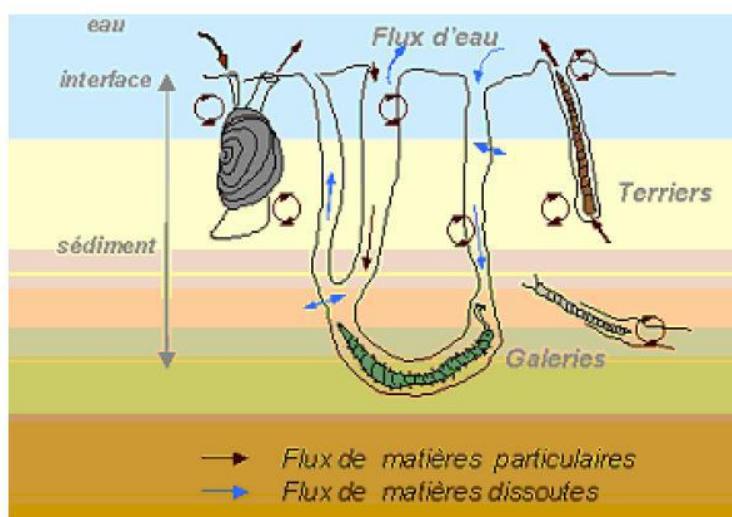


Figure I.7 : Processus de bioturbation à l'interface eau-sédiment (Gabelle, 2006)

Toutes ces modifications entraînent des changements de propriétés physiques, biologiques et chimiques de la matrice sédimentaire. Il est par exemple avéré que le remaniement sédimentaire induit par les organismes benthiques modifie la stabilité du sédiment (Mortimer et al, 1999), certains processus comme la dénitrification (Gilbert et

al, 1995) mais aussi la dynamique de population de certains organismes (Kearns et al, 1996).

I.3.3/ Fixation des ETM dans le sédiment

I.3.3.1/ Principales phases fixatrices (porteuses) des ETM dans le sédiment

Dans les sédiments, les ETM peuvent être inclus dans le réseau ou adsorbés à la surface de différentes phases organiques ou minérales qui sont qualifiées de « porteuses » (Quantin, 2001 ; Miller et Orbock Miller, 2007 ; Nobi et al, 2010). Les argiles, les oxyhydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates, les sulfures et la matière organique constituent les principales phases fixatrices des ETM dans le compartiment sédimentaire.

Au fond des cours d'eau, à partir de quelques centimètres de profondeur, le sédiment est dans un état réduit. Dans ces conditions, des quantités importantes de métaux sont associées à des sulfures (Cauwenberg and Maes, 1997; Da Silva et al, 2002; Isaure et al, 2002; Osán et al, 2002; Huguet, 2009; Van Damme et al, 2010).

Les formes réduites, telles que les sulfures, ne sont cependant pas les seules phases fixatrices de métaux dans les sédiments en fond de cours d'eau. Les carbonates et les oxyhydroxydes de fer et de manganèse jouent également un rôle non négligeable dans la fixation des métaux dans ces conditions (Billon et al, 2002; Isaure et al, 2002; Lacal et al, 2003; Caplat et al, 2005; Kelderman and Osman, 2007; Larner et al, 2008; Lesven et al, 2010; Van Damme et al, 2010). Par opposition, en milieu oxique, le carbone organique joue les premiers rôles dans la fixation des ETM (Saulnier et Mucci, 2000 ; Zoumis et al, 2001).

Phase argileuse

Les argiles sont constituées principalement de silicates d'aluminium hydratés et correspondent à la fraction sédimentaire de taille inférieure à 2 µm (Bellair et al, 1977). Caractérisées par une surface spécifique variant de 5 à 800 m².g⁻¹ et des charges de surface négatives (Lacal et al, 2003), les argiles présentent une grande affinité pour les cations métalliques (Farrah et al, 1980) qu'elles fixent par échange d'ions compensateurs. Ainsi, selon leur capacité d'échange d'ions métalliques, les argiles de type kaolinite, illites, smectites fixent préférentiellement dans l'ordre croissant les ETM

qui sont inclus dans les réseaux silicatés sous une forme très peu disponible, ou encore adsorbés à la périphérie des argiles (Vansimaeys, 2011 ; Juste, 1995).

Phase carbonatée

Les minéraux carbonatés les plus fréquemment rencontrés dans les sédiments sont la calcite (CaCO_3) et la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Les carbonates Ca/Mg sont souvent présents sous formes d'enrobages autour d'autres minéraux (Sposito, 1989).

Les minéraux carbonatés étant très solubles, l'interface entre la solution et les minéraux est très instable. En effet, des réactions de dissolution et de précipitation ont lieu à cette interface, ce qui génère des flux continus de cations et de carbonates à la surface des solides. Des études ont révélé que Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, peuvent co-précipiter avec la calcite (CaCO_3) (Issaure, 2001 ; Piou et al, 2009). Cette dernière est, en effet, le constituant majeur qui intervient dans la fixation des éléments traces, soit par adsorption, précipitation d'hydroxydes ou de carbonates, soit par insertion dans le réseau de CaCO_3 (Osman et al, 2007).

Cependant, en milieu naturel, même contaminé, les teneurs en métaux ne sont généralement pas suffisantes pour permettre la précipitation de carbonates métalliques (Billon et al, 2002) qui sont très solubles en milieu acide ou proche de la neutralité. Toutefois, la formation de carbonate métallique peut avoir lieu en milieu alcalin riche en CO_2 dissous mais ces précipités sont facilement solubilisés lors d'une acidification du milieu (Alloway, 1995b).

Phases oxyhydroxydes de fer et de manganèse

Dans la majorité des sédiments, les oxydes de fer et de manganèse représentent la phase de rétention privilégiée de beaucoup de métaux (Lesven, 2008). Les hydroxydes de fer sont les plus répandus dans les sédiments et leur précipitation se fait initialement sous forme de ferrihydrite pour évoluer ensuite par déshydratation vers des formes cristallisées telles que la goethite (Fe_2OOH) ou l'hématite (Fe_2O_3) (Pedro, 2007). Les oxyhydroxydes de fer sont généralement des particules de très petite taille (10 à 50 nm de diamètre) ce qui leur confère une surface spécifique très élevée ($> 100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et leur permet d'interagir avec les argiles, la matière organique solide et dissoute et les éléments traces métalliques (Corami et al, 2008).

Les sites de complexation des oxydes de fer sont constitués de groupements hydroxyles qui n'ont pas tous la même réactivité. La fixation des ETM sur la surface des oxydes de fer se fait d'abord par complexation : Pb sur la ferrihydrite (Xu et al, 2006), Cd et Zn sur la goethite (Mustafa et al, 2004 ; Corami et al, 2008) et ensuite par précipitation.

Les oxydes de manganèse les plus abondants dans les sédiments sont les birnessites. Celles ci possèdent une charge de surface généralement négative à pH peu élevé (Piou et al, 2009), elles peuvent donc fixer une grande quantité de cations métalliques par adsorption ou co-précipitation (Miller et Orbock Miller, 2007).

Phase sulfure

Dans les sédiments fluviaux frais contaminés en éléments traces métalliques, les sulfures sont la phase fixatrice majoritaire de certains éléments traces métalliques (Isaure et al, 2002).

Les sulfures inorganiques présents dans les sédiments se répartissent en deux groupes selon les techniques utilisées pour les extraire :

- les « acid volatil sulfide » (AVS) : ils sont instables et essentiellement constitués par les mono-sulfures de fer et de manganèse mais également PbS et CdS (Rickard et Morse, 2005). De par leur forte volatilité, les AVS sont extraits à froid à l'aide d'une solution molaire d'acide chlorhydrique (Allen et al, 1993).
- les chromium reducible sulphur (CRS) : Contrairement au AVS, ils sont plus résistants et sont formés par la pyrite de fer (FeS_2) et le soufre élémentaire qui ne sont pas solubles lors de l'extraction des AVS (Billon, 2001). Cette phase qualifiée de réfractaire est extraite à chaud à l'aide d'un réducteur : le Cr^{2+} .

Les principaux sulfures qui sont le mono-sulfure de fer (FeS), appelé greigite et le bisulfure de fer appelé pyrite jouent un rôle primordial dans la fixation des métaux divalent (Cd, Ni, Zn, Cu, Pb). En précipitant les ETM, ils peuvent donc réduire leur mobilité et leur biodisponibilité.

Phase organique

La matière organique dans les cours d'eau tient un rôle majeur puisqu'elle est le moteur de la diagenèse précoce. Sa dégradation débute dès la colonne d'eau et se poursuit dans le sédiment (Piou et al, 2009). Elle participe efficacement à la fixation des ETM qui

peuvent être retenus sous forme échangeable (donc assez facilement mobilisable) ou à l'état de complexes dans lesquels ils sont plus énergiquement fixés (Qin et al, 2004 ; Matobola, 2013).

La décomposition de la matière organique, les exsudats des racines et des métabolites microbiologiques produisent des acides organiques à faibles poids moléculaires (Lesven, 2008). Ces molécules peuvent former des complexes solubles avec les cations métalliques et donc modifier leur fixation sur les oxyhydroxydes, la matière organique, les argiles et augmenter leur solubilité (Mamoudou, 2008).

D'autres phases constituées de particules de silice (quartz) ou d'aluminosilicates non argileux (feldspath, albite) existent même si elles ne sont pas significatives en tant que porteuses (Horowitz, 1991). Toutefois, des dépôts de surface avec lesquels les ETM vont ensuite s'associer peuvent se former sur ces phases (Ayrault et al, 2008).

I.3.3.2 / Mécanismes de fixation des éléments traces métalliques dans le sédiment

La fixation des ETM dans les différentes phases porteuses d'un sédiment peut se faire selon différents processus géochimiques (adsorption, complexation, précipitation) responsables des transferts de ces éléments entre l'eau interstitielle et la phase particulaire (Buccolieri et al, 2006 ; Nobi et al, 2010 ; Du Laing et al, 2009) (figure I.8).

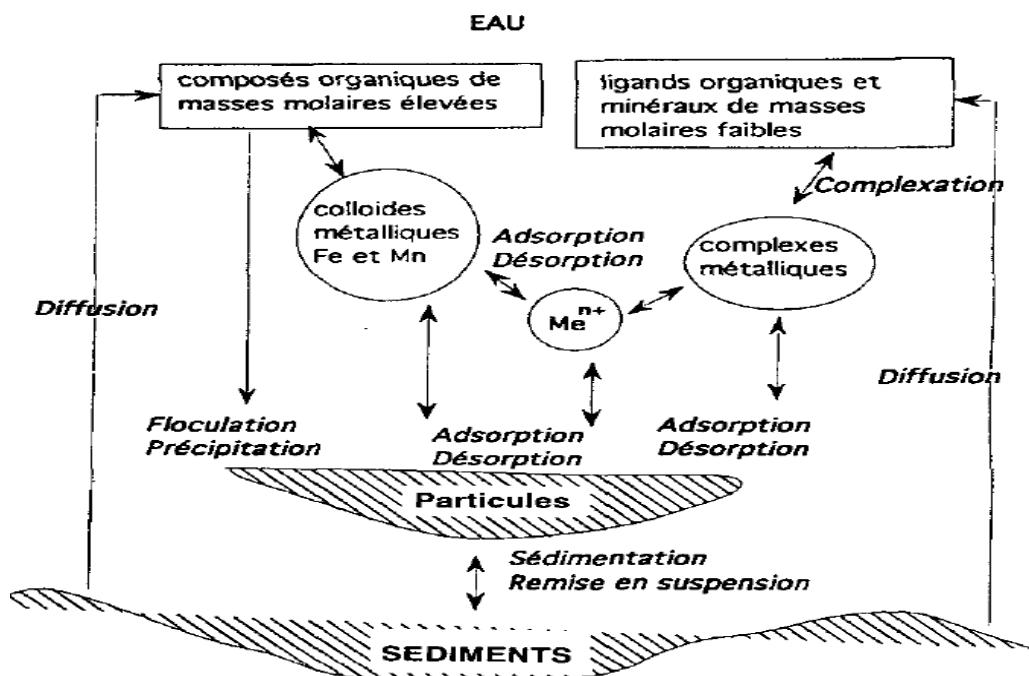


Figure I.8 : Représentation schématique d'un système d'échange eau-sédiment (Lesven, 2008)

Les métaux se fixent alors, en partie, via des sites réactifs de surface, c'est-à-dire des entités chimiques susceptibles de réagir avec des espèces chimiques de la solution (protons, cations, molécules neutres) (Sigg et al, 1992). Les différents mécanismes géochimiques qui contrôlent la fixation des ETM sont décrits ci-dessous.

I.3.3.2.1/ Adsorption

L'adsorption ou échange d'ions correspond à la formation d'un complexe de sphère externe, c'est-à-dire que les ions adsorbés gardent leur sphère d'hydratation et sont retenus via les charges de surface par des interactions électrostatiques. Ce type de complexe se caractérise par la présence d'au moins une molécule d'eau entre l'ion adsorbé et les groupes fonctionnels de surface. Les métaux retenus par ces types de liaisons très fréquents dans les minéraux argileux sont considérés mobiles car facilement échangeables (Manceau et al, 2002). Ces échanges sont d'autant plus importants que la teneur en matières organiques est élevée.

Suivant le type d'oxyde, la force d'adsorption des ETM est différente. Ainsi sur la goethite, le cuivre est le métal le plus fortement adsorbé suivi par le Pb, Zn, Cd, Co, Ni et Mn alors que sur l'hématite, les forces d'adsorption du Cu et du Pb sont inversées (McKenzie, 1980; Gerth et Brümmer, 1983).

L'adsorption des ETM est influencée par le pH dont l'augmentation favorise la fixation des éléments sur la fraction réductible des sédiments (oxydes de fer et de manganèse), après échange des cations métalliques avec les ions H⁺ sur certains sites de surface (Dhillon et al, 1985 ; Balistrieri et al, 1984 ; Tada et al, 1982).

I.3.3.2.2/ Complexation

La complexation consiste en un partage d'une ou de plusieurs liaisons des ETM avec un ou plusieurs oxygènes de l'adsorbant. Il s'agit plus précisément d'une accumulation nette de matière (ETM) à l'interface d'une phase solide (sédiment) et d'une solution aqueuse (colonne d'eau) (Lesven et al, 2008). Ce mécanisme par lequel les ETM adhèrent de manière plus importante à la surface des particules par des liaisons ioniques ou covalentes est difficilement réversible ce qui rend les ETM moins mobiles que ceux adsorbés par échanges d'ions.

La complexation est considérée comme le principal mécanisme de fixation des ETM par de nombreux minéraux et composés organiques. Par exemple, des études ont montré

que le Cu et le Zn sont complexés dans les sédiments principalement par la matière organique (Xia et al, 1997 ; Korshin et al, 1998).

I.3.3.2.3/ Précipitation

La précipitation a lieu lorsque la concentration des espèces ioniques est supérieure au produit de solubilité de la phase solide (Ferreira, 2009). Elle correspond à la cristallisation de solides à partir d'éléments dissous dans l'eau interstitielle. Les ETM précipitent principalement sous forme de carbonates, de sulfures, de phosphates ou d'hydroxydes, ceci en fonction des conditions physicochimiques du milieu (pH, Eh, température). Quelques exemples ont été fournis par Alloway (1995b) :

- à pH élevé, l'otavite (CdCO_3) contrôle la solubilité du Cd alors qu'en milieu réducteur, la solubilité du Cd est diminuée par le CdS
- les phosphates, insolubles pour une large gamme de pH, contrôlent la solubilité du Pb
- la solubilité du manganèse est contrôlée par la pyrolusite (MnO_2) en milieu bien oxydé et par le manganite (MnOOH) dans des conditions fortement réductrices.

La co-précipitation est définie comme étant la précipitation simultanée de plusieurs phases quelque soit le mécanisme d'interaction. A titre d'exemple, les oxydes de fer peuvent co-précipiter le Cu, Ni, Mn et Zn ; les oxydes de manganèse le Fe, Ni, Zn et Pb ; les carbonates avec Fe, Mn et Cd et les argiles le Ni, Zn, Cu, Pb, Mn et Fe (Sposito, 1989, Alloway, 1995b).

On voit donc que ces processus géochimiques (adsorption, complexation, précipitation) provoquent une immobilisation des ETM qui peut être réversible ou non et tout ceci en fonction des conditions physicochimiques du milieu.

I.4/ Spéciation et biodisponibilité des ETM à l'interface eau-sédiment

La spéciation des ETM qui correspond à la répartition d'un élément en ses différentes espèces, formes ou phases (solubles et / ou insolubles) conditionne leur comportement au sein du milieu aquatique (mobilité, biodisponibilité) et par conséquent leurs effets toxiques (Boust, 1999).

Contrairement aux polluants organiques qui sont biodégradables, les ETM sont persistants d'où l'intérêt d'étudier leur mobilité et leur transfert dans l'environnement aquatique.

En ce qui concerne l'effet potentiel des métaux sur les organismes aquatiques, de nombreuses études ont montré qu'ils peuvent être toxiques à l'état de trace, mais aussi que la seule connaissance des concentrations totales en métaux dans l'environnement ne permet pas d'évaluer leur effet potentiel sur les organismes (Ferreira et al, 2009). C'est pourquoi, l'étude de la spéciation chimique des métaux traces dans les eaux (Buffle, 1988) et celle de leur répartition dans les différentes fractions (particulaires, colloïdales et dissoutes) apparaissent indispensables pour mieux comprendre les facteurs contrôlant leur transfert dans les écosystèmes et leur biodisponibilité pour les organismes aquatiques (Tessier et al, 1994). Cette dernière est étroitement liée aux formes chimiques auxquelles les organismes sont exposés (Anderson et al, 1978; Morel, 1983).

I.4.1/ Spéciation des métaux en milieu aquatique

La répartition d'un métal selon ses différentes formes est communément appelée spéciation (Stumm et Morgan, 1996). Celle-ci a été définie par Uré et Davison (2002) comme la description des différentes espèces, formes ou phases sous lesquelles un élément est présent. De manière plus explicite, la spéciation est tout simplement la distribution d'un élément suivant des espèces chimiques définies dans un système donné (composition isotopique, état d'oxydation, complexes organiques et inorganiques, complexes organométalliques, complexes macromoléculaire).

En milieu aquatique naturel, les ETM existent sous forme dissoute ou particulaire et s'associent aux différentes espèces chimiques en solution. Ils forment des complexes avec de nombreux ligands (organiques et inorganiques) ou s'adsorbent sur des surfaces minérales ; le métal dissous sous la forme ionique, dite libre, subsiste alors en faible proportion (figure I.9).

Les eaux de surface contiennent un mélange de cations majeurs, de ligands inorganiques (OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , PO_4^{3-}) et organiques (substances humiques et fulviques) en solution. De plus, les éléments dissous sont en contact avec les particules du sol, des sédiments ou matières en suspension, qui agissent comme des surfaces d'échange

complexes. Le comportement d'un métal dans un écosystème aquatique (figure I.9) dépend donc des conditions physico-chimiques du milieu et il peut exister sous différentes formes, réparties entre la phase dissoute et la phase particulaire (Buffe, 1988; Stumm *et al*, 1996) :

- ion libre hydraté ;
- complexé par des ligands organiques et/ou inorganiques
- adsorbé sur des colloïdes ou particules inorganiques (FeOOH , Fe(OH)_3 , oxydes de Mn, Ag_2S , argiles) et organiques.

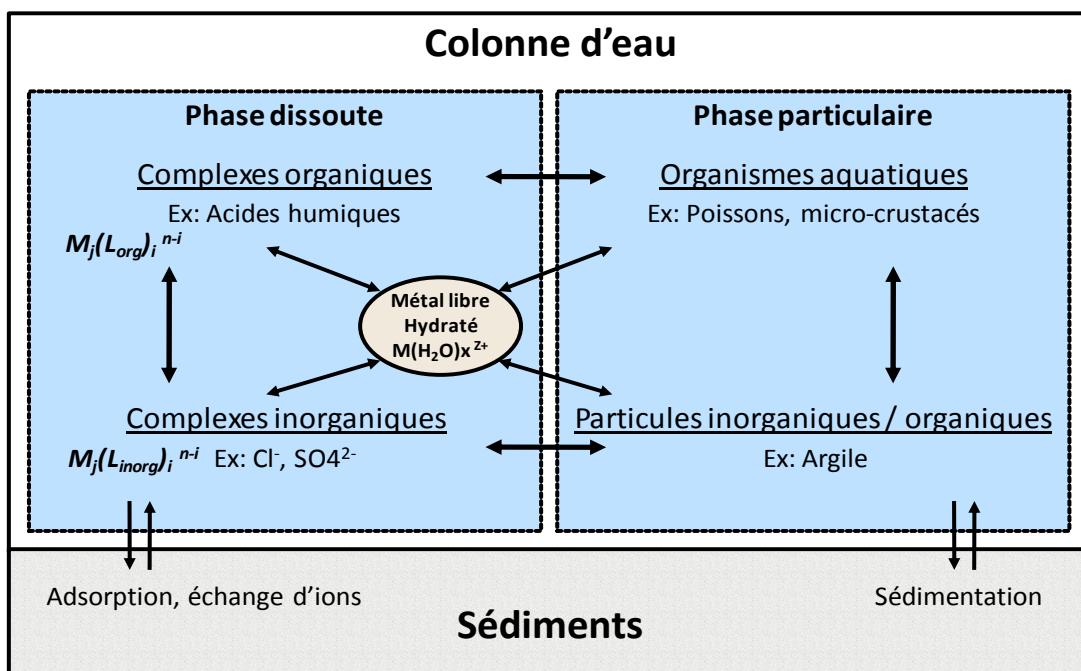


Figure I.9 : Illustration des principales interactions entre les éléments traces métalliques et les différents ligands influençant la spéciation des métaux en milieu aquatique (Buffe, 1988)

I.4.1.1/ Mécanisme de spéciation des ETM

Les trois types d'interactions contrôlant la spéciation des métaux en milieu aquatique sont : la précipitation, l'adsorption et la complexation (voir sous titre I.3.3.2.1 ; I.3.3.2.2 ; I.3.3.2.3)

I.4.1.2/ Techniques de spéciation des ETM dans le milieu aquatique

Comme nous l'avons vu précédemment, dans le milieu aquatique, les ETM se répartissent entre la phase dissoute et la phase particulaire. Afin de pouvoir identifier et

déterminer les nombreuses espèces concourant à la concentration totale d'un élément trace, plusieurs techniques de spéciation basées sur différents concepts et expériences ont été développées. Toutefois, la technique idéale serait de quantifier directement les fractions métalliques labiles et liées. Elle permettra de prédire le comportement et la dynamique des différents espèces dans le milieu et de définir leur labilité qui conditionne leur biodisponibilité et par conséquent, leur toxicité (Sigg et al, 2006 ; Van Leeuwen et al, 2005).

I.4.1.2.1/ Cas de la phase dissoute

Selon la méthodologie, deux techniques sont mises en œuvre pour la détermination des espèces dans les échantillons d'eau. Il s'agit principalement des techniques électrochimiques et celles non électrochimiques

a) Techniques électrochimiques

Ce sont des méthodes analytiques sensibles qui permettent de mesurer de très faibles concentrations en métaux.

La potentiométrie développée par Town et Van Leeuven (2001 ; 2002) utilise des électrodes ioniques spécifiques pour la spéciation de certaines espèces métalliques telles que Ag, Cu, Cd et Pb (Soares et Vasconcelos, 1995 ; Eriksen et al, 2001).

Les techniques voltamétriques (Anodic Stripping Voltammetry et Cathodic Stripping Voltammetry) basées sur la préconcentration de l'élément recherché à la surface d'une électrode de mercure sont utilisées depuis 1970 pour la spéciation des éléments métalliques tels que Cu, Pb, Cd et Zn dans l'eau de mer (Sipos et al, 1977 ; Branica et Lovric, 1997). Cette technique ne nécessite aucun traitement préalable de l'échantillon mais présente l'inconvénient d'un temps d'analyse très long (Pesavento et al, 2009). Une approche indirecte de la spéciation par voltamétrie consiste à détecter des complexes électrochimiques actifs formés entre le métal et un ligand organique [exemples de ligands : 8-hydroxyquinoléine pour Cu, Pb, Cd (Nimmo et al, 1998), salicylaldoxime pour Cu et Fe (Buck et Bruland, 2005 ; Lucia et al, 1994)] ajouté dans l'échantillon à analyser. En tout état de cause, l'approche la plus simple pour la détermination de la spéciation des ETM est la distinction entre le labile et le non labile. Les espèces labiles détectées par voltamétrie sont ainsi représentées par les métaux libres et les ions métalliques faiblement complexés pouvant être rapidement dissociés. Les autres, non labiles sont

des fractions de métaux fortement complexés ou adsorbés sur des colloïdes (Achterberg et Braungardt, 1999).

b) Techniques non électrochimiques

Généralement constituées des méthodes classiques employées pour la mesure du métal total (ICP-MS, ICP-AES...), elles nécessitent, cependant, une étape de séparation et/ou de préconcentration de certaines formes chimiques spécifiques. Parmi ces méthodes séparatives, on peut mentionner la séparation physique basée sur la taille. Elle regroupe différentes techniques comme l'ultracentrifugation (séparation basée sur la différence de coefficient de sédimentation des espèces), l'ultrafiltration (migration des particules métalliques à travers une membrane de porosité définie par une différence de pression) ou encore la dialyse (séparation liée à la taille des pores d'une membrane ainsi qu'aux temps de migration des composés métalliques) (Eyrolle et Benaim, 1999 ; Gundersen et Steinnes, 2003). Ce type de séparation permet d'isoler des fractions colloïdales comprises généralement entre le μm et la dizaine de nm (figure I.10).

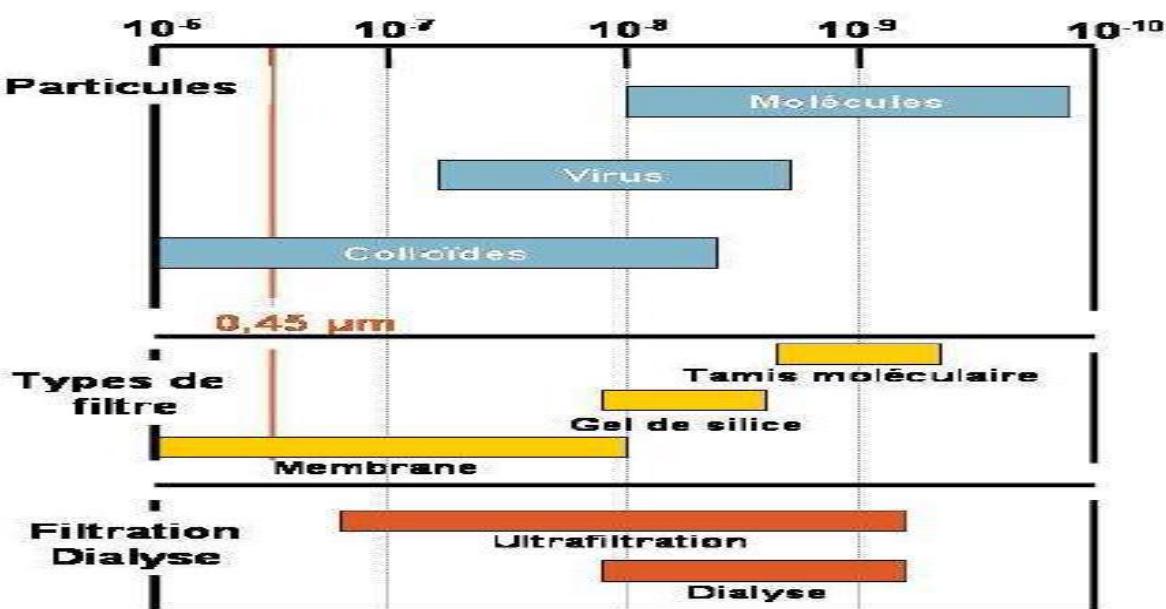


Figure I.10: Spectre des tailles de particules en milieu naturel et méthodes de séparation (réadapté d'après Stumm et Morgan, 1996)

D'un point de vue chimique, différentes techniques de séparation des espèces métalliques selon leur structure chimique, leur stabilité thermodynamique ou encore leur cinétique de labilité peuvent être utilisées. Ainsi, les résines échangeuses d'ions comme les échangeurs cationiques (Quintela et al, 1993) et celles chélatantes comme la

Chelex 100 ou le Sep Pak C18 (Vasconcelos et Leal, 1997) sont les principales techniques utilisées (Fortin et Campbell, 1998 ; Cantwell et al, 1982) pour la détermination des formes labiles, apolaires et échangeables des ETM dans la colonne d'eau. Ces résines peuvent être utilisées en batch (Worms et Wilkinson, 2008 ; Fortin et Caron, 2000) ou en colonne (Cantwell et al, 1982, Bowles et al, 2006 ; Figura et McDuffie, 1979).

Toutefois, la séparation des espèces métalliques par ces méthodes peut entraîner une perturbation de la distribution d'origine des ETM, par conséquent, les résultats obtenus peuvent ne pas refléter la réalité.

Afin de limiter la perturbation des échantillons, des méthodes de mesures in situ de spéciation ont été proposées. Ce sont notamment la Donnan Membrane Techniques (DMT) pour la détermination des ions métalliques libres (Temminghoff et al, 2000), la Diffuse Gradient in thin-films Technique (DGT) pour la quantification de la concentration des métaux labiles (Zhang et Davison, 1995) et enfin la Permeation Liquid Membrane (PLM) pour la préconcentration et la séparation des espèces métalliques ciblées (Buffe et al, 2000).

D'autres techniques basées sur la répartition entre phases organiques et minérales utilisant les colonnes C18 et un complexant comme la 8-hydroxyquinoléine ont été développées (Abbasse, 2003). De telles techniques qui sont simples et rapides ont été utilisées dans ce travail pour faire la spéciation des ETM dans la colonne d'eau.

Ces différentes techniques développées pour la détermination de différentes espèces labiles varient en terme de limite de détection, de sensibilité et sont fonction des constantes thermodynamiques ; il serait donc très difficile de pouvoir les comparer.

Toutefois, face à ces difficultés, des logiciels ont été spécialement développés pour des modèles d'équilibres thermodynamiques chimique afin d'accéder aux concentrations des différentes espèces chimiques à l'équilibre en solution. Ce sont particulièrement le cas de MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1992) ou encore MINTEQA2 (Gustafsson, 2006).

1.4.1.2.2 / Cas de la phase particulaire

La spéciation des ETM dans la phase particulaire (sédiment ou matières en suspension) est directement liée à leur répartition dans les différentes phases porteuses des particules. Elle dépend de la capacité des particules à libérer les métaux vers la phase liquide qui elle-même dépend principalement du type de liaison avec le sédiment ou les

MES (Tack et Verloo, 1995). Afin d'évaluer cette mobilité, l'extraction séquentielle est régulièrement utilisée. Elle consiste à utiliser différents extractants, successivement du pouvoir acide le plus faible au plus fort, sur un même échantillon particulaire. Dans la littérature, un grand nombre d'agents extractants pour l'évaluation des différentes associations métal/solide a été proposé et est utilisé selon des schémas d'extraction séquentielle bien définis. Les schémas les plus couramment utilisés aujourd'hui sont ceux issus des travaux de Tessier et *al* (1979) et celui proposé par le Bureau des Références de la Communauté Européenne (Rauret et *al*, 1999).

I.4.2 / Biodisponibilité et toxicité des ETM à l'interface eau/sédiment

I.4.2.1 / Définition et concept de biodisponibilité

L'effet exercé par un métal présent dans les différents compartiments de l'environnement sur les organismes vivants est conditionné par la biodisponibilité de celui-ci. En d'autres termes, il est nécessaire que le métal soit sous une forme chimique ayant la capacité d'atteindre les cibles biologiques. Les ETM sont disponibles pour les organismes aquatiques via l'ingestion de nourriture (accumulation le long de la chaîne alimentaire et fraction associée aux MES et aux sédiments, via la respiration et via le transport à travers les membranes biologiques (Eggleton et Thomas, 2004). Il existe dans la littérature plusieurs définitions de la biodisponibilité. Certains auteurs considèrent qu'un métal est biodisponible s'il est assimilable par les organismes ; pour d'autres, il faut en plus qu'il soit susceptible d'induire un effet. Ainsi, selon Newman et Jagoe (1994), la biodisponibilité est définie comme la possibilité qu'un contaminant soit assimilé et/ou adsorbé sur un organisme vivant. Pour Rand et *al* (1995) et Gourlay (2004), le terme biodisponible se réfère à la fraction de produit chimique présente dans le milieu environnemental qui est disponible pour être accumulée par les organismes. Ici, l'environnement inclut la nourriture, l'eau, les sédiments et les matières en suspension. En plus d'être assimilable par les organismes, Campanella et *al* (1995) considèrent que le métal doit induire un effet sur ceux-ci.

Nous retiendrons donc la définition suivante : la biodisponibilité d'un métal en milieu aquatique est la fraction d'un élément présent dans ce milieu et disponible pour être assimilée par les plantes, les micro-organismes et autres flores et faunes. Elle est donc la fraction bio-accessible (Thornton, 1999).

Ainsi, plus l'espèce métallique est libre et mobile, plus elle est biodisponible et plus il y a un risque de toxicité sur les organismes vivants. En général, les ions métalliques libres (en solution) constituent la forme chimique la plus disponible pour les organismes et donc la plus susceptible d'être toxique. Cependant, d'autres espèces ou fractions de métaux peuvent être instables et mobiles (fraction labile ou liée aux oxydes libres par exemple) et engendrer un risque pour les organismes (Naidu et al, 2000).

I.4.2.2 / Facteurs influençant la biodisponibilité des ETM

Les échanges entre les formes dissoutes, libres et particulières des ETM dans le milieu aquatique vont influencer de manière notable leur mobilité, leur biodisponibilité et leur toxicité vis-à-vis des organismes aquatiques (Du Laing et al, 2009a). Les variations de mobilité des ETM (donc de leur biodisponibilité) se traduisent par le passage de la forme colloïdale et particulaire à la forme dissoute (libre ou adsorbée) et vice et versa. Elles sont influencées par de nombreux facteurs tels que le pH, le potentiel redox, la matière organique et la salinité (Eggleton et al, 2004).

Variation du pH

Dans les sédiments, les activités biologiques naturelles, par la réduction des nitrates en azote, l'oxydation des sulfures en sulfate et la production d'acide organiques entraînent une baisse du pH dans la phase aqueuse (Quantin, 2001). Cette même baisse peut être observée en cas d'apports anthropiques notamment l'introduction dans le milieu de fertilisants, les pluies acides à proximité des zones industrielles, le lessivage des sites miniers (Miller et Orbock Miller, 2007).

La baisse du pH c'est-à-dire l'augmentation des ions hydrogène diminue les charges négatives à la surfaces des particules sédimentaires et augmente la solubilité des précipités tels que les sulfures et les carbonates favorisant ainsi la compétition entre les ETM et les ions hydronium vis à vis des sites d'adsorption ; celle-ci conduit à un relargage de métaux sous forme hydratée et par la suite une augmentation de leur biodisponibilité et de leur toxicité (Burgess et Scott, 1992 ; Quantin, 2001).

Selon Priadi (2010), le pH, la solubilité et la concentration en ETM sont les paramètres qui contrôlent l'alternance des réactions précipitation/dissolution des métaux entre la colonne d'eau et la phase particulaire.

Variation du potentiel d'oxydoréduction

Le potentiel redox mesure l'aptitude à l'oxydation ou à la réduction d'une solution et permet de déterminer les possibilités de mise en solution ou de précipitation de divers composés minéraux présents dans le sédiment (Ramade, 1998). Une oxydation des sulfures résultant d'une augmentation du potentiel redox entraîne la libération de métaux dans l'eau interstitielle et l'eau surnageante (Chapman *et al*, 1998 ; Peterson *et al*, 1996 ; Zoumis *et al*, 2001). Cette augmentation est la conséquence de divers processus dont les principaux sont la réduction des sulfates par les bactéries dans les sédiments (Ankley *et al*, 1996 ; Hansen *et al*, 1996 ; Chapman *et al*, 1998), la bioturbation (Tessier *et al*, 1994 ; Peterson *et al*, 1996 ; Ciarelli *et al*, 1999 ; 2000) ou encore la remise en suspension du sédiment lors des tempêtes, les fortes marées ou les activités de dragages (Chapman *et al*, 1998). A l'inverse, une baisse du potentiel redox rend les phases porteuses oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse solubles et par suite les ETM associés (Davranche et Bollinger, 2001).

Influence des agents complexant et de la salinité

Existant sous forme organiques (acide humique, acide fulvique) ou inorganiques (Cl^- , SO_4^{2-}), les agents complexant engendrent des réactions de complexation qui jouent un rôle important vis-à-vis de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM. Ces réactions diminuent les concentrations en métaux libres considérés comme étant les plus assimilables par les organismes aquatiques (Fairbrother *et al*, 2007). La stabilité des complexes formés ainsi que le maintien des métaux en solution dépendent, en outre, de la constante de complexation et de la concentration des ligands (Ouddane *et al*, 2004).

L'augmentation de la salinité entraîne la remobilisation des métaux sédimentaires par compétition des ions magnésium et calcium vis à vis des autres métaux sur les sites de fixation (Förstner et Whitmann, 1979 ; Lau et Chu, 1999 ; Rasmussen et Andersen, 1999). Ceci a été observé pour le Cd et le Mg. Pour le Cu et le Pb, les désorptions sont beaucoup plus faibles car ils sont principalement associés à la matière organique. Les métaux libérés (mobiles) présentent une toxicité plus ou moins marquée car ils vont former des chloro-complexes qui sont moins biodisponibles que les ions libres (Förstner et Whitmann, 1979 ; Ettajani, 1994).

Influence de la granulométrie

Les ETM se trouvent préférentiellement adsorbés sur les fractions fines puisque celles-ci présentent de très grandes surfaces spécifiques comportant de nombreux sites d'adsorption constitués de composés actifs pour les ETM tels que les hydroxydes ou les matières organiques (Carpentier et al, 2002). L'adsorption des ETM à la surface des particules argileuses est facilitée par la matière organique sédimentaire qui peut complexer de nombreux contaminants (Burton, 1992 ; Bonnet, 2000). Pour les sédiments sableux, l'adsorption des ETM par les particules qui sont faiblement réactives comme le quartz et le feldspath peut être exaltée si ces particules sont enrobées de carbonates et de matières organiques (Horowitz et Loch, 1988).

I.4.2.3 / Caractéristiques toxicologiques des ETM

Les éléments traces peuvent être plus ou moins toxiques pour les organismes et il existe des espèces plus ou moins tolérantes ou résistantes. Certains métaux (Na, K, Ca, Mg As, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V et Zn) sont considérés comme essentiel pour les êtres vivants alors que d'autres qualifiés de non essentiels (Hg, Ag, Cd et Pb), à l'inverse des précédents, n'ont aucun rôle biologique actuellement connu (Förstner et Wittmann, 1979).

La toxicité des ETM dans le milieu aquatique dépend de nombreux facteurs et peut se traduire par l'apparition d'effets pathologiques allant des perturbations métaboliques au cancer (Calow, 1994). Ainsi, les métaux lourds peuvent induire un grand nombre de manifestations toxiques au niveau de nombreux organes comme le rein, le foie, le tractus digestif, l'appareil cardio-vasculaire, les os, le système reproducteur, le système nerveux. S'il a été observé chez l'homme (dernier maillon de la chaîne trophique) des affections telles que le saturnisme (Chiffolleau, 2001, Fairbrother et al, 2007), des dysfonctionnements urinaires avec le cadmium, des retards de croissance chez le phytoplancton avec le cuivre, des perturbations sur la spermatogénèse du poisson avec le plomb et l'arsenic, des effets cancérigènes ou mutagènes ont été notés avec As, Cd, Cr, Co, Ni (Hartwig et al, 2002 ; Chen et White, 2004).

Comme nous venons de le voir, de manière très intuitive, on comprend qu'à terme, l'homme qui peut se trouver à tous les échelons du cycle de répartition des ETM dans l'environnement, va en absorber par différentes voies et devenir lui-même réservoir de métaux lourds avec des conséquences probables sur sa santé. C'est ce passage des

métaux lourds de l'état de polluants des eaux à celui d'éléments toxiques absorbés en quantité suffisante pour nuire que nous allons brièvement décrire dans la suite.

Effets à l'échelle moléculaire

Le caractère ubiquiste des processus oxydants et leur implication possible en tant que facteurs de toxicité ont suscité des recherches dans le domaine de l'écotoxicologie. La formation d'oxydants et le déficit en antioxydants étant des signes avant-coureurs potentiels de toxicité, ces paramètres constituent des indicateurs précoce d'une agression toxique.

Le stress oxydant défini comme un déséquilibre entre les systèmes pro-oxydants et antioxydants en faveur des premiers (Sies, 1986) va entraîner un ralentissement de la croissance, un brunissement et si le stress est trop important, la mort de l'organisme (Marcato, 2007).

D'autre part, certains auteurs suggèrent que les ETM pourraient agir directement par fixation sur les groupements phosphate de l'ADN et catalyser une réaction d'hydrolyse de la liaison sucre-phosphate dont la manifestation directe serait l'apparition de cassures mono ou bicaténaires (Lin et al, 1993 ; Stearns et al, 2005).

Effets à l'échelle cellulaire et subcellulaire

La cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les ETM peuvent entraîner sa dégénérescence. Les ETM (plomb, cadmium et nickel) peuvent perturber le fonctionnement de la cellule par blocage des échanges membranaires et des réactions enzymatiques (Assouan et al, 2007) et des mécanismes de réparation de l'ADN (Hartwig et al, 1994 ; 1998 ; Hartwig et Schwerdtle, 2002).

Effets au niveau des tissus et organes

Toutes les protéines contenant du soufre, de structure ou de fonction, sont susceptibles de fixer des ETM ce qui explique que l'impact pathologique des métaux lourds peut se manifester au niveau de tous les organes et de toutes les fonctions. Il a été ainsi observé des atteintes respiratoires (Monleau et al, 2006), une diminution du nombre des globules rouges et une anémie (Suez, 2010), une hausse de la pression sanguine et une accélération du rythme cardiaque (Fardel et al, 2010), une atteinte du tubule proximal qui se traduit principalement par une protéinurie et une amino-acidurie (Griswold et McIntosh, 1973 ; Bentley et al, 1985).

Il apparaît donc que les mécanismes par lesquels les ETM exercent une action toxique sont divers et fonction de la manière dont ils sont absorbés, de l'organisme considéré (espèce, sexe, âge) et de la concentration dans un organe cible (Rand et al, 1995 ; Amiard-Triquet et Rainbow, 2009).

I.5/ Conclusion

Les données bibliographiques présentées mettent en évidence une complexité de la matrice sédimentaire de par son origine (processus diagénétique), sa composition et son comportement selon les conditions physicochimiques du milieu. Les polluants métalliques, problématiques de l'environnement aquatique, de par leur rémanence et leur toxicité, sont d'origines diverses et variées. Une fois les ETM introduits dans le milieu aquatique, ils s'accumulent de préférence sur les particules sédimentaires ; cependant, celles-ci ne demeurent pas un piège définitif pour ces éléments. En effet, les contaminants métalliques peuvent être remobilisés lors d'une modification des conditions physicochimiques du milieu [(dragage, modification de pH, de potentiel rédox, de salinité) selon divers mécanismes (réactions d'oxydoréduction, de complexation, d'adsorption ou encore de redissolution/précipitation)] et être relargués dans la colonne d'eau. Cette répartition des ETM entre l'eau, les matières en suspension et les sédiments a la conséquence d'aboutir à des niveaux de biodisponibilité et de toxicité différents vis-à-vis des organismes aquatiques.

Afin d'étudier la qualité de l'eau et particulièrement celle de la phase particulaire, Il s'avère nécessaire au préalable de pouvoir décrire les caractéristiques géologiques, minéralogiques et bioclimatiques de la zone d'étude et d'identifier les sources des contaminants. Après avoir détaillé dans le chapitre 2 le contexte biogéochimique de notre zone d'étude, nous allons décrire les techniques d'échantillonnage et de prélèvement ainsi que les procédures expérimentales et analytiques mises en œuvre pour la caractérisation du milieu étudié.

Chapitre 2 : Cadre d'étude et Choix méthodologiques

Chapitre II : Présentation du cadre d'étude et choix méthodologiques

Ce chapitre est scindé en deux sous chapitres dont le premier est consacré à la description des zones d'étude et le second aux techniques d'échantillonnage ainsi qu'aux protocoles expérimentaux. Le sous-chapitre 1 passe en revue le contexte géologique, climatique et hydrodynamique du littoral sénégalais et de l'estuaire du fleuve Sénégal ainsi que la situation urbanistique et industrielle des zones étudiées. De l'échantillonnage à l'analyse, tous les paramètres mesurés de même que toutes les étapes de prétraitement des échantillons ainsi que les techniques utilisées pour les mesures seront décrits dans le second sous-chapitre.

II.1/ Cadre d'étude

II.1.1/ Caractéristique du littoral Sénégalais

II.1.1.1/ Contexte géologique

La région de Dakar et l'estuaire de Saint Louis (nos zones d'étude) se situent dans une zone de marge atlantique passive et leur géologie s'inscrit dans le contexte régional du bassin sédimentaire Sénégalo-Mauritanien qui couvre une superficie de l'ordre de 340 000 km² ([figure II.1](#)). Ce bassin qui s'étend sur 1400 km de long, du Nord du Cap Blanc en Mauritanie au Sud de la Guinée Bissau, a sa plus grande largeur à la latitude de Dakar avec 560 km ([Bellion et al, 1984](#)). Les formations sédimentaires les plus anciennes sont celles du Maestrichtien avec un faciès gréseux et argileux ([figure II.1](#)). Les séries tertiaires présentent principalement une sédimentation essentiellement chimique et biochimique avec prédominance de sédiments marno-calcaires ([Tessier, 1952](#)). Les sédiments sableux parfois argileux intercalés de niveau gréseux à gréso-argileux du Continental terminal sont recouverts de cuirasses ferrugineuses formées au Pliocène ([Michel, 1973](#)).

Selon [Diop et al \(1986\)](#), le Quaternaire récent demeure la plus remarquable période pour l'étude géologique des systèmes côtiers ouest-africains. L'estuaire du fleuve Sénégal recouvre dans sa majeur partie des formations du Quaternaire ([Ndiaye, 2004](#)). Les environnements sédimentaires du littoral Sénégalais résultent des fluctuations du niveau marin (régression/transgression) qui ont conduit à la formation de grés ferrugineux et de croûtes calcaires ainsi que de limons. Les variations climatiques (humides / arides) ont quant à elles abouti à la formation de dunes ([Diouf et Fall, 1998](#)).

Les faciès du quaternaire restent très variés avec une prédominance sableuse (Bellion, 1987).

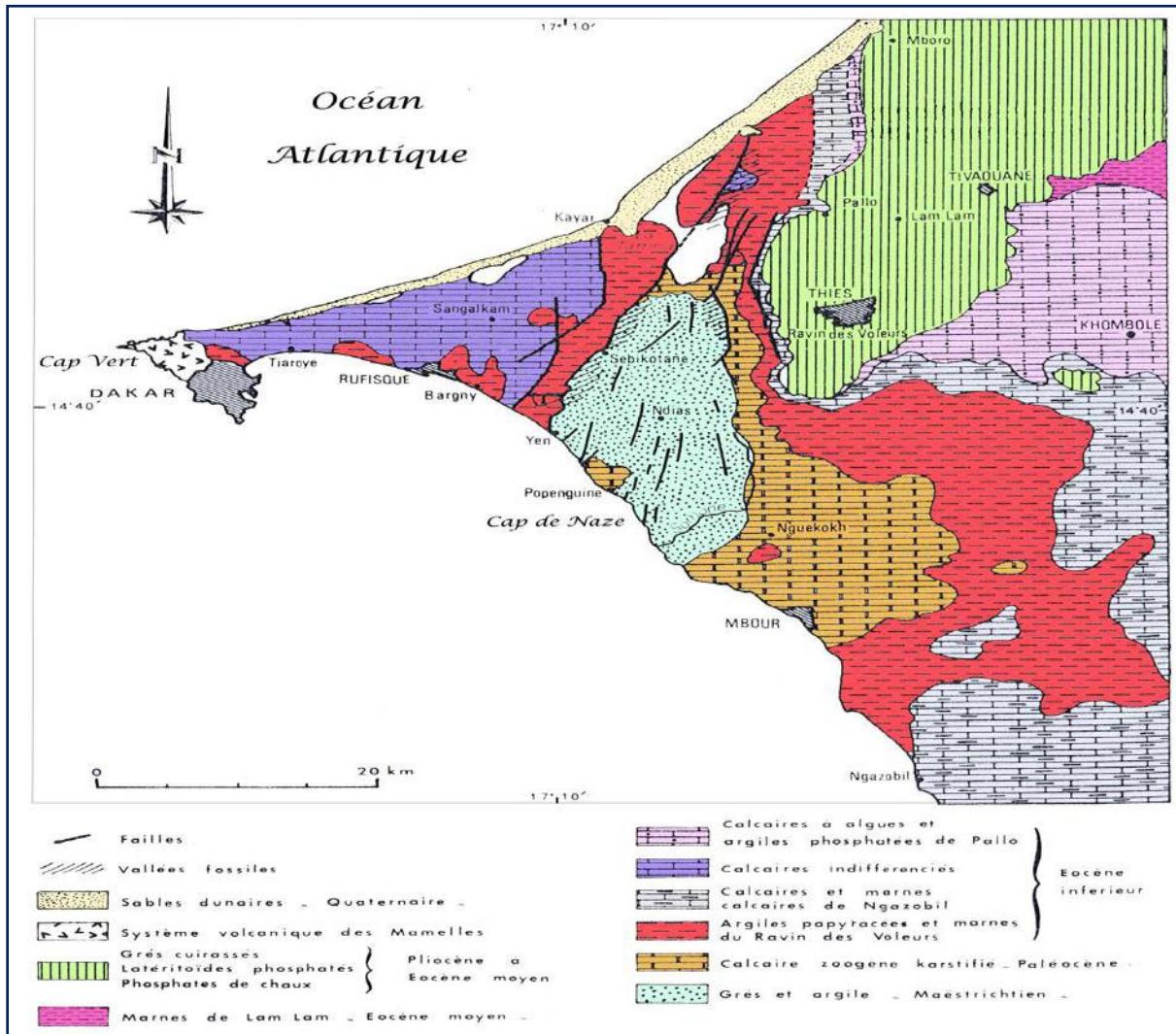


Figure II.1 : Carte géologique du littoral Sénégalaïs (Froidefond, 1975)

Le Sénégal présente un littoral de 700 km caractérisé par des côtes rocheuses (174 km environ), des côtes sableuses (environ 300 km) et des estuaires à mangrove sur environ 234 km (CSE, 2005). Le fleuve Sénégal a édifié un estuaire à Saint Louis dans un paysage relativement bas constitué de sables fins, de limons-argiles (Michel, 1993).

Deux grands secteurs côtiers (Grande côte et Petite côte) aux caractéristiques hydro-sédimentaires différentes répartis de part et d'autre de la presqu'île du Cap-Vert sont notés sur le littoral. La Grande côte, secteur sur lequel se situe notre zone d'étude (côte de Dakar et estuaire de Saint Louis), s'étend de Yoff à Saint-Louis et est orientée SSW-NNE. Elle présente un fond marin caractérisé par des sédiments sableux à sablo-vaseux et des bancs rocheux.

II.1.1.2/ Contexte climatique

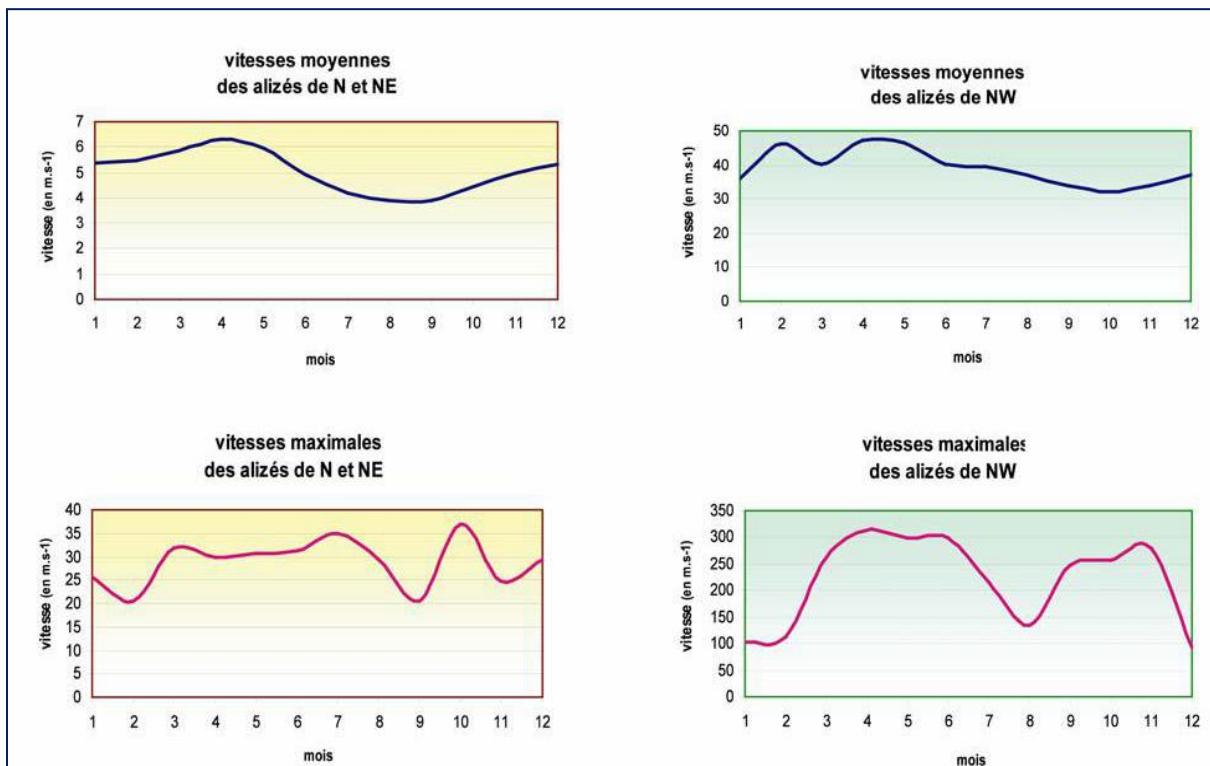
II.1.1.2.1/ Circulation atmosphérique

Au cours des trente dernières années, la circulation atmosphérique au-dessus de l'Atlantique tropical et du continent africain a connu de profondes modifications dont une des conséquences les plus spectaculaires a été la sécheresse frappant la zone sahélienne à partir des années soixante dix (Hastenrath et Lamb, 1977; Lamb, 1978; Hastenrath, 1984). Ces changements climatiques peuvent avoir une répercussion importante sur l'écosystème marin. En effet, les alizés sont le moteur des upwellings (remontées d'eaux froides profondes riches en éléments nutritifs vers la surface) permanents ou saisonniers qui se développent le long du littoral ouest-africain, du Maroc au Sénégal (Wooster *et al*, 1976). Les alizés du nord repoussent les eaux côtières vers le large; à la côte, ce déséquilibre est compensé par un flux vertical qui apporte en surface des eaux froides profondes, riches en éléments minéraux (Roy, 1989). Ces apports d'éléments minéraux dans la couche euphotique sont à l'origine de la forte productivité des zones d'upwellings côtiers (Jacques et Tréguer, 1986). Ce phénomène d'upwelling est conditionné par des vents qui sont généralement faibles mais peuvent, en se superposant aux houles, occasionner un transport sédimentaire (Diara, 1999). Dans ces écosystèmes, le vent est donc un facteur clé ; les fluctuations saisonnières ou interannuelles des apports en sels minéraux sont en grande partie déterminées par la variabilité des vents.

Le mécanisme climatique ouest africain dont dépend le Sénégal repose principalement sur l'interaction lithosphère-hydrosphère-atmosphère (Lafore *et al*, 2010) qui détermine la dynamique au sein de la zone de convergence intertropicale (ZCIT) sur la région. La ZCIT est une zone de rencontre entre deux masses d'air que sont un vent humide venant de l'Océan Atlantique au Sud et un vent chaud et sec venant du Sahara au Nord (Ramel, 2005).

La circulation d'alizés, flux issus des hautes pressions tropicales, sur le littoral sénégalais est sous le contrôle de trois champs anticycloniques: l'anticyclone Saharo-Libyen, l'anticyclone des Açores et l'anticyclone de Sainte-Hélène (Leroux, 1983; Fall *et al*, 2006). De novembre à mai, le littoral est sous influence des alizés maritimes, issus de l'anticyclone des Açores et des alizés continentaux originaires de la face orientale de l'anticyclone Saharo-libyen. Ce flux du nord se manifeste dès le mois d'octobre et peut se

maintenir jusqu'aux mois de juin et plus rarement juillet (Kane, 1997). Du fait de son long parcours océanique, l'alizé maritime est un vent frais et humide avec une vitesse moyenne de 5 m.s^{-1} (figure II.2a). De direction N à NW, ce flux d'air frais est stable et n'engendre pas de précipitations (Diop, 1990).



A partir du mois de février, l'anticyclone parcourt le continent, se réchauffe, se détend devenant beaucoup plus instable, s'assèche et subit une baisse considérable de son humidité (Sakho, 2011). Il devient ainsi de l'alizé continental amenant un vent chaud, de composante nord-est avec une vitesse moyenne de $40,1 \text{ m.s}^{-1}$ (figure II.2b). L'alizé continental ou harmattan est un vent chaud et sec qui, en traversant le Sahara, se charge de lithométéores (fines particules poussiéreuses) qui abaisse fortement la visibilité horizontale. Il n'apporte pas de pluie du fait de la siccité de l'air, selon Leroux (1983), sa direction est constante (E à NE et E) avec une composante E dominante.

Pendant cette longue période dite de saison sèche (d'octobre à juin), la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT) est dans sa position la plus méridionale (figure II.3). Les flux de mousson, issus de l'anticyclone de Sainte-Hélène, recouvrent progressivement tout le bassin du Sénégal dès juillet et provoquent les averses de la saison humide jusqu'en septembre (Kane, 1997). La mousson correspond à de l'alizé

maritime de direction sud-est qui, dévié sur l'équateur géographique, du fait du changement de signe de la force de Coriolis, se dirige vers le nord-est (Diara, 1999). La ZCIT remonte progressivement vers le Nord pour atteindre au mois d'Août son maximum septentrional (figure II.3). C'est à ce moment que la pluviométrie devient abondante (Niang Diop, 1995).

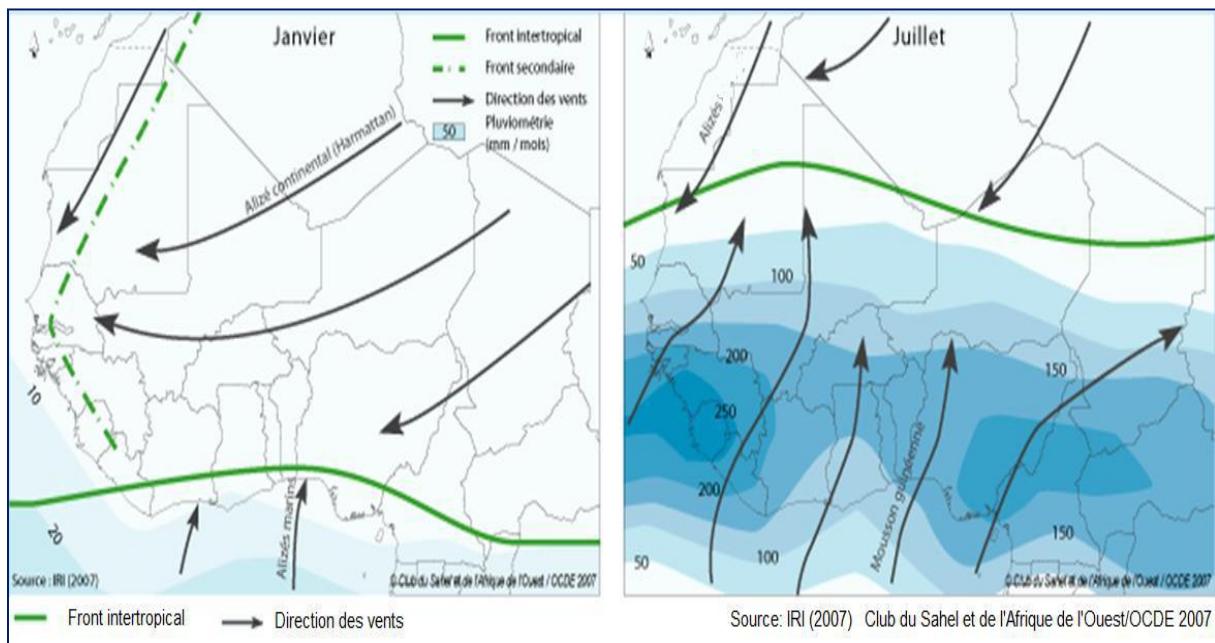


Figure II.3: Cycle des alizés au Sénégal (Ibrahim, 2012)

II.1.1.2.2/ Circulation océanique

De nombreuses études (Domain, 1972 ; Rebert et Prive, 1974 ; Merle, 1978) ont mis en évidence la circulation océanique au large des côtes sénégalaïses. Notre zone d'étude, à l'instar des littoraux du Sénégal, est sous influence des courants généraux qui agissent tout le long de la côte ouest africaine. Il s'agit du courant des Canaries, issu du grand tourbillon subtropical dans l'Atlantique nord, du courant de Guinée, du courant sud équatorial et du contre courant équatorial (Sakho, 2011). Sur le plateau continental Sénégalaïs, la circulation océanique varie suivant la topographie du plateau, l'orientation de la côte et les variations climatiques saisonnières (Diara, 1999).

Les côtes sénégalaïses sont soumises à l'influence de différentes masses d'eau. Celles-ci se déplacent au cours de l'année de façon étroitement liées aux mouvements des courants aériens. De ce fait, en saison sèche et froide (décembre à mars), des eaux froides ($< 17^{\circ}\text{C}$) et salées ($> 35,5 \text{ g.L}^{-1}$) (Merle, 1978), provenant du courant des Canaries, mais aussi des upwellings, circulent le long de la côte. En saison sèche et

chaude (avril à juin), les eaux tropicales chaudes et salées affluent vers le Nord sous l'influence des flux de mousson et l'upwelling cesse progressivement. On assiste alors à une rapide remontée de la température de l'eau. En saison humide et chaude (Juillet à octobre), le courant de Guinée draine des eaux chaudes ($> 24^{\circ}\text{C}$) et moins salées ($< 35,5 \text{ g.L}^{-1}$) d'août à novembre et les eaux littorales sont alors réellement chaudes (Rebert, 1977).

II.1.1.2.3/ Type de saisons

La région de Dakar est soumise à un climat de type soudano-sahélien caractérisé par l'alternance de deux saisons (saison sèche et saison humide). La saison sèche, très longue, est scindée elle-même en deux avec une période fraîche de novembre à mars et une période chaude d'avril à juin. La saison des pluies qui s'étend de juillet à octobre est chaude et humide.

De manière générale, la pluviométrie détermine le type de saison. Selon Kane (1986), on distingue:

- un domaine tropical de «transition », entre les isohyètes 2000 mm et 1500 mm. La durée de la saison des pluies est de 8 mois;
- un domaine tropical «pur» entre les isohyètes 1500 et 750 mm. La saison des pluies a une durée de 5 mois;
- un domaine sahélien en-dessous de 750 mm. La durée de la saison des pluies est d'environ 3 mois;

La pluviométrie de Dakar est d'environ 565 à 575 mm sur une période de 45 jours en moyenne, ce qui correspond à un domaine sahélien.

Cependant, depuis le début de la sécheresse en 1968, la pluviométrie a baissé de manière significative (Bâ (Diara), 1992). Les observations effectuées au Sénégal au cours des cinquante dernières années montrent une diminution des précipitations de l'ordre de 30 % avec de très fortes variations spatio-temporelles (CSE, 2010). Dans la région de Dakar par exemple, les précipitations ont baissé d'environ 50% entre 1950 et 2000 (figure II.4).

L'élévation du niveau de la mer couplée à la baisse des précipitations ont entraîné l'augmentation de l'intrusion d'eau salée dans certains aquifères côtiers, particulièrement aux alentours de Dakar et dans les estuaires (Niang et al, 2010).

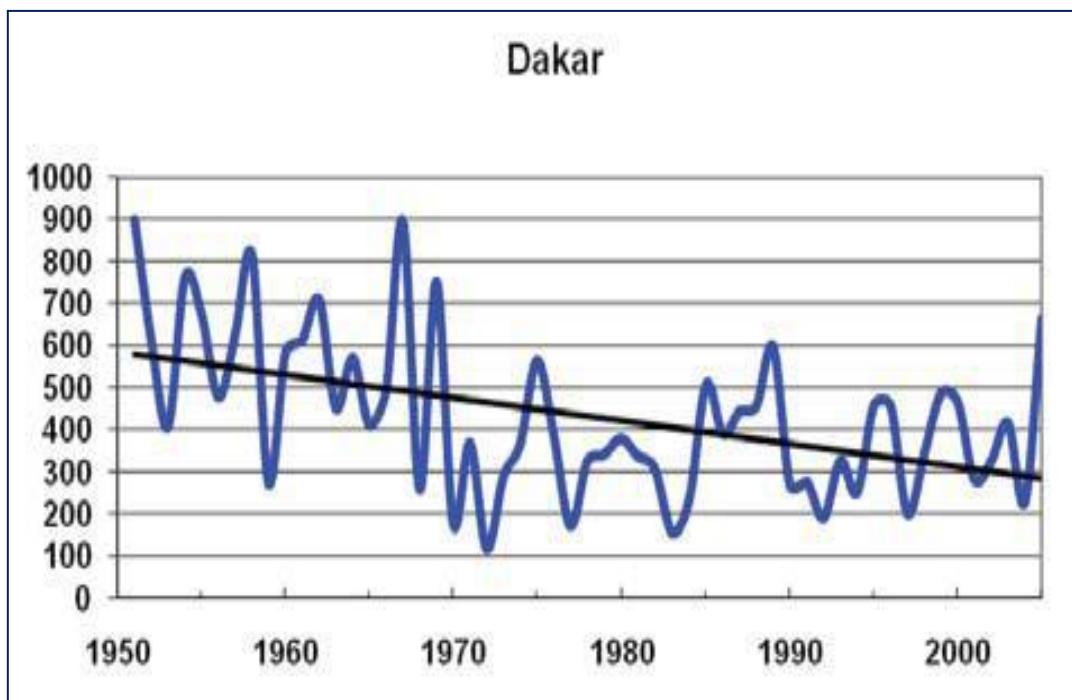


Figure II.4: Variation de la pluviométrie moyenne (mm) de la station de Dakar-Yoff de 1950 à 2005 (CSE, 2010)

Le Sénégal se caractérise par des températures assez élevées comme partout ailleurs sous les basses latitudes. Les températures augmentent globalement de Dakar vers Saint Louis et de la côte vers l'intérieur du bassin; de 18 °C à Dakar à 28 °C à Saint-Louis en saison sèche, elles passent à 31,7 °C à Podor et 34,2 °C à Matam (Kane, 1997). La moyenne annuelle est élevée mais les températures mensuelles varient largement avec des maxima observés pendant les mois qui précèdent la saison des pluies (avril à juin). Les températures les plus faibles sont notées aux mois de janvier et février (Reizer, 1974).

II.1.1.3 / Hydrodynamique du littoral

La marée, les houles ainsi que les courants qu'elles induisent sont les principaux agents hydrodynamiques en domaine littoral. Les houles, qu'elles soient d'origine lointaine ou locale, sont engendrées par les actions du vent sur la masse d'eau. Selon Niang-Diop (1995), les variations du niveau marin, engendrée également par d'autres facteurs comme les upwellings ou les variations du contenu thermique des océans, sont

considérées comme des agents dynamiques car, elles déterminent le lieu et le niveau d'attaque des houles au rivage. Ainsi, tous ces agents dynamiques sont sous l'influence des circulations atmosphériques et océaniques (Sakho, 2011).

II.1.1.3.1/ La marée

La marée désigne le mouvement à allure périodique du niveau de la mer (variation journalière du niveau marin), visible le long des côtes, et dont l'origine est l'attraction gravitationnelle de la lune et du soleil (SHOM, 1997). Ce mouvement périodique de 12h 25 mn oscille entre une valeur maximale de hauteur (pleine mer) et une valeur minimale (basse mer). Le marnage est l'amplitude de hauteur d'eau entre une pleine mer (PM) et une basse mer (BM) consécutives (SHOM, 1997). Le littoral sénégalais présente des marées de vives eaux qui se produisent deux fois par mois. Ainsi, ce littoral qualifié de microtidal donne un marnage qui oscille entre 0,5 m (période de mortes eaux) et 1,6 m (période de vives eaux) (Ruffman *et al*, 1977). Les courants qui accompagnent les marées ont des vitesses faibles ($0,15 \text{ m.s}^{-1}$) mais peuvent atteindre $0,5 \text{ m.s}^{-1}$ au niveau de l'embouchure du fleuve Sénégal à Saint Louis (Diop, 1990). Toutefois, ces vitesses varient en fonction des caractéristiques hydrologiques et morpho-sédimentaires des embouchures mais aussi des conditions météorologiques saisonnières (Sall, 1982).

II.1.1.3.2/ Les houles

Les côtes Sénégalaises sont battues par deux régimes de houle: les houles de courte période ou « mer de vent ou encore clapot » générées par les vents locaux et les houles longues issues des hautes latitudes, entre 40 et 60° , des deux hemisphères (Niang-Diop, 1995 ; Diaw, 1997).

Les «mers de vent», sont une catégorie de houle de courte période engendrée par l'impact des alizés continentaux sur la masse d'eau océanique lorsque leur vitesse est supérieure à 6 m.s^{-1} (Nardari, 1993). De directions multiples, cette houle a une amplitude comprise entre 0,65 et 1,35 m pour une période de 4 secondes. Son influence sur la dynamique morpho-sédimentaire du littoral suscite des polémiques (Masse, 1968 ; Nardari, 1993).

Les houles longues qui affectent le littoral du Sénégal sont de deux voire trois catégories selon certains auteurs:

- ✓ Les houles de Nord-Ouest ($N320^\circ$ à $20^\circ E$) sont originaires des tempêtes hivernales de l'Atlantique Nord et sont présentes toute l'année sur les côtes Sénégalaïses (Demoulin, 1967). Ces houles subissent des phénomènes de réfraction liés à la remontée du plateau continental. Des phénomènes de diffraction sont également observés au contact de la tête de la presqu'île du Cap Vert (Riffault, 1980). Ces diffractions induisent ainsi un changement de direction de ces houles mais aussi une dispersion de leur énergie lorsqu'elles abordent la côte rendant ainsi leur action moins importante (Niang-Diop, 1995).
- ✓ Les houles de Sud-Ouest ($N180^\circ$ à $200^\circ E$) prennent naissance dans l'Atlantique Sud et ne sont présentes que pendant la saison des pluies, de juillet à octobre. Sur le littoral Sénégalaïs, de par leur faible énergie, ces houles ont été minimisées (Niang-Diop, 1995).

Certains auteurs (Nardari, 1993 ; Niang-Diop, 1995) soulignent qu'en plus de ces deux catégories de houle, le littoral Sénégalaïs peut être influencé par des houles d'Ouest ($N270^\circ$). Ce sont des houles exceptionnelles, originaires des cyclones de la mer des Caraïbes. Elles se produisent entre octobre et décembre et sont plus énergétiques que les houles précédentes avec une puissance de 22,7 kW par mètre de crête de houle contre 18 kW pour les houles de NW et 11 kW pour celles du SW (Nardari, 1993).

Les houles induisent des courants soit perpendiculaires, soit parallèles à la côte. Les courants perpendiculaires à la côte sont toujours présents car intrinsèques à la houle. Leur rôle dans le transport du littoral semble, d'après Masse (1968) dépendre surtout de la cambrure des houles. C'est ainsi qu'une cambrure supérieure à 0,03 (houles de tempête) entraînerait préférentiellement les sédiments de la plage vers le large et inversement, lorsqu'elle est inférieure à 0,025 (houles de beau temps). Sur le littoral sénégalaïs, les courants parallèles à la côte induisent deux directions préférentielles de dérive littorale : la direction N-S et celle S-N (Diop, 1990; Niang-Diop, 1995).

Le transit sédimentaire le long du littoral est assuré essentiellement par ces courants de dérive et se fait du Nord vers le Sud. Toutefois, ce transit semble être interrompu par la présence des deux structures bathymétriques sous-marines (canyon de Kayar et de Dakar) qui sont présentes autour de la presqu'île du Cap-Vert. Selon Niang-Diop (1995), le transit se recharge dans le secteur nord de la Petite Côte, dans la zone de Rufisque-Mbao où les processus d'érosion sont importants. Le transit se poursuit sur la Petite

Côte avec une dérive dirigée vers le Sud. Le volume de sédiment transporté a été estimé entre 10 500 et 300 000 m³/an (Barusseau, 1980). Toutefois, il se manifeste sur la Petite Côte et surtout pendant la saison des pluies, une dérive littorale dirigée vers le nord (Diop, 1990).

II.1.2 / Caractéristique du bassin versant du fleuve Sénégal

Le fleuve Sénégal, quatrième africain de par sa longueur (1750 kilomètres), décrit un grand arc de cercle et traverse quatre Etats : la Guinée, le Mali, la Mauritanie et le Sénégal (figure II.5). Au plan des caractéristiques physiques, le fleuve Sénégal prend sa source en Guinée sous le nom de Bafing, vers 800 mètres d'altitude, dans le massif du Fouta Djalon. A Bafoulabé, le Bafing conflue avec le Bakoye qui naît vers 750 mètres d'altitude sur le revers occidental des hauteurs dominant la vallée du haut Niger. C'est ici donc que commence le fleuve Sénégal proprement dit. A partir de Kayes, le fleuve Sénégal entre dans les basses terres du bassin sédimentaire Sénégalo-Mauritanien et la pente du profil en long s'affaiblit et n'est plus que de 0,02 % sur près de 900 km.

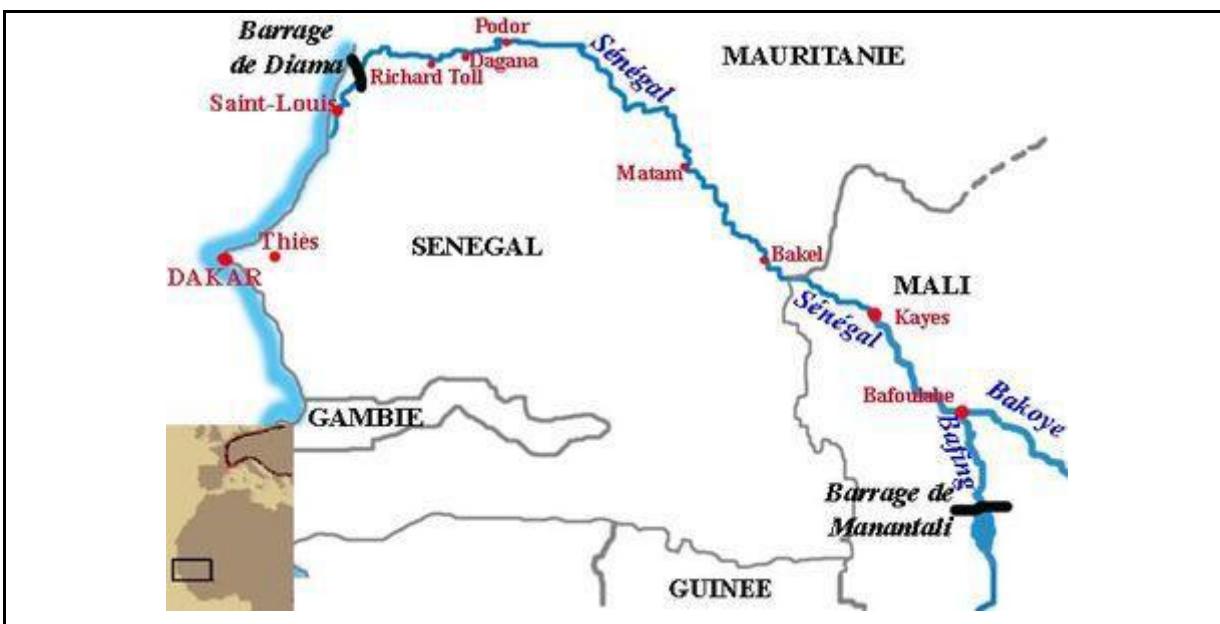


Figure II.5 : Situation géographique du bassin versant du fleuve Sénégal

Le fleuve Sénégal et ses affluents traversent successivement des régions soumises aux climats Guinéen, Soudanien et Sahélien avant d'atteindre la zone littorale où se fait sentir l'influence de la mer. Son régime hydrologique de type tropical subit l'influence dominante d'un climat qui oppose partout saison des pluies (de juillet à octobre) et saison sèche (de novembre à juin). Le débit du fleuve va donc varier entre deux

extrêmes : étiage et crue. En saison sèche, le débit est minimum et passe par un maximum au mois de mai (période d'étiage). Les pluies recommençant en juillet, on arrive ensuite dans la période des crues dont le maximum se situe généralement vers le mois de septembre. Le débit du fleuve Sénégal subit, entre les périodes de crue et les périodes d'étiage, des variations considérables. Ainsi, il peut varier de $9 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ en période d'étiage (mai) à $3320 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ en période de crue (septembre), soit une variation d'un facteur 350. Par conséquent, on voit bien que les fluctuations entre une intrusion marine porteuse d'un biseau salé et des lâchers d'eau douce réduisant la salinité vont rythmer la vie dans la vallée alluviale du Sénégal (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Principales caractéristiques du fleuve Sénégal

Paramètres	Données
Longueur	1750 km
Débit moyen annuel	$676 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$
Débit extrême période de crue	$3320 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$
Débit extrême période d'étiage	$9 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$
Gradient pluviométrique	2000 mm à l'amont et moins 300 mm à l'aval
Sources	Baffing et Bakoye (Guinée)
Pays traversés	Guinée, Mali, Mauritanie, Sénégal
Surface du bassin	340 000 km ²
Embouchure	Hydrobase (Sud ville Saint Louis)
Aménagement (OMVS)	Barrage hydroélectrique de Manantali et barrage anti sel de Diama
Principales activités anthropiques	Urbaines, industrielles, agricoles et maritimes
Population de Saint Louis en 2013	Plus de 870 000 habitants

La température et la salinité des eaux estuariennes sont soumises à des variations saisonnières. Les eaux issues de la mer ont une température variant entre 16 °C et 30 °C. Par contre l'eau douce issue des crues du fleuve a des températures sensiblement plus élevées que les précédentes. En saison sèche, la salinité dans l'estuaire est sensiblement égale à celle de l'eau de mer (-35 g.L^{-1}). Par contre, il y a une dilution de la masse d'eau

estuarienne et la salinité baisse en saison humide. Cette baisse connaît également une variabilité spatiale car il a été noté que les salinités les plus élevées sont enregistrées à l'embouchure et les plus faibles en amont.

Le bassin versant du fleuve Sénégal qui couvre une superficie d'environ 340 000 km² (répartie entre quatre Etats) se subdivise en trois grandes zones hydro-géographiques, fortement différenciées en fonction de la topographie, de la géologie, de l'hydrographie et du climat :

- le haut bassin en amont de Kayes ;
- le bassin inférieur ou vallée alluviale qui s'allonge sur 630 Km de Kayes à Dagana, parsemée de hautes levées fluvio-deltaïques ;
- le delta, situé à l'aval de Richard-Toll et qui jouxte une zone littorale et maritime de premier ordre pour toute la région, et qui couvre l'estuaire de Saint Louis ([figure II.6](#)).

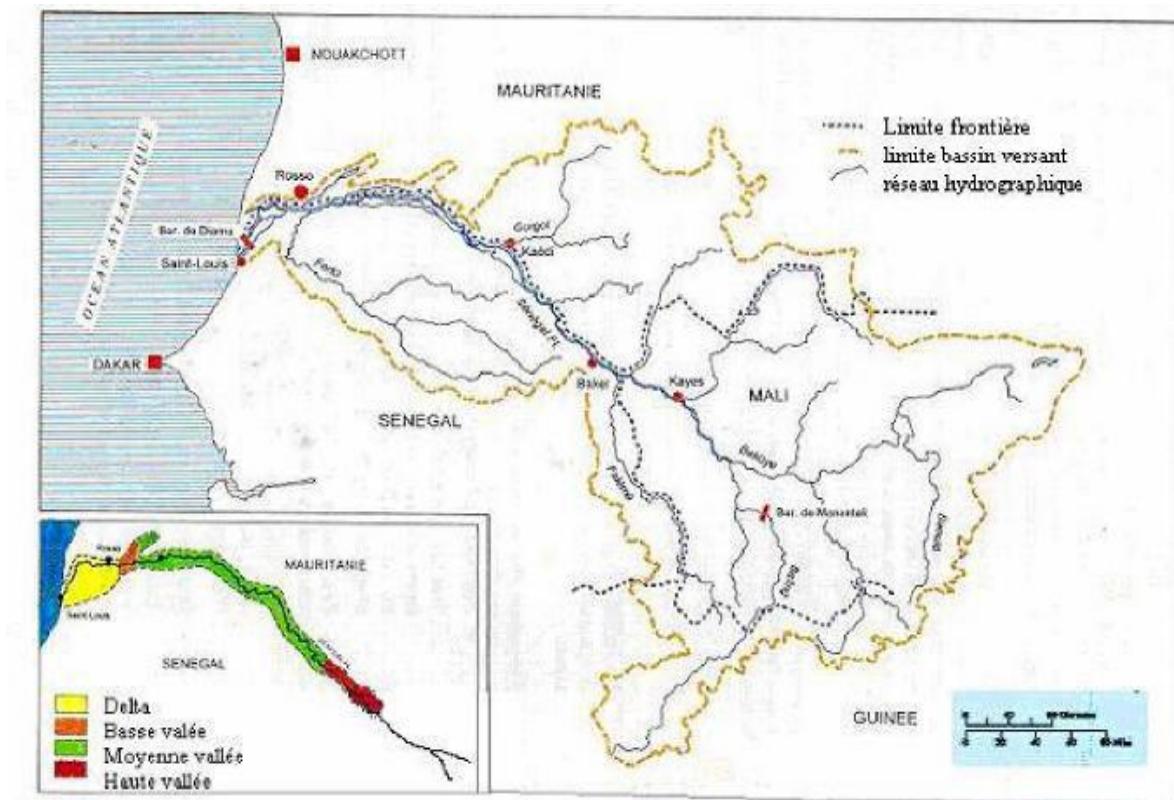


Figure II.6 : Délimitation du bassin du fleuve Sénégal

Le delta se caractérise par une morphologie très complexe due à l'action combinée du climat, de la mer, du fleuve et du vent. C'est une vaste plaine d'inondation, plate et monotone, légèrement accidentée au sud-ouest par la présence de massifs de dunes rouges. L'estuaire et le delta

recouvrent dans leur majeure partie des formations du quaternaire. Elles sont caractérisées par une terrasse marine dont le faciès habituel est du sable fin parfois silto-argileux (Michel, 1967). Du point de vue géomorphologique, le delta se présente comme un vaste ensemble de topographie basse constitué de plaines inondables et de bas plateaux, parcouru par un réseau de chenaux anastomosés. Le réseau hydrographique du delta alimente deux dépressions naturelles dont l'une est sur sa rive gauche, le lac de Guiers au Sénégal et l'autre sur sa rive droite, le lac Rkiz en Mauritanie. Une série de cuvettes argileuses de décantation (Ndiael, Khant, Nguine, Djoudj) et tout un réseau de marigots et de mares (Djoudj, Gorom-Lampsar, Djeuss) coulant le plus souvent sur des sols salés sont également alimentés par ce réseau. Le delta du Sénégal a été classé parmi le type extrême des deltas à prédominance très nette des effets de houle, qui a pour résultat une dérive littorale édifiant des cordons littoraux parallèles à la côte. En effet, sur plusieurs kilomètres, le fleuve longe l'océan Atlantique dont il n'est séparé que par une étroite bande de terre, la Langue de Barbarie, flèche littorale sableuse édifiée par les courants de dérive littorale induits par la houle du nord-ouest (figure II.7).



Figure II.7 : Vue de dessus de la partie sud de la Langue de Barbarie

Du point de vue climatique, l'estuaire du fleuve Sénégal est caractérisé par un climat de type tropical humide dont l'originalité est due à la situation du delta qui est à l'interface continent-océan. L'estuaire est inclus dans une zone Sahélienne qui se définit par

l'irrégularité et la variabilité spatio-temporelle fortement marquée des précipitations et dont le climat est caractérisé par deux saisons nettement tranchées (Frécaut, 1982) :

- une saison chaude et pluvieuse, marquée par la circulation de la mousson de juin à octobre;
- une saison sèche durant laquelle soufflent les alizés continentaux à dominante N-NW.

Cependant, l'estuaire se trouve dans une région soumise à l'influence des alizés maritimes soufflant de l'anticyclone des Açores, ce qui lui confère un climat très doux par rapport au reste du pays.

L'estuaire du fleuve Sénégal se situe dans la zone d'influence du Front Intertropical (FIT). Les vents sont caractérisés exclusivement par les alizés maritimes et continentaux pendant la saison sèche et la mousson durant la saison des pluies. Les forts courants marins entraînent une sédimentation marine obligeant le fleuve à éroder la côte ce qui occasionne l'allongement de la Langue de Barbarie. La flèche sableuse est donc soumise à un intense alluvionnement qui fait que la profondeur du bief diminue considérablement empêchant un déversement correct des eaux en mer et occasionnant des inondations à Saint-Louis et dans ses environs (Dia, 2000).

II.1.3 / Contexte urbain et industriel des zones d'étude

L'image donnée par le littoral de Dakar se présente comme une zone à haut risque parce qu'il est considéré comme un dépotoir pour toute la masse de déchets générée par les activités humaines. Le développement rapide de la ville de Dakar du point de vue urbanistique et industriel est à l'origine de ce sentiment. Le Sénégal présente une façade maritime de 700 km et près de 40 à 50% de la population du pays vit dans les villes et villages côtiers en raison des énormes potentialités que présentent ces zones littorales. Les villes côtières regroupent la quasi totalité des moyens de développement économique et social (pêche, industries, tourisme, loisir), et sont ainsi le siège d'intenses activités industrielles. La presqu'île du Cap-Vert regroupe plus de 80% des industries du Sénégal et la communauté urbaine de Dakar reste la zone la plus peuplée du pays.

L'urbanisation importante du littoral a généré d'importants problèmes de pollution dont les conséquences sont visibles sur le paysage littoral. Cette urbanisation qui est de 96% à Dakar est associée à un accroissement de manière exponentielle de la population

(ANSD, 2014). Pour des raisons liées aux difficultés des conditions de vie en zone rurale, on assiste, dans notre région, comme dans les autres parties du monde, à un exode des populations en direction des villes et des zones côtières. Cet exode est parfois déterminé par des raisons écologiques, notamment en réponse à la sécheresse ou à l'appauvrissement des sols qui ont des répercussions sévères sur l'agriculture et l'élevage. La conséquence de ces mouvements de population est l'accroissement considérable du nombre d'habitants dans les villes dont une grande partie, et notamment toutes les capitales, sont situées au bord de la mer. Ainsi, Dakar, la capitale du Sénégal, est passée de 132 000 habitants en 1945 à près de 1 499 690 habitants en 1988 et à plus de 2 950 000 habitants en 2013 (ANSD, 2014). D'une superficie de cinq cent cinquante km² représentant 0,3% seulement de celle du pays pour près de 3 millions d'habitants, la région de Dakar renferme, à elle seule, le quart de la population du Sénégal (ANSD, 2014). La présence de ces millions de personnes et les caractéristiques de leur mode de vie vont entraîner des conséquences sur l'environnement. Village longtemps occupé par des pêcheurs, Dakar a été brusquement valorisé depuis 1857 avec la création d'une agglomération par une urbanisation en continue le long de la côte (figure II.8).



Figure II.8 : Littoral urbanisé et densément peuplé

La forte densité de la population à Dakar (5404 habitants/km² en 2013) a, elle aussi, des impacts sur la pollution de la côte. Les personnes habitant en bordure de mer rejettent une partie de leurs déchets en mer considérant certaines parties de la côte comme une déchetterie. On rencontre des amas de plusieurs mètres de hauteur, uniquement formés de détritus (figure II.9). Tout le long du littoral à Dakar, on trouve des ordures qui sont constituées d'objets de natures parfois très différentes (déchets organiques, ferrailles, plastiques...) et qui peuvent se mélanger aux grains de sable, modifiant ses réactions face aux agents érosifs et créant des irrégularités micro-topographiques.



Figure II.9 : Déchets solides le long du littoral de Dakar

Les industries (industries chimiques, raffineries, mines, cimenteries etc.) sont souvent installées sur le littoral, soit pour rejeter plus facilement leurs eaux usées, soit pour permettre le transport des produits par voie maritime. Bien que fort utiles, voire indispensables, dans la plupart des cas, elles génèrent des quantités de produits qui s'avèrent particulièrement toxiques pour l'environnement, profitant parfois de réglementations peu contraignantes et de capacités de contrôle insuffisantes. Dans le cas de la région de Dakar, l'industrie s'est développée avec des usines qui se sont concentrées autour de la zone portuaire le long de la route de Rufisque sur 30 km (figure II.10a). Dans de rare cas, il peut être noté la présence d'une industrie isolée qui a besoin de la proximité de la mer pour son approvisionnement et son refroidissement. L'exemple type est celui de la centrale thermique du Cap des Biches, appartenant à la Société Sénégalaise d'Électricité (figure II.10b).



Figure II.10a : Industries dans la zone franche

Figure II.10b : Centrale thermique du cap des Biches à proximité de la côte

Les villes de la zone côtière rejettent leurs eaux usées et une partie de leurs déchets en mer, auxquels s'ajoutent les effluents industriels et autres pollutions provenant du large. On considère aujourd'hui que les milieux marins situés à proximité de ces grandes villes sont désormais pour la plupart des zones mortes.

En étant le réceptacle d'importants volumes d'eaux usées domestiques et industrielles, et de déchets ménagers, la côte de Dakar est une parfaite illustration de la délicate cohabitation entre sites industriels et zones d'habitation. En effet, la côte a été, depuis 30 ans, le théâtre d'un développement industriel et manufacturier sans précédent qui a eu pour conséquence la concentration de près de 80% des industries de la région entre la zone portuaire et Rufisque. Sans réseau d'assainissement développé et en l'absence d'une réglementation environnementale, les industries ont déversé directement leurs rejets sans aucun traitement préalable (figure II.11).

Le réseau d'évacuation des eaux usées de Dakar est totalement orienté vers la mer. Le collecteur principal du plateau, les collecteurs de la Médina, le collecteur de Hann/Fann de même que les systèmes autonomes de la plupart des établissements publics le long de la corniche se jettent tous dans la mer (figure II.12).

Cette situation est à l'origine d'effets néfastes sur l'écosystème aquatique et sur la santé des populations.



Figure II.11: Rejets directs d'origines industrielles dans le milieu naturel

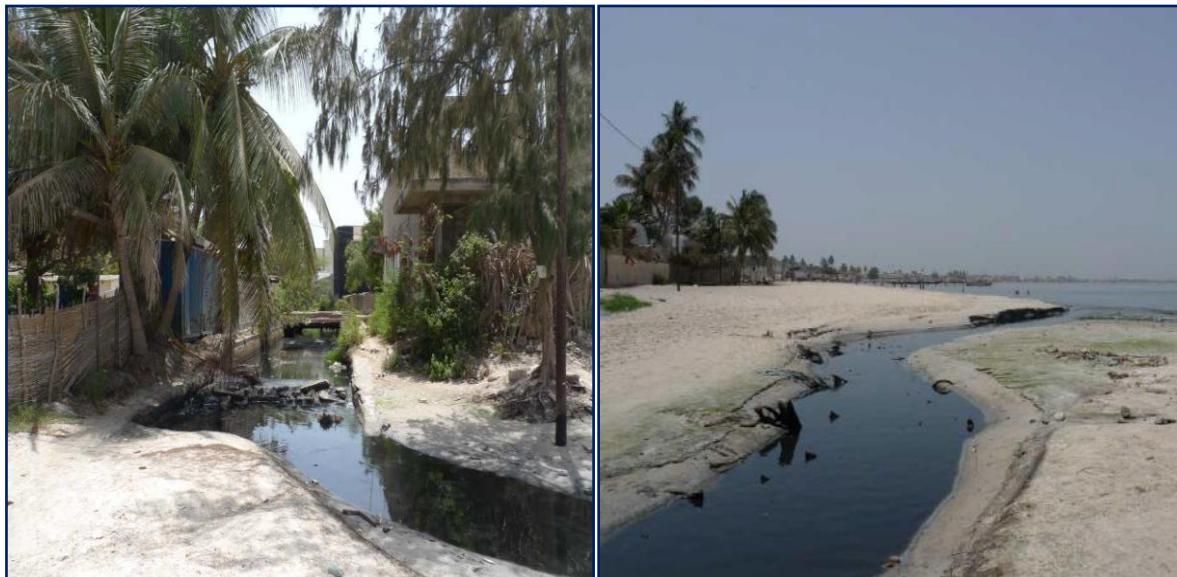


Figure II.12: Rejets directs d'eaux usées domestiques et urbaines dans le milieu naturel

A l'image de Dakar, la région de Saint Louis présente le même contexte urbano-industriel. Toutefois, la forte densité de la population et la concentration élevée des industries à Dakar sont de moindre importance dans la ville de Saint Louis où on peut noter, par ailleurs, une forte activité agricole.

Notre étude couvre le littoral de Dakar, de Cambérène au nord jusqu'à Rufisque au Sud-Est. Cette zone a été choisie parce qu'elle est supposée représenter la partie la plus exposée à la pollution vu la concentration humaine liée à l'urbanisation et le nombre important d'industries qui y sont implantées. En outre, cette portion du littoral reçoit la

majeure partie des effluents et des eaux résiduaires. Au niveau de l'estuaire à Saint Louis, la zone d'étude s'étend de l'aval du barrage de Diama à l'embouchure. Elle s'inscrit entre la latitude 15°57' et 16°01' Nord et la longitude 16°29' et 16°30' Ouest et représente la partie la plus vulnérable à la pollution.

II.1.4/ Synthèse

Situées dans une zone de marge atlantique passive, nos zones d'étude présentent un substratum géologique qui s'inscrit dans le contexte régional du bassin sédimentaire Sénégalo-Mauritanien. Les formations sédimentaires sont constituées de faciès gréso-argileux du Maëstrichtien, marno-calcaires et sableux recouverts de cuirasses ferrugineuses.

Le littoral de Dakar, dans sa partie Nord, ainsi que l'estuaire de Saint Louis appartiennent à la Grande côte soumise aux upwellings et au domaine tropical de type sahélo-soudanien à saison contrastée. Longue de neuf mois (octobre à juin), la saison sèche comprend une période fraîche et une période chaude alors que la saison humide est chaude et ne dure que trois mois (juillet à septembre). Les maxima de précipitations sont enregistrés au mois d'août et sont toujours inférieurs à 500 mm.an⁻¹ depuis le début de la sécheresse en 1968. En période d'étiage (mai), le débit minimum du fleuve est de 9 m³.s⁻¹ et le maximum (septembre) de 3320 m³.s⁻¹ en période de crue avec un module moyen annuel de 676 m³.s⁻¹.

Dans sa position méridionale en saison sèche, le balancement de la Zone de Convergence Intertropicale (ZCIT) en position septentrionale en saison humide permet de distinguer deux régimes de vent :

- le régime de saison sèche caractérisé par la prédominance des vents du Nord et du Nord-Est avec des eaux froides (< 17 °C) et salées (> 35,5 g.L⁻¹).
- le régime de saison humide marqué par des vents d'Ouest et de Sud-Ouest avec des eaux chaudes (> 24 °C) et moins salées (< 35,5 g.L⁻¹).

A ces conditions météorologiques saisonnières correspondent deux principaux régimes de houle. Les houles de Nord-Ouest se manifestent en saison sèche et induisent une dérive littorale principalement dirigée vers le Sud. Les houles d'Ouest sont enregistrées également pendant cette période. Les houles de Sud-Ouest qui ne sont présentes qu'en saison humide entraînent une dérive littorale dirigée vers le Nord. La direction de

migration des flèches sableuses du Sénégal se fait principalement dans le sens de la dérive littorale dominante dirigée vers le Sud.

La côte de Dakar et l'estuaire de Saint Louis qualifiés de microtidal sont soumis aux actions de la marée semi-diurne avec un marnage qui oscille entre 0,5 m (période de mortes eaux) et 1,6 m (période de vives eaux). Les courants de marée assurent, par l'intermédiaire des chenaux, la dynamique de l'eau et des sédiments dans l'ensemble du système estuarino-côtier.

Nos zones d'étude sont marquées par un développement rapide d'un point de vue urbanistique et industriel ayant pour conséquence l'utilisation du milieu aquatique comme un dépotoir pour toute la masse de déchets générée par les activités humaines. L'urbanisation importante du littoral associée à un accroissement exponentiel de la population ainsi que la concentration des industries dans ces zones vont entraîner des conséquences sur l'environnement. En étant le réceptacle d'importants volumes d'eaux usées domestiques et industrielles, et de déchets ménagers, nos zones d'étude constituent une parfaite illustration de la délicate cohabitation entre sites industriels et zones d'habitation. Sans réseau d'assainissement développé et en l'absence d'une réglementation environnementale contraignante, les industries ont déversé directement leurs rejets sans aucun traitement préalable. A cela, s'ajoute le réseau d'évacuation des eaux usées totalement orienté vers la mer. Cette situation pourrait être à l'origine d'effets néfaste sur l'écosystème aquatique et sur la santé des populations d'où la mise en œuvre d'un arsenal de techniques analytiques pour étudier la qualité de ces milieux.

II.2 / Choix méthodologiques

L'étude de la qualité d'un milieu aquatique (eaux et sédiments) par caractérisation physicochimique et géochimique peut être confrontée à la problématique de modifications de l'équilibre à l'interface eau/sédiment que l'on peut rencontrer lors du prélèvement. Comme nous l'avons précédemment abordé dans le chapitre 1, de nombreux auteurs ont fortement amélioré les connaissances sur la qualité des écosystèmes aquatiques en ayant recours à des techniques classiques d'échantillonnage, d'analyses sédimentaires et de mesures physicochimiques. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons en partie utilisé ces techniques analytiques qui sont largement décrites dans la littérature. Dans ce sous chapitre, nous allons donc présenter la stratégie de prélèvement et de traitement des échantillons ainsi que l'ensemble des techniques analytiques mises à contribution pour caractériser le milieu étudié.

II.2.1 / Stratégie de prélèvement et de traitement des échantillons

II.2.1.1 / Choix et caractéristiques des points de prélèvement

Dans ce travail, le choix des sites de prélèvement a été basé sur la faisabilité technique de la collecte de l'eau et des sédiments, la contamination potentielle du milieu observée à partir de déchets ménagers (déchets solides) et/ou des rejets industriels et domestiques ainsi que sur les fortes activités urbaines. La figure II.13 montre l'emplacement des sites d'échantillonnage. Les échantillons ont été prélevés dans huit stations dont les quatre premières au niveau de la côte de Dakar : Soumbédioune (site 1), Cambéréne (site 2), Rufisque (site 3) ; Hann (site 4) et les quatre dernières dans l'estuaire de Saint Louis : Laybar (site 5) ; Sore (site 6); Guet Ndar (site 7) ; Hydrobase (site 8).

En effet, les activités urbaines et industrielles dans les zones côtières et estuariennes introduisent d'importantes quantités de polluants dans l'environnement aquatique, ce qui peut conduire à leur dégradation environnementale et écologique (Maanan, 2004; Shulkin et al, 2003 ; Sokolowski et al, 2007).

Par ailleurs, la Côte de Dakar, caractérisée par des niveaux élevés de presque tous les métaux dans les sédiments, est une zone industrialisée et peuplée. Pendant une longue période, elle a été le réceptacle des rejets industriels sans aucune forme de traitement préalable (Diop et al, 2012).

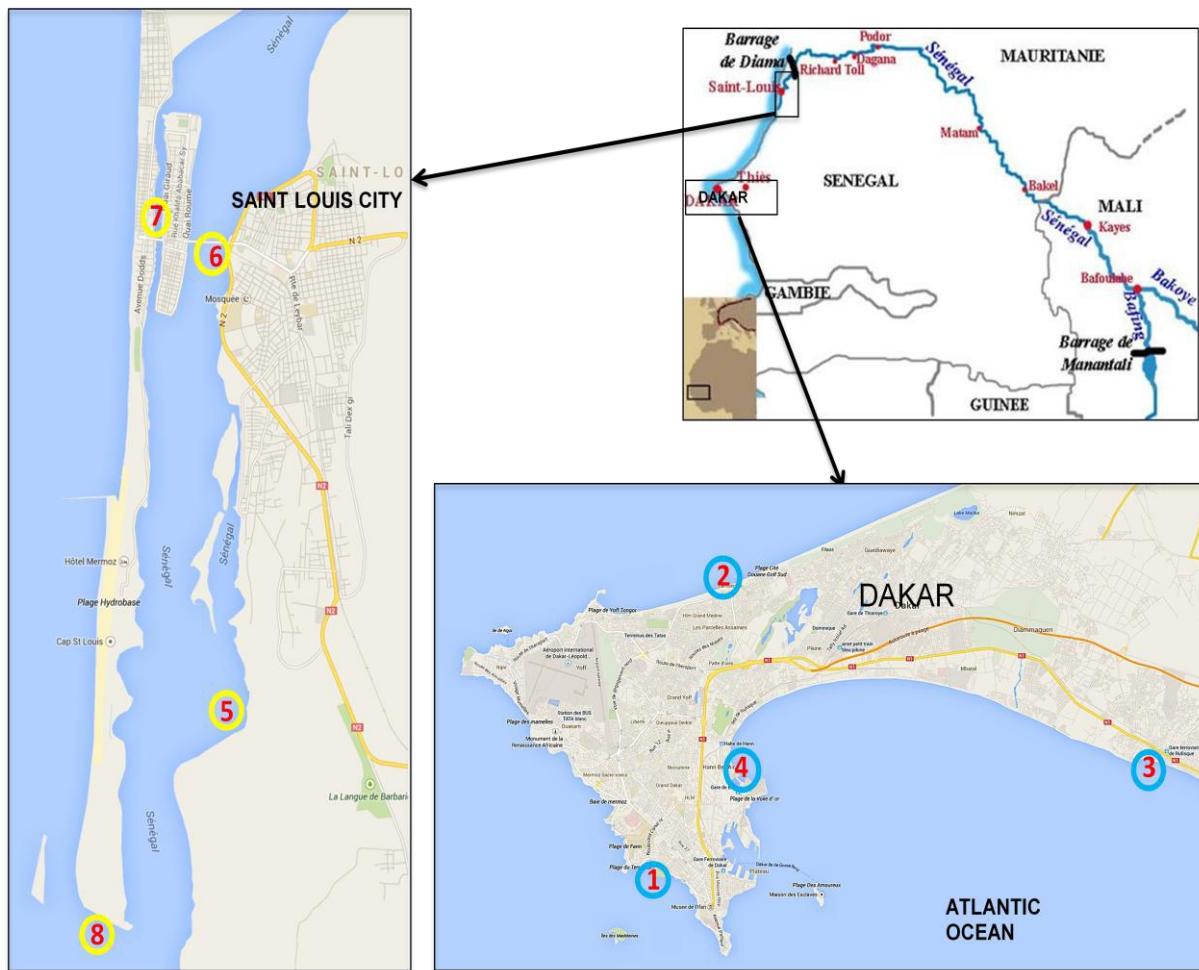


Figure II.13 : Situation géographique des sites de prélèvement

Le choix des sites de prélèvement se justifie parce qu'ils sont supposés représenter la partie la plus exposée à la pollution vue la concentration humaine liée à l'urbanisation et le nombre important d'industries qui y sont implantées. En outre, ces sites reçoivent la majeure partie des effluents et des eaux résiduaires sans traitement préalable aucun. Une brève description des sources de pollution et des sites d'échantillonnage choisis pour cette étude est présentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Situation géographique et description des types de sources de pollution des sites de prélèvement

	N°	Noms des sites	Coordonnées GPS	Description du type de sources de pollution
Côte de Dakar	1	Soumbedioune	14°40'42"N/ 17°27'39"W	Rejets d'importants volumes d'eaux usées urbaines sans traitement
	2	Cambéréne	14°46'16"N/ 17°25'54"W	Rejets d'eaux usées urbaines traitées par la STEP
	3	Rufisque	14°42'42"N/ 17°16'54"W	Pêche et Activités industrielles intensives (cimenterie, raffinerie de pétrole, centrale électrique), rejets d'eaux usées
	4	Hann	14°42'54"N/ 17°25'51"W	Mixte eaux usées urbaines et industrielles rejetées directement ; emplacement près du port de Dakar
Estuaire de Saint Louis	5	Laybar	15°58'56"N/ 16°29'09"W	Eaux usées urbaines et activités agricoles périurbaines
	6	Sore	16°01'17"N/ 16°29'56"W	Rejets d'eaux usées urbaines sans traitement préalable
	7	Guet Ndar	16°01'35"N/ 16°30'26"W	Rejets d'eaux usées urbaines, décharge ménagère et activités de pêche
	8	Hydrobase	15°57'53"N/ 16°30'43"W	Aucune source de pollution anthropique notée

II.2.1.2/ Echantillonnage de la colonne d'eau

Pour étudier la variabilité saisonnière des éléments traces métalliques, quatre campagnes d'échantillonnage ont été réalisées sur la période de juin 2012 à septembre 2013:

- un échantillonnage pendant la saison sèche et chaude (juin 2012),
- un autre au cours de la saison humide et chaude (septembre 2012)
- le troisième pendant la saison sèche et fraîche (janvier 2013)

- et le dernier pendant la saison humide et chaude (septembre 2013).

Pour chaque site, les échantillons d'eau de surface ont été recueillis dans des flacons en polyéthylène de 1,5 litre. Les flacons ont été préalablement rincés avec de l'acide nitrique 10% et de l'eau distillée trois fois puis conservés dans des sacs en polyéthylène jusqu'à leur utilisation. Sur le site de prélèvement, les flacons sont rincés deux fois avec l'eau du site avant d'être remplis au plein. La méthode de collecte de l'eau utilisée est celle rapportée par APHA (1995).

La filtration est la première forme de spéciation car elle permet de distinguer les métaux dissous et les métaux particulaires. Ainsi, aussitôt après prélèvement, 500 mL d'eau ont été filtrés avec les filtres en microfibres de verre (filtre Whatman de 47 mm de diamètre) préalablement calcinés à 450°C et pesés et les 1000 mL restant sont filtrés avec les filtres en acétate de cellulose (filtre Alltech de 0,45 µm de porosité et 47 mm de diamètre) préalablement pesés selon la méthode AFNOR (1990). Les filtres sont ensuite séchés à température ambiante sous hotte à flux laminaire et les échantillons ainsi filtrés sont utilisés pour les différents types de traitement et d'analyses chimiques.

Les matières en suspension (MES) sont recouvrées en ayant recours à deux méthodes dont l'une est citée dans le précédent paragraphe selon la méthode AFNOR. Cette méthode, cependant, ne permettait pas de disposer de quantités suffisantes de MES pour pouvoir procéder à des analyses chimiques. Pour y remédier, nous avons prélevé 100 litres d'eau dans des bidons de 20 litres sur chaque site. Ces bidons, transportés au laboratoire, sont laissés en décantation pendant 3 jours afin de récupérer par gravité les particules en suspension. Celles-ci sont ensuite séchées à température ambiante sous hotte à flux laminaire pendant 4 jours avant d'être utilisées dans les analyses chimiques (figure II.14).

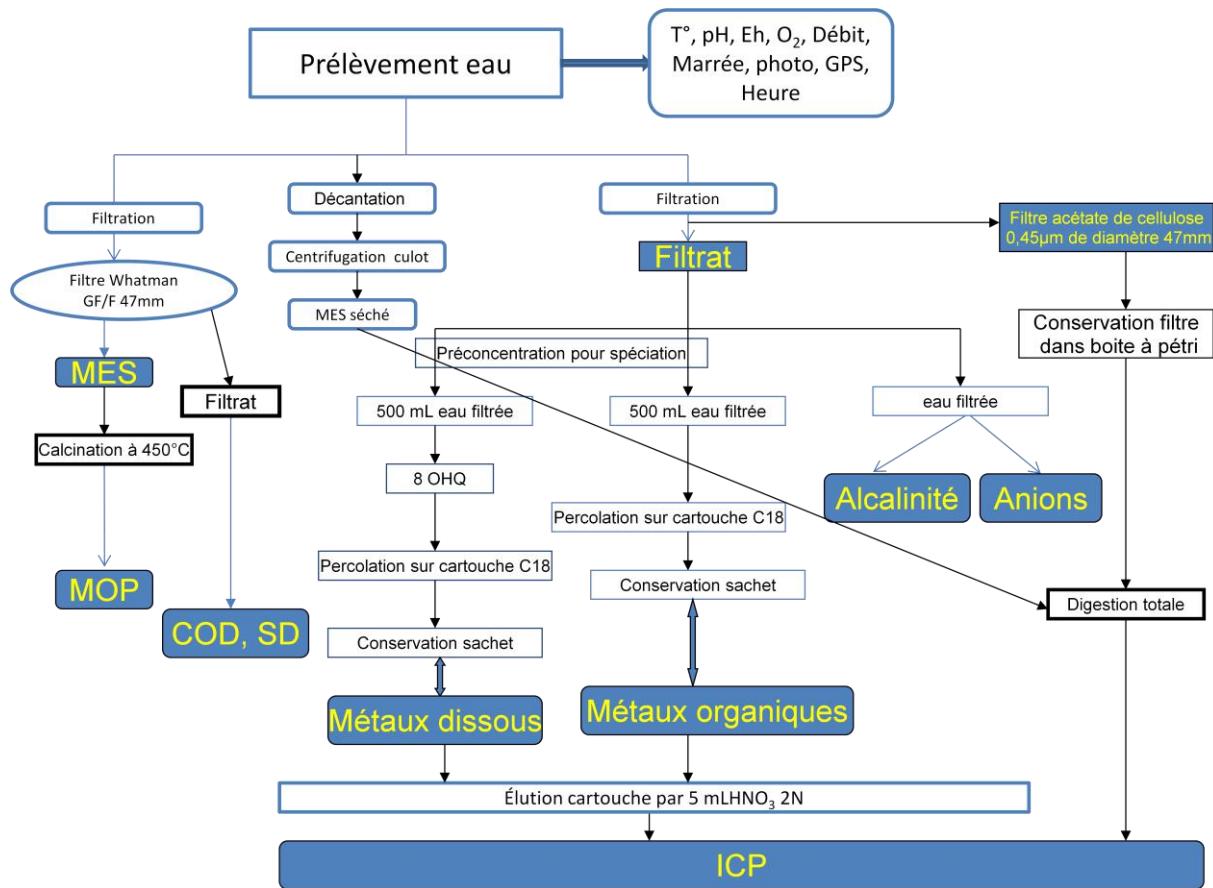


Figure II.14 : Prélèvement et traitement des échantillons d'eau

II.2.1.3 / Echantillonnage des sédiments de surface

Lors de chaque campagne de prélèvement d'eau, des échantillons de sédiments de surface sont prélevés sur chaque site. Les sédiments sont prélevés lors des marées basses par raclage en veillant à ce que seulement les sédiments des trois premiers centimètres soient recueillis. Ils sont ensuite introduits dans des sacs en polyéthylène dans des conditions d'anoxie et transportés à 4 °C au laboratoire où ils sont stockés en attendant les analyses au Centre Commun de Mesures (CCM) de Dunkerque. Au laboratoire du CCM, la couche superficielle du sédiment potentiellement oxydée par l'oxygène est éliminée et une partie du sédiment est séchée sous hotte à flux laminaire puis broyée dans un mortier et tamisée à 63 µm afin d'obtenir la fraction fine. Cette dernière qui contient essentiellement les métaux lourds est utilisée pour les analyses chimiques (figure II.15).

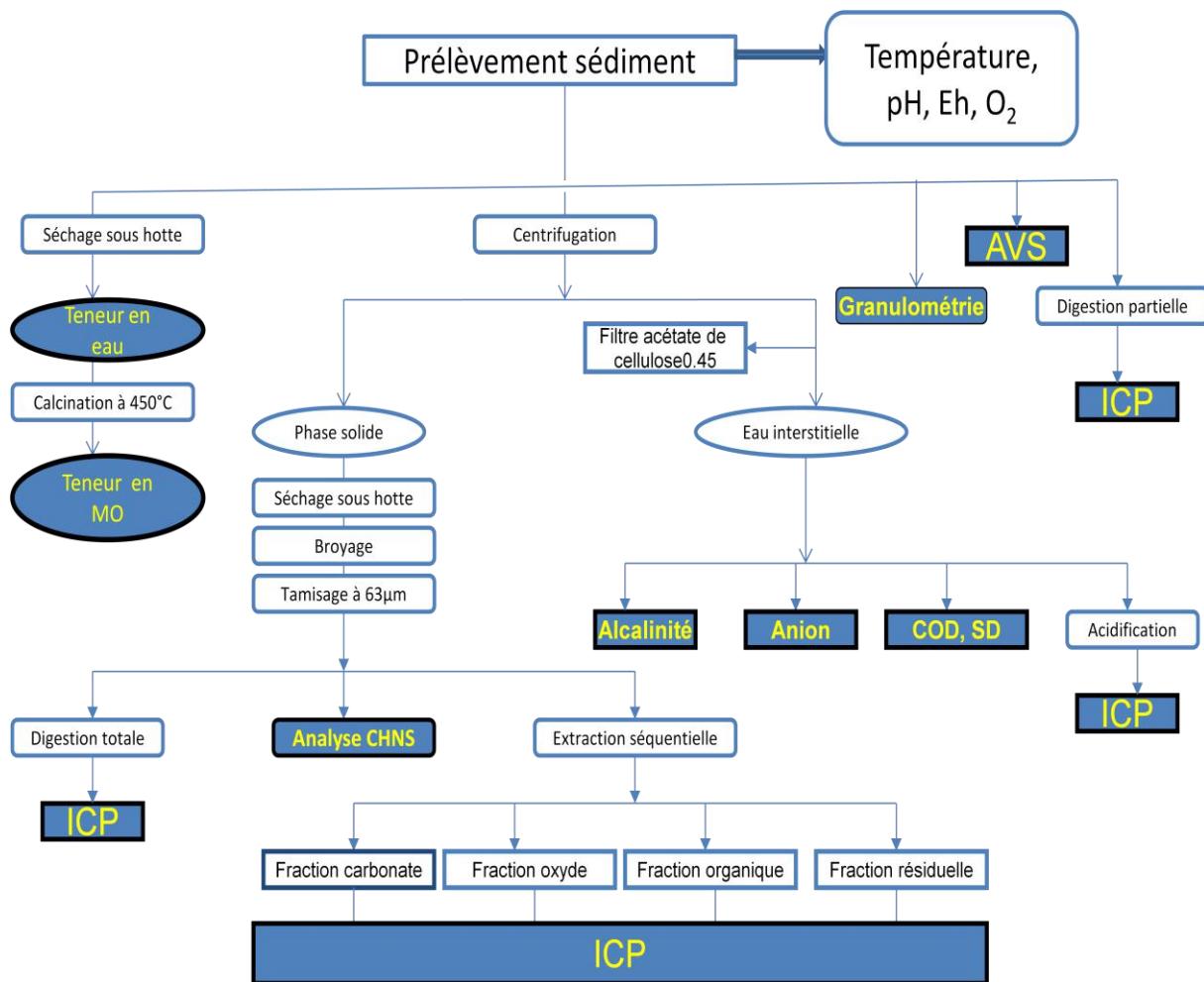


Figure II.15 : Prélèvement et traitement des échantillons de sédiment

II.2.1.4/ Technique de pré-concentration et de spéciation de la phase dissoute

Si la filtration permet d'obtenir une première discrimination entre éléments dissous et particulaires, la spéciation des ETM dans la phase dissoute permettrait de pouvoir disposer de plus d'informations sur leur biodisponibilité en distinguant la fraction labile de la fraction organique. Dans ce travail, nous avons utilisé une méthode simple et rapide qui permet de pré-concentrer les métaux présents dans l'eau de mer et du fleuve en vue de leur spéciation sur la base d'une discrimination entre la fraction organique et la fraction labile (Abbasse et al, 2002 ; Romani et al, 2005). Cette méthode utilise un agent chélatant (la 8-hydroxyquinoléine) qui forme des complexes neutres avec les métaux. Ces complexes vont donc être adsorbés sur les cartouches C18 contenant du gel de silice.

II.2.1.4.1/ Préparation, activation et conditionnement des cartouches C18

Pour préparer les cartouches absorbantes C18, des colonnes vides (6,5 cm de longueur et 1,3 cm de diamètre interne) ont été remplies avec 1 g de gel de silice (0,06 - 0,2 mm, 60A) de haute pureté. Elles ont ensuite été lavées en faisant passer 10 mL d'une solution d'acide nitrique 2 M (Baker, USA) pour éliminer les métaux traces adsorbés dans le matériau d'emballage. Ensuite, les cartouches C18 ont été rincées par 10 mL d'eau milliQ.

Les cartouches ont été, par la suite, activées en faisant passer 10 mL de méthanol (Merck) puis rincées avec 20 mL d'eau milliQ. Enfin, la silice activée dans les cartouches a été conditionnée en faisant passer 10 mL d'une solution 0,01 M d'acétate d'ammonium. Les cartouches ainsi conditionnées sont prêtes à l'emploi.

Afin d'évaluer les différentes fractions des métaux dissous, un litre d'eau préalablement filtrée (filtre de 0,45 µm de porosité et 47 mm de diamètre, Alltech) a été utilisé et réparti entre deux flacons en polyéthylène de 500 mL. La figure II.16 montre la description schématique de cette technique.

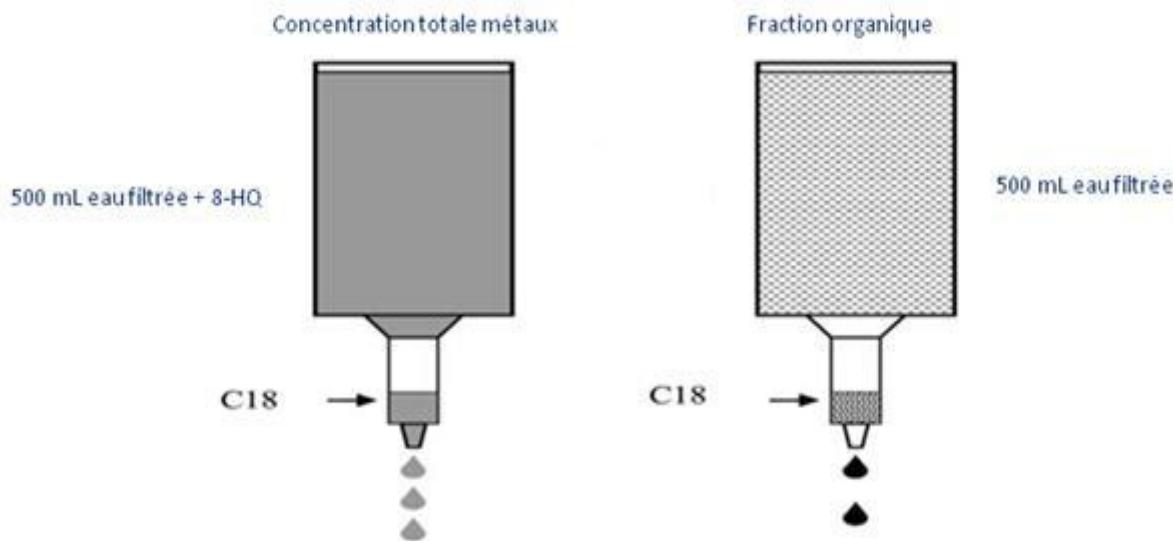


Figure II.16 : Configuration schématique de préconcentration et de séparation de la concentration totale et organique des métaux (Abbasse et al, 2002)

II.2.1.4.2/ Extraction totale

Pour la détermination de la concentration totale des différents métaux traces, 0,5 mL de solution de 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) 0,5 M a été ajouté à 500 mL d'eau filtrée, ce qui donne une concentration de 8-HQ finale de 5×10^{-4} M. Ensuite, le pH a été réajusté à 7 - 8

par addition de 3 à 5 gouttes d'ammoniaque. Après stabilisation (environ 30 minutes), l'eau a ensuite été percolée lentement le temps d'une nuit à travers une cartouche C18 nouvellement conditionnée. Les cartouches sont ensuite rincées avec 10 mL d'acétate d'ammonium 0,01 M pour éliminer la matrice saline. Les complexes métalliques adsorbés sur la silice ont été finalement élusés avec 5 mL d'acide nitrique 2 M à un débit de 0,5 mL.mn⁻¹ et leurs concentrations ont été déterminées par ICP-OES et ICP-MS. Un facteur de pré-concentration de 100 a été atteint dans ces conditions opératoires.

II.2.1.4.3/ Extraction de la fraction organique

Afin de permettre la détermination de la fraction organique des métaux traces présents dans les échantillons, les autres 500 mL d'eau filtrée ont été percolés directement pendant une nuit, au pH naturel (sans ajout de 8-HQ), à travers les cartouches C18 nouvellement conditionnées de façon gravitaire. Les conditions opératoires étaient les mêmes que celles décrites précédemment. La différence entre la concentration totale et la concentration en métaux de la fraction organique donne la fraction inorganique.

II.2.2/ Analyses chimiques de l'eau

Les analyses physicochimiques effectuées sur la colonne d'eau comprennent celles réalisées *in situ* (pH, oxygène dissous, température, potentiel d'oxydoréduction, salinité, conductivité) et celles menées au laboratoire (alcalinité, anions, carbone organique dissous, ETM après étape de pré-concentration).

II.2.2.1/ Mesures *in situ*

Afin d'éviter toutes modifications significatives des paramètres physico-chimiques de l'eau dues aux échanges éventuels que pourraient avoir les échantillons avec l'extérieur, ces mesures ont été faites aussitôt que les échantillons ont été prélevés à l'aide d'un appareil multiparamétrique Sanxin Model SX736 pH/mV/Conductivity/DO Meter. Les paramètres physico-chimiques de l'eau mesurés *in situ* sont: le pH à l'aide d'une électrode de verre combinée, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) à l'aide d'une électrode de platine combinée à une électrode de référence Ag/AgCl, [KCl] = 3M, la température, la conductivité électrique (CE), la salinité et l'oxygène dissous.

II.2.2.2/ Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité mesurée correspond à la somme des concentrations de l'ensemble des bases présentes dans l'échantillon. Les ions alcalins généralement trouvés dans les eaux de

surface comprennent les carbonates et les hydrogenocarbonates (majoritaires), les borates, les fluorures, les silicates, les sulfures et les phosphates. L'alcalinité a été déterminée par une technique potentiométrique grâce à une solution d'acide chlorhydrique (0,02 M) en utilisant un titreur automatique (Metrohm modèle Titrino 736GP). Le programme TINET dont les paramètres ont été optimisés a permis de suivre le titrage.

II.2.2.3/ Mesure des anions

Les concentrations des ions fluorure, chlorure, nitrate, sulfate et phosphate ont été déterminées dans les échantillons d'eau préalablement filtrés. L'appareil utilisé est une chromatographie ionique Dionex DX 500 équipée d'une pré-colonne, d'une colonne de séparation (Ion PAC As 14A, 4 x 250 mm) et d'un détecteur électrochimique ED40 avec comme phase mobile le mélange hydrogénocarbonate/bicarbonate. Afin d'améliorer la sensibilité de l'appareil, un suppresseur anionique électrochimique y a été installé avant la phase de détection.

II.2.2.4/ Mesure du carbone organique dissous (COD)

Pour la détermination du carbone organique dissous (COD), des échantillons d'eau filtrés sur des filtres en microfibres de verre (Whatman GF/F ; 0,8 µm) ont été utilisés.

Les concentrations en COD ont été déterminées en utilisant un analyseur de COT-V (Shimadzu) ayant une limite de détection de 4 µg.L⁻¹. L'appareil est calibré avec une solution standard d'hydrogénophtalate de potassium. Le principe de cette technique est basé sur l'élimination dans un premier temps du carbone inorganique (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) transformé en CO_2 par ajout dans l'échantillon de l'acide chlorhydrique (pH < 3). Une purge de l'échantillon avec le gaz vecteur (oxygène) élimine ce CO_2 . Le carbone restant en solution est organique et va être oxydé en CO_2 à 680°C en utilisant un catalyseur à base de cobalt. La quantité de CO_2 résultant de la combustion est alors mesurée à l'aide d'un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR).

II.2.2.5/ Analyse des éléments traces métalliques

Suivant que les éléments soient des majeurs ou des traces et selon la gamme de concentration des échantillons, la détermination de la concentration en métaux des échantillons a été réalisée avec une torche à plasma couplée à un spectromètre d'émission optique (ICP-OES) ou un spectromètre de masse (ICP-MS). Une solution

standard multi-élémentaire contenant Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn à $10 \mu\text{g.mL}^{-1}$ fourni par SCP Science (Canada) et des solutions standard mono-élémentaires de ces éléments à $1000 \mu\text{g.mL}^{-1}$ ont été respectivement utilisées pour la calibration de l'ICP-MS et de l'ICP-OES. Dans le souci de limiter l'effet matrice, les solutions de calibration ont été préparées dans des matrices similaires à celles des échantillons.

Les éléments majeurs ainsi que la plupart des ETM ont été analysés à l'aide d'un spectromètre d'émission optique par plasma à couplage inductif (ICP-OES, Thermo, ICAP 6300 DUO). Cette technique d'analyse est basée sur l'émission de raies lumineuses caractéristiques de l'élément préalablement excité par le plasma d'argon à une température comprise entre 6000 et 8000 K. La lumière émise est ensuite analysée par un réseau polychromateur puis détectée et son intensité est mesurée.

Le spectromètre de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS, Varian, 820 MS) a été mis en œuvre lorsque l'ICP-OES ne parvenait pas à détecter les ETM du fait de leurs faibles concentrations. La figure II.17 montre le principe de fonctionnement de cette méthode qui est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire pour les séparer.

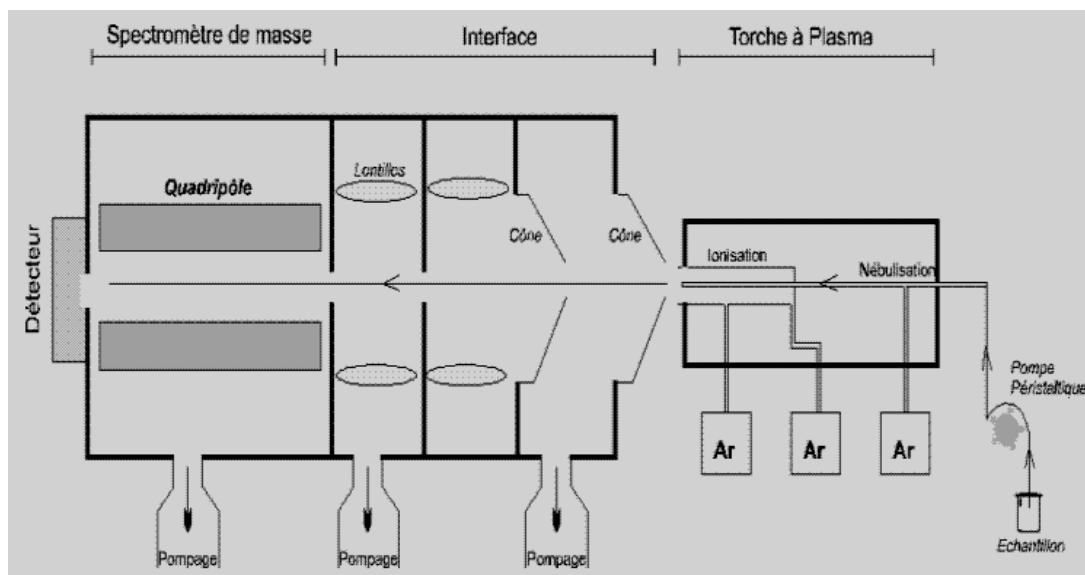


Figure II.17: Schéma du principe de fonctionnement de l'ICP/MS

L'échantillon est amené à la torche à plasma par l'action de la pompe péristaltique. Au contact avec l'Argon (gaz vecteur), l'échantillon est alors nébulisé puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures variant entre 6000 et 8000 K vont permettre l'ionisation de l'échantillon sous forme de cations monovalents. Une interface

composée de deux cônes (un cône échantillonneur et un cône écrêteur) et une série de lentilles permettent d'éliminer les photons et les neutrons et de focaliser les cations vers le quadripôle où ils seront séparés en fonction du rapport de leur masse atomique sur la charge (m/z). Le faisceau ionique est amené sur un détecteur multiplicateur d'électrons. L'ensemble de l'appareil est sous contrôle informatique permettant de visualiser les spectres.

II.2.3/ Analyse des phases particulières et sédimentaires

II.2.3.1/ Teneur en eau des sédiments

La teneur en eau correspond à l'état hydrique du sédiment. Le sédiment humide est pesé en triplicat avec une balance de précision (10^{-2} g) et séché sous hotte à flux laminaire pendant 5 jours. Il est ensuite placé dans un dessiccateur pendant 24 h, puis pesé à nouveau. La teneur en eau des sédiments est déterminée par différence pondérale selon la formule suivante:

$$W (\%) = \frac{\text{masse sédiment humide} - \text{masse sédiment sec}}{\text{masse sédiment humide}} \times 100$$

La teneur en eau des sédiments de surface est très variable. Elle dépend de la granulométrie des sédiments et augmente proportionnellement avec le pourcentage d'argile (Deloffre, 2005). Les sédiments des zones étudiées (Dakar et Saint Louis) présentent des teneurs en eau qui varient de 17% à 23% ce qui montre que les sédiments sont sableux avec des teneurs en eau faibles.

II.2.3.2/ Teneur en matière organique particulaire (MOP)

Après filtration, les filtres en microfibre de verre sont séchés sous hotte à flux laminaire pendant 5 jours, pesés puis calcinés pendant 24 heures à 450°C . Les filtres calcinés sont à nouveau pesés. La différence pondérale par perte au feu permet de déterminer la MOP. La même technique a été appliquée pour la détermination de la matière organique sédimentaire. Les teneurs observées varient de 30 à 60% pour les MES et deviennent plus faibles pour les sédiments avec des teneurs généralement inférieures à 10%.

II.2.3.3/ Analyse élémentaire C, H, N, S

L'analyse élémentaire consiste à la détermination de la teneur en carbone organique, azote et soufre des sédiments et des matières en suspension. Ces éléments (C, N, S) sont mesurés à l'aide d'un analyseur élémentaire (Thermo, FLASH 2000) équipé d'un

détecteur à conductibilité thermique (TCD) et calibré avec des standards de cystéine ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$) ou de sol. Le principe de cette méthode repose sur une combustion complète du carbone à 900 °C en présence de dioxygène pur. La technique consiste à introduire dans des capsules en étain, en triplicat, environ 10 mg de sédiments ou de MES préalablement séchés, broyés et tamisés à 63 µm et un catalyseur (pentoxyde de cobalt). Cette technique permet d'obtenir le carbone total mais aussi le carbone inorganique après calcination du sédiment à 450 °C pendant 12 heures pour éliminer la matière organique (Ouddane et al, 2001). Le calcul par différence entre les mesures du carbone total et du carbone inorganique donne le carbone organique particulaire.

La teneur en carbone et en azote exprimée sous le ratio C/N permet de connaître l'origine des matières organiques des sédiments marins (Hu et al, 2006 ; Marchand et al, 2008). Ainsi, un faible ratio ($\text{C}/\text{N} < 10$) indique une prédominance de la matière organique provenant du processus de dégradation des phytoplanctons riches en azote (Meyers, 1994 ; Lu et Zhai, 2006). A l'inverse, une présence de matières organiques essentiellement d'origine terrestre est traduite par un rapport C/N élevé (> 10) (Lu et Zhai, 2006 ; Fernandes et al, 2011).

II.2.3.4/ Analyse granulométrique

La distribution de la taille des particules sédimentaires est effectuée avec un granulomètre laser Beckman - Coulter LS 13320. Après une mise en suspension des sédiments suivie d'une sonication, la mesure s'effectue grâce à un passage des particules sédimentaires au travers du faisceau focalisé d'un laser hélium/néon. Il s'en suit une diffusion et une diffraction de la lumière sous un angle qui est fonction du diamètre des particules. L'intensité de la lumière diffusée est mesurée par des détecteurs photosensibles qui permettent ainsi de calculer la taille des particules dans une gamme de diamètre comprise entre 0,02 µm et 2 mm.

II.2.3.5/ Analyse minéralogique

La composition minéralogique des sédiments a été étudiée par diffraction des rayons X sur un certain nombre d'échantillons du sédiment brut. Les analyses ont été effectuées sur un appareil RIGAKU à anticathode de cuivre au centre ORSTOM de Hann (Dakar). Il consiste à appliquer un rayonnement X de longueur d'onde \AA ($0,1 < \text{\AA} < 10$ mm) sur le sédiment. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les

radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau qui pourra être détecté. L'exploitation des diffractogrammes obtenus a permis de mettre en évidence des minéraux argileux (kaolinite et illite sur toutes les stations étudiées et durant toutes les saisons, smectite en saison sèche) et des minéraux non argileux constitués pour l'essentiel de quartz, de feldspaths et de goethite associés à de la calcite.

II.2.3.6/ Analyse des éléments majeurs et traces métalliques de la phase solide

Les matières en suspension et les sédiments ont fait l'objet de trois types de minéralisation dans cette thèse : une minéralisation totale qui utilise des acides forts, une minéralisation partielle avec un acide fort dilué et une extraction séquentielle avec des acides de pouvoir oxydant de plus en plus puissant selon les phases.

II.2.3.6.1/ Minéralisation totale

L'attaque totale est effectuée selon le protocole proposé par [Ouddane \(1990\)](#) et modifié par [Billon \(2001\)](#). Les matières en suspension déposées sur les filtres en acétate cellulose (0,45µm) ont été minéralisées :

- d'une part par 2 mL d'acide nitrique pendant une nuit afin de dissoudre le filtre,
- d'autre part par 5 mL d'une solution fraîchement préparée de HF 40% / HNO₃ 69% / HCl à 37% (1 / 3/6 v: v : v).

La minéralisation se fait par micro-onde (CEM Corporation, MARS X - press) à 180°C pendant 25 minutes et la neutralisation de l'acide fluorhydrique est faite par addition d'acide borique 4%. Les solutions récupérées ont été diluées jusqu'à 15 mL avec de l'eau ultra pure puis analysées par ICP-OES et/ou ICP-MS.

Pour les particules sédimentaires, la même procédure a été appliquée, à l'exception de la première attaque avec l'acide nitrique, en utilisant 200 mg de sédiment sec tamisé à 63 µm. Cette procédure a été validée en pratiquant la même extraction sur des sédiments standards certifiés HISS-1 et MESS-3 (Conseil national de recherches du Canada, matériaux de référence certifiés, sédiments marins) et les résultats obtenus sont comparés aux valeurs certifiées dans [le tableau II.3](#).

Tableau II.3 : Teneurs certifiées et mesurées de quelques métaux après une minéralisation totale de deux sédiments standards

Eléments	HISS-1 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)		MESS-3 ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	
	Mesurées	Certifiées	Mesurées	Certifiées
Al	$7,35 \pm 0,35$	$7,3 \pm 0,5$	$83,65 \pm 0,93$	$85,9 \pm 2,3$
Ca	$10,6 \pm 0,7$	$11,4 \pm 1$	$14,3 \pm 0,2$	$14,7 \pm 0,6$
Cd	$0,028 \pm 0,005$	$0,024 \pm 0,009$	$0,25 \pm 0,06$	$0,24 \pm 0,01$
Cr	139 ± 8	116 ± 9	116 ± 9	105 ± 4
Cu	$2,16 \pm 0,56$	$2,29 \pm 0,37$	34 ± 2	$33,9 \pm 1,6$
Fe	$2,39 \pm 0,5$	$2,46 \pm 0,9$	$42,8 \pm 0,9$	$43,4 \pm 1,1$
Mn	$63,2 \pm 2,5$	$66,1 \pm 4,2$	338 ± 9	324 ± 12
Mg	735 ± 20	750 ± 16	$15,2 \pm 0,2$	$16,1 \pm 0,8$
Ni	$3,25 \pm 0,32$	$3,13 \pm 0,4$	22 ± 2	$21,1 \pm 0,7$
Pb	$2,2 \pm 0,3$	$2,16 \pm 0,26$	46 ± 3	$46,9 \pm 2,2$
Zn	$4,7 \pm 0,6$	$4,94 \pm 0,79$	152 ± 17	159 ± 8

II.2.3.6.2/ Minéralisation séquentielle

La concentration totale en métaux des sédiments obtenue à partir de la précédente minéralisation ne donne aucune information sur leur mobilité et leur biodisponibilité c'est-à-dire sur la nature des formes chimiques sous lesquelles ils se trouvent. La détermination de la concentration des différentes formes chimiques d'un élément trace métallique paraît donc préférable à celle de sa teneur totale. Cependant, la complexité de la matrice sédimentaire rend difficile voire même impossible cette pratique. Dès lors, des protocoles d'extraction séquentielle qui permettent de déterminer les concentrations des métaux dans les quatre phases particulières (carbonate, oxyde, organique et résiduelle) ont été mis au point. Le protocole établi par le BCR [Bureau Communautaire européen de Référence ; [Quevauviller et al, \(1997\)](#)] et affiné par la suite par [Rauret et al \(2000\)](#) est celui qui a été appliqué à nos échantillons. Ce protocole utilise des réactifs ayant une agressivité croissante sur un matériau sédimentaire lors

d'attaques successives afin d'évaluer la concentration des différentes phases du sédiment. Il est décrit selon la procédure ci-dessous :

Fraction échangeable/carbonate : La première extraction qui correspond aux métaux associés à la phase carbonate/échangeable est effectuée par attaque d'environ 1000 mg de matières en suspension ou de sédiments séchés (fraction < 63 µm) avec 15 mL d'acide acétique 0,11 M à température ambiante pendant 16 H sous agitation constante. Le mélange obtenu est centrifugé à 3000 tours/minute pendant 20 minutes. Le surnageant est récupéré et filtré sur membrane en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm puis conservé à 4 °C dans l'attente d'une analyse par ICP-OES et/ou ICP-MS selon la gamme de concentration des éléments métalliques dans l'extrait.

Fraction oxyde : La fraction oxyde est extraite par attaque du résidu de la précédente extraction avec 20 mL de chlorure d'hydroxylamine 0,5 M ajusté à pH 2 (en utilisant de l'acide nitrique) à température ambiante pendant 16 H sous agitation. L'extrait est récupéré selon les mêmes modes opératoires qu'au cours de la première étape.

Fraction organique : La fraction organique qui contient les métaux liés à la matière organique est obtenue par attaque du résidu de la seconde extraction en utilisant 10 mL de peroxyde d'hydrogène (8,8 M) stabilisé à pH 2-3. L'attaque se fait pendant 1 H à température ambiante puis pendant 1 H à 85 °C. Le volume de la solution est ensuite réduit à 3 mL avant de renouveler l'ajout du peroxyde d'hydrogène et la réaction se fait à 85 °C pendant 1 H. On réduit à nouveau le volume à 1 mL avant d'y ajouter 10 mL d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M ajusté à pH 2 et la réaction se fait sous agitation pendant 16 H à température ambiante. L'extrait est récupéré selon les mêmes modes opératoires qu'au cours de la première étape.

Fraction résiduelle : Enfin la fraction résiduelle qui correspond aux métaux liés aux argiles est obtenue en ajoutant de l'acide fluorhydrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique dans le résidu de la troisième extraction selon la technique décrite pour l'extraction totale.

Pour valider la méthode d'extraction, le sédiment standard CRM 601 a été extrait selon la même procédure que nos échantillons. Les résultats présentés dans [le tableau II.4](#) sont dans l'ensemble comparables à ceux de Rauret et al (2000).

Tableau II.4 : Comparaison des concentrations des trois premières étapes de l'extraction séquentielle du sédiment certifié CRM 601 avec celles obtenues par Rauret et al (2000)

Fraction	Teneur en mg.kg ⁻¹	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
carbonate	Rauret et al (2000)	4,45±0,67	10,5±0,8	7,82±0,84	2,28±1,17	261±13
	Valeurs obtenues	4,19±0,09	11,2±0,1	6,58±0,53	2,02±0,03	243±3
oxyde	Rauret et al (2000)	3,95±0,53	72,8±4,9	10,6±1,3	205±11	266±17
	Valeurs obtenues	4,73±0,22	74,9±2,1	13,6±0,5	198±6	289±9
organique	Rauret et al (2000)	1,91±1,43	78,6±8,9	6,04±1,25	19,7±5,8	106±11
	Valeurs obtenues	2,58±0,48	66,2±9,7	6,06±2,34	22,3±9	110±34

II.2.3.6.3 / Minéralisation de la fraction réactive

La fraction réactive du sédiment assimilable aux métaux extractibles par une attaque acide ménagée (acide chlorhydrique dilué) est comparable à la somme des concentrations des trois premières étapes du schéma de l'extraction séquentielle selon le protocole établi par le BCR. La fraction réactive comprend les métaux liés aux carbonates / échangeables (Huerta Diaz et Morse, 1992), une partie des métaux liés aux oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse et aux sulfures volatils notamment les monosulfures de fer et certains autres sulfures métalliques (Cooper et Morse, 1998). Elle correspond à la fraction de métaux biodisponibles c'est-à-dire ceux liés aux sulfures fraîchement précipités dénommés AVS (acid volatile sulfide). Ces métaux sont donc susceptibles de voir leur labilité varier lors de modifications physico-chimiques du milieu comme, par exemple, une variation du pH, du potentiel d'oxydoréduction ou de l'oxygène (Huerta Diaz et Morse, 1992).

Pour déterminer la concentration des métaux associés à cette fraction, nous avons utilisé le protocole d'attaque de Huerta Diaz et Morse (1990). Il consiste à minéraliser 400 mg de sédiment brut avec 20 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire à température ambiante pendant 24 heures sous agitation continue. La solution est ensuite laissée en décantation et environ 15 mL de la phase

liquide sont prélevés, filtrés ($0,45\text{ }\mu\text{m}$) et analysés par ICP-OES. Les métaux ainsi extraits sont regroupés sous le nom de SEM (Simultaneously extracted metals).

II.2.3.7/ Analyse des sulfures fraîchement précipités (AVS)

La détermination des sulfures fraîchement précipités a été faite selon la méthode décrite par [Henneke et al \(1991\)](#). Cette technique consiste à ajouter 40 mL d'acide chlorhydrique hexamolaire à environ 1 gramme de sédiment brut préalablement introduit dans un réacteur. Toutes les opérations de pesée se déroulent dans une boîte à gant sous azote car les sulfures sédimentaires peuvent être oxydés par le dioxygène de l'air ([Loder et al, 1978](#)). L'extraction des AVS se fait à température ambiante sous agitation magnétique pendant 1 heure. Les sulfures sont alors libérés sous forme H_2S et entraînés par un flux d'azote vers un piège basique constitué d'une solution de 20 mL de ($[\text{NaOH}] = 2\text{ mol.L}^{-1} + [\text{EDTA}] = 0,1\text{ mol.L}^{-1}$). Après l'extraction, la concentration des sulfures dans la solution basique est déterminée par potentiométrie à l'aide d'un titrateur automatique (Metrohm, modèle 736 GP Titrino). La mesure est effectuée avec une solution de cadmium à $8,9 \cdot 10^{-3}$ molaire, une électrode de référence au calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $[\text{KCl}] = 3\text{ mol.L}^{-1}$) et une électrode de mesure spécifique aux ions sulfures.

La détermination de la concentration des métaux associés à la fraction réactive (SEM) et celle des sulfures (AVS) permet de disposer des informations sur la toxicité potentielle des sédiments. Un rapport SEM/AVS inférieur à 1 indique que les métaux sont piégés dans le sédiment, l'inverse indique une toxicité potentielle des sédiments sur les organismes aquatiques qui pourrait être confirmée par des études complémentaires d'ordre biologique notamment les bioessais dont le test Microtox.

En conclusion, les techniques utilisées dans ce travail pour le traitement et l'analyse des échantillons sont également appliquées à des standards. Il ressort d'une intercomparaison des résultats que la minéralisation ainsi que l'analyse des ETM présente une bonne reproductibilité et un bon rendement.

Chapitre 3 : Evaluation de la contamination, de la distribution et de la spéciation des métaux traces dans la colonne d'eau (soumis à Marine Pollution Bulletin)

Cheikh Diop ^{a,b,c}, Dorothée Dewaelé ^b, Mamadou Diop ^{c,d}, Aminata Touré ^c, Mathilde Cabral ^c, Fabrice Cazier ^b, Mamadou Fall ^c, Amadou Diouf ^c, Baghdad Ouddane ^{a,*}

^a Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217, CNRS, Université Lille 1, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex France.

^b Centre Commun de Mesures, Université du Littoral Côte d'Opale de Dunkerque, 145, Avenue Maurice Schuman 59140 Dunkerque, France.

^c Laboratoire de Toxicologie et Hydrologie, Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, BP 5005, Dakar Fann, Sénégal.

^d CNRS, UMR 8187, F-62930 Wimereux, France

Assessment of contamination, distribution and chemical speciation of trace metals in water column in the Dakar coast and the Saint Louis estuary from Senegal, West Africa

ABSTRACT

The water column from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa, was sampled in order to measure the contamination level by trace metals. The speciation of metals in water allowed performing a distribution between dissolved and particulate trace metals. For the dissolved metals, the preconcentration and repartition between the organic fraction and the inorganic fraction were performed. The results show that the pollution of the estuary was more serious than in Dakar coast for Co, Cr, Ni, Pb and Zn; while, Cd and Cu were higher in Dakar coast. A strong affinity between metals and suspended particles has been revealed. Dissolved metals that have a tendency to form organic metal complexes are in decreasing order: Cd, Zn, Pb, Co=Cr=Mn, Cu and Ni. The results showed that the mobility of trace metals in estuary is controlled by dissolved organic carbon, while in coast it depends on chlorides.

Keywords: Trace metals, speciation, water column, coast, estuary, Senegal

1. Introduction

Coastal marine and estuary environments are increasingly affected by human activity because of urban, industrial, mineral and agricultural waste. So, the use of the ocean as a dumping ground could lead to high levels of pollution (Bodin et al., 2013; Memet and Bülent, 2012; Sultan et al., 2011; Xuelu and Chen-Tung, 2012). Environmental management of natural resources (water, soil) in a world with ever increasing industrial activities and urbanization has been the focus of extensive research to protect and preserve them for future generations across the globe (Beck, 2005; Jia et al., 2007). Both natural and anthropogenic factors are considered as a major environmental concern for marine ecosystems. They can impact the aquatic environment by producing polluting components which may enter into the human food chain and result in health problems (Kerambrun et al., 2012). Indeed, metal contamination in aquatic environments has received huge concern due to its toxicity.

The Senegalese coast is one of the most productive in the world due to the presence of permanent and temporary upwelling of deep water, cold and rich in nutrients (Sidoumou et al., 2006). Despite the relatively heavy level of industrial activity in the less developed region, there is a growing need to control the quality of coastal waters that may be influenced by waste discharges from different sources into the seawater. Very few papers (Biney et al., 1994; Sidoumou et al., 2006) concern heavy metal concentrations in the Senegalese coast. This study conducts a preliminary investigation of pollution in the Senegalese coastal environment with focus on heavy metals in water column.

Since a long-time, it has been established that the toxicity, bioavailability and mobility of heavy metals depend on their speciation rather than their only total concentrations (Florence, 1986). Thus to fully understand the environmental

chemistry of an element in a given system, it is important to identify and quantify the various species (forms) that make up its total concentration. Dissolved trace metals in water can exist as free hydrated ions, inorganic complexes as well as various organic complexes. Thus, speciation of metals is controlled largely by the available complexing ligands. Moreover, it has been recognized that the degree of complexation of trace metal with organic ligands depends on the nature of dissolved organic matter but also on the pH of the water (Lenoble et al., 2013; Zeri and Hatzianestis, 2005). Several methods and techniques have been used to determine heavy metal species and fractions.

A recent review by Pesavento et al. (2009) details the traditional methods as well as the emerging ones. In speciation studies, the distinction between the 'inorganic' and 'inert' metal fractions is especially important. The inorganic fraction includes the free forms and simple complexes characterized by fast rates in dissociation, while inert fraction represents the strongly bound metal complexes (Mota et al., 1995). The inorganic fraction would indicate the bioavailability and toxicity of heavy metals (Brown et al., 2000). For this reason it is useful to estimate the composition of inorganic metal forms as a measure of the potential risk posed by heavy metals in environmental water systems.

The objective of this work is to investigate the contamination status of trace metals in the Saint Louis estuary in the North of Senegal and along the Atlantic Ocean at Dakar in the Western part of Senegal. C18 cartridges were used to evaluate the inorganic fraction of trace metals, and thus the relationships between the variations in the dissolved organic carbon and the bioavailability of heavy metals.

2. Materials and methods

2.1. Study area and sampling

Senegal is a coastal country located in the West of Africa between 12°80' and 16°41'N and 11°21' and 17°32'W. Its coast includes the most Western part of the African continent. Although receiving rains in the South, the greatest part of Senegal is very dry with few rivers flowing at a low rate. This low rate associated with a very flat level of the country leads the rivers to have salted estuaries with mangrove. The sampling sites in Senegal are water bodies of different salinities. In this area, the climate is characterized by an extended dry season, cool from November to March and warm from April to June, and by a short wet and warm season from July to October (Simier et al., 2004).

Fig. 1 shows the locations of the sampling sites. Water samples were collected from eight stations, namely in the Dakar coast: Soumbedioune (site 1); Camberene (site 2); Rufisque (site 3) and Hann (site 4) and in the Saint Louis estuary: Laybar (site 5); Sore (site 6); Guet Ndar (site 7) and Hydrobase (site 8).

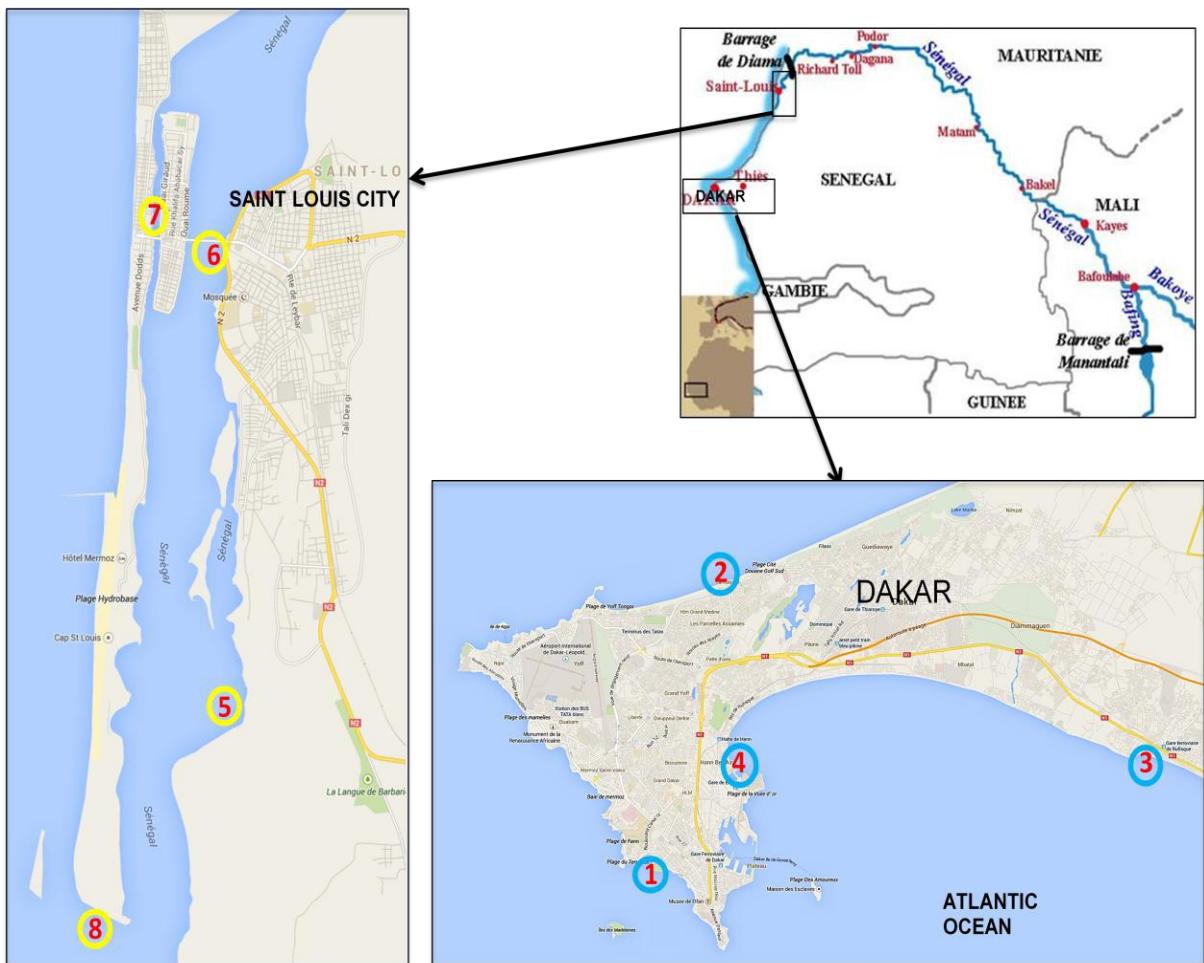


Fig. 1. Map of the sampling sites in Dakar and Saint Louis (Senegal, West Africa)

The choice of these sites was based on the practicability of collecting water, the observed potential contamination from domestic waste and/or industrial discharge and the strong urban activities. Indeed, urban and industrial activities in coastal and estuaries areas introduce significant amounts of heavy metals into the marine environment, causing permanent disturbances in marine ecosystems, leading to environmental and ecological degradation (Maanan et al., 2004; Shulkin et al., 2003; Sokolowski et al., 2007). Dakar coast, characterized by high levels of almost all metals in sediments, is an industrialised and populated area. For a long period it has received heavy metals from industry located within this area (Diop et al., 2012). The brief description of sampling sites selected for this study is reported in Table 1.

Table 1

Locations and description of sampling sites in the coast and the estuary from Dakar and Saint Louis (Senegal)

Area	Site N°	Name site	Coordinates	Description	type of pollution sources
Dakar coast	1	Soumbedioune	14°40'42"N 17°27'39"W	Important discharge of urban wastewater without any treatment	
	2	Camberene	14°46'16"N 17°25'54"W	Discharge of urban wastewater with treatment plant	
	3	Rufisque	14°42'42"N 17°16'54"W	Intensive fishing and industrial activities (cement factory, oil refinery)	
	4	Hann	14°42'54"N 17°25'51"W	Mix urban and industrial wastewater directly discharged, location near Dakar harbour	
Estuary Saint Louis	5	Laybar	15°58'56"N 16°29'09"W	Urban wastewater and agricultural runoff	
	6	Sore	16°01'17"N 16°29'56"W	Urban wastewater discharge	
	7	Guet Ndar	16°01'35"N 16°30'26"W	Location near rubbish dump, discharge of urban wastewater, fishing activities	
	8	Hydrobase	15°57'53"N 16°30'43"W	No anthropogenic pollution source	

To study the seasonal variability, three sampling campaigns were realized from June 2012 to January 2013: one sampling during the dry and warm season (June 2012), another during the wet and warm season (September 2012) and the third one during the dry and cool season (January 2013). Surface water samples were collected using two litres polyethylene bottles, which were rinsed with 10% HNO₃ and Milli-Q water three times, and stored in polyethylene bags until required. In the studied area, the bottles were rinsed twice with the water and then filled with water running. The method of collecting water followed those reported by APHA (1995).

2.2. Water treatment and procedure

In this work, we used a rapid and simple method described by Abbasse et al. (2002) and Romani et al. (2005) for the preconcentration and discrimination between the organic fraction and the labile fraction of the metals from sea and river waters. In this method we use 8-hydroxyquinoline, which forms neutral complexes with the metals. These last were thus adsorbed on C18 cartridges bonded silica gel for preconcentration and determination after elution in smaller nitric acid volume.

2.2.1. Instrument and reagents

Metal determination was performed with an inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES, Thermo, ICAP 6300 DUO) and an inductively coupled plasma-mass spectrometer (ICP-MS, Varian, 820 MS). Trace metal grade nitric acid, hydrochloric acid and ammonia were purchased from Baker (USA). 8-Hydroxyquinoline (8-HQ) solution (0.5 M) was prepared from analytical grade reagent by dissolution in methanol (Merck). Ammonium acetate (0.01 M) was prepared from analytical grade reagent by dissolution in ultrapure water (Milli-Q). Silica gel (0.06 - 0.2 mm, 60A) of high purity and the empty columns (6.5 cm in length and 1.3 cm in inner diameter) were obtained respectively from Acros Organic and Codan (France). Multi-elemental standard solution containing Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn at 10 µg/ml obtained from SCP Science (Canada) and mono-elemental standard solutions of these elements at 1000 µg/ml were respectively used for calibration of ICP-MS and ICP-OES.

2.2.2. Water sample measurement

The water parameters measured *in situ* at the several sites were: pH, temperature, electrical conductivity (EC), redox potential (Eh), dissolved oxygen (DO) and salinity using a Sanxin Model SX736 pH/mV/Conductivity/DO Meter. After arriving at the laboratory, 1.5 litres of water samples were immediately filtered through 0.45 µm cellulose acetate filters (47 mm diameter, Alltech) for the determination of total suspended particulate matter, according to the procedure described by AFNOR (1990). Suspended material on the filters was not rinsed in order to avoid any loss of exchangeable elements, but rather kept in acid cleaned Petri dishes. For Dissolved Organic Carbon (DOC) determination, water samples (0.5 litre) were filtered on a glass microfiber filter (47 mm diameter, Whatman), which

was previously heated during one day at 450 °C in order to remove any traces of organic matter. The water samples filtered were immediately stored at 4 °C. The cellulose acetate filters and the glass microfiber filters were dried at room temperature under a horizontal laminar flow hood and afterwards weighed in order to determine the quantity of Suspended Particulate Matter (SPM). For determination of Particulate Organic Matter (POM), the glass microfiber filters previously dried were heated during 24 h at 450 °C and afterwards weighed.

Dissolved Organic Carbone (DOC) concentrations were determined, in filtered water on glass microfiber filter, using a TOC-V analyser (Shimadzu) with a detection limit 4 µg/l, calibrated using sodium hydrogenophtalate standard solution. Alkalinity was determined with a titrated HCl (0.02 M) solution using an automatic titrator (Metrohm model Titrino 736GP). The dissolved fluoride, chloride, nitrate, sulphate and phosphate concentrations were determined using a Dionex DX 500 ion chromatograph equipped with a separation column (Ion Pac As 14A, 4 x 250 mm) and an ED40 electrochemical detector.

2.2.3. C18 cartridge preparation

To prepare the C18 sorbent cartridges, empty columns were filled with 1 g of silicagel. They were then washed by passing 10 ml of 2 M nitric acid solution to remove trace metals adsorbed in the packing material. Afterwards, the C18 cartridges were rinsed by 10 ml of Milli-Q water and they were activated by passing with 10 ml of methanol and rinsed with 20 ml of Milli-Q water. Finally, the activated silica into cartridges was conditioned by passing 10 ml of 0.01 M ammonium acetate solution.

2.2.4. C18 cartridge solid phase extraction procedure

In order to evaluate the different dissolved metal fractions, one litre of the previously filtered water with cellulose acetate filters was used and divided between two 500 ml polyethylene bottles.

For the total determination of the different trace metal concentrations, 0.5 ml of 0.5 M 8-HQ solution was added to 500 ml of filtered water, giving a final 8-HQ concentration of 5×10^{-4} M. Then, the pH was readjusted to 7-8 by addition of a small volume of ammonia. After stabilization, the water was then slowly percolated through a newly cleaned and conditioned C18 cartridge during one night. The cartridges were then rinsed with 10 ml of 0.01 M ammonium acetate in order to remove the saline matrix. The adsorbed metals-complexes were finally eluted with 5 ml of 2 M nitric acid and measured by ICP-MS. A pre-concentration factor of 100 was achieved under these operating conditions.

In order to determinate the organic fraction of trace metals present in samples, the other 500 ml of filtered water were percolated directly at the natural pH (without 8-HQ addition) through a newly cleaned and conditioned C18 cartridge during one night. The following steps were the same as previously described.

The difference between the total concentration and the organic fraction concentration gives the inorganic fraction ([Abbase et al., 2002](#)).

2.2.5. Particulate phase analyses

The particles deposited on the 0.45 µm cellulose acetate filters were attacked firstly by 2 ml of nitric acid in order to mineralise the filter during one night, secondly by 5 ml of a freshly prepared HF 40% /HNO₃ 69% /HCl 37% mixture (1/3/6 v:v:v). Mineralisation is done in the microwave (CEM Corporation, Mars X-pres) at 180 °C during 25 min and neutralization of hydrofluoric acid is made by adding boric acid

4%. The recovered solutions were afterwards diluted up to 15 ml with ultrapure water and analysed using ICP-MS.

To validate extraction procedure, we have used standard reference materials (MESS-3, Canadian International Standards) and the recoveries for all metals analysed were found to be higher than 90%.

3. Results and discussion

3.1. Physico-chemical parameters

The physico-chemical characteristics of the water column samples are given in [Table 2](#). The concentrations of some of the anions showed a seasonal variation. The chloride and sulphate concentrations are decreased at wet and warm season resulting to dilution of the medium due to the high river flow at this season ($169\text{ m}^3/\text{s}$) in the estuary. High correlation factor ($p < 0.05$) between pH and dissolved oxygen (0.81), chloride and conductivity (0.92), sulphate and conductivity (0.96) and dissolved oxygen and sulphate (0.65) confirm the strong chemical relationships between these parameters ([Olias et al., 2004](#)) and the marine influence in the estuary especially at dry season with a river level of - 0.12 m. Dissolved organic carbon (DOC) content was generally low at the Dakar coast sites compared to the estuary. In fact, DOC concentrations decrease as chloride ones increase. At dry season, the decrease of DOC could be due to the partial removal of organic matter by adsorption on newly formed ferrihydrite precipitate ([Gu et al., 1995; Eusterhues et al., 2011](#)). Increase of DOC in all studied sites during the wet season was probably due to the river flood in the estuary and to the runoff phenomenon in the Dakar coast.

Table 2

Physico-chemical parameters in coast and estuary water column from Dakar and Saint Louis (Senegal)

Location	Dakar coast												Estuary Saint Louis											
	Soumbedioune			Camberene			Rufisque			Hann			Laybar			Sore			Guet Ndar			Hydrobase		
Season	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS	DCS	DWS	WWS
pH	7.43	7.92	7.72	7.82	8.42	7.51	7.64	7.92	7.08	7.61	7.72	7.01	8.18	7.74	7.58	7.87	7.42	7.02	7.97	7.69	6.94	7.92	7.41	7.26
T °C	21.8	28.1	30.6	22.9	28.2	28.2	23.1	29.5	30.1	23.4	29.6	29.4	30.3	31.9	32.7	27.1	32.7	33.9	26.6	31.2	32.4	23.8	32.7	33.6
DO (mg/l)	7.42	7.23	5.25	8.12	8.81	6.85	7.02	6.45	7.21	6.20	5.45	5.15	7.10	6.40	6.90	5.20	5.80	7.30	5.10	4.10	6.50	5.60	5.10	7.40
Eh (mV)	145	143	132	149	146	138	146	143	139	144	142	138	147	151	145	160	161	157	162	153	159	155	158	152
EC (ms/cm)	42.3	43.4	38.9	45.8	48.9	43.6	47.0	47.9	47.1	45.8	47.8	37.8	32.6	32.5	22.5	23.5	19.6	15.1	24.2	11.8	5.1	40.9	40.2	23.3
DOC (mg/l)	9.28	5.09	18.15	1.76	1.58	7.37	2.14	3.03	2.89	2.79	2.99	6.82	10.79	11.62	20.02	3.56	7.39	7.76	2.05	4.18	4.46	1.36	3.86	13.07
Alk (mmol/l)	3.32	2.39	2.81	2.37	2.20	2.43	2.28	2.35	2.62	2.41	2.68	3.56	2.15	1.24	2.34	0.51	0.61	0.59	1.35	1.72	0.71	2.13	1.93	1.72
SPM (mg/l)	165	89	93	60	71	141	75	83	159	63	122	133	63	128	158	31	78	91	44	59	178	56	64	132
POM (%)	14	12	22	11	10	13	21	26	11	17	19	10	18	15	21	25	22	26	21	16	18	16	12	19
F (mg/l)	21.4	21.7	13.3	26.3	24.1	23.5	20.7	15.9	17.0	23.4	16.9	15.9	14.0	16.0	7.0	15.0	17.0	13.0	21.0	18.0	10.0	19.0	17.0	14.0
Cl (mg/l)	20392	20680	12710	25046	22992	22343	19780	15189	16185	22307	16170	15164	14578	15238	14233	9547	1062	781	11239	2718	981	23027	17869	10212
NO ₃ (µg/l)	1520	450	445	1610	320	238	1430	939	341	1500	350	360	1280	254	620	810	241	120	200	124	100	1350	193	190
PO ₄ (µg/l)	214	232	275	290	250	230	420	460	520	264	276	313	162	169	158	106	118	86	125	30	11	256	199	113
SO ₄ (mg/l)	2225	1834	1017	2386	1733	2370	2407	1926	2028	2159	1895	1462	1392	2123	989	863	149	13	1140	363	31	1722	2075	411

DCS= Dry and cool season (January 2013); DWS= Dry and warm season (June 2012); WWS= Wet and warm season (September 2012)

3.2. Total, dissolved and particulate metal in water

To assess the potential effects of trace metals, it is important to identify and quantify the various forms that make up its total concentration. The first speciation of metal in water performed in this work is the distribution between dissolved and particulate metal. For each site, the average concentrations of the three sampling periods for total, dissolved and particulate trace metals are given in Table 3.

Table 3

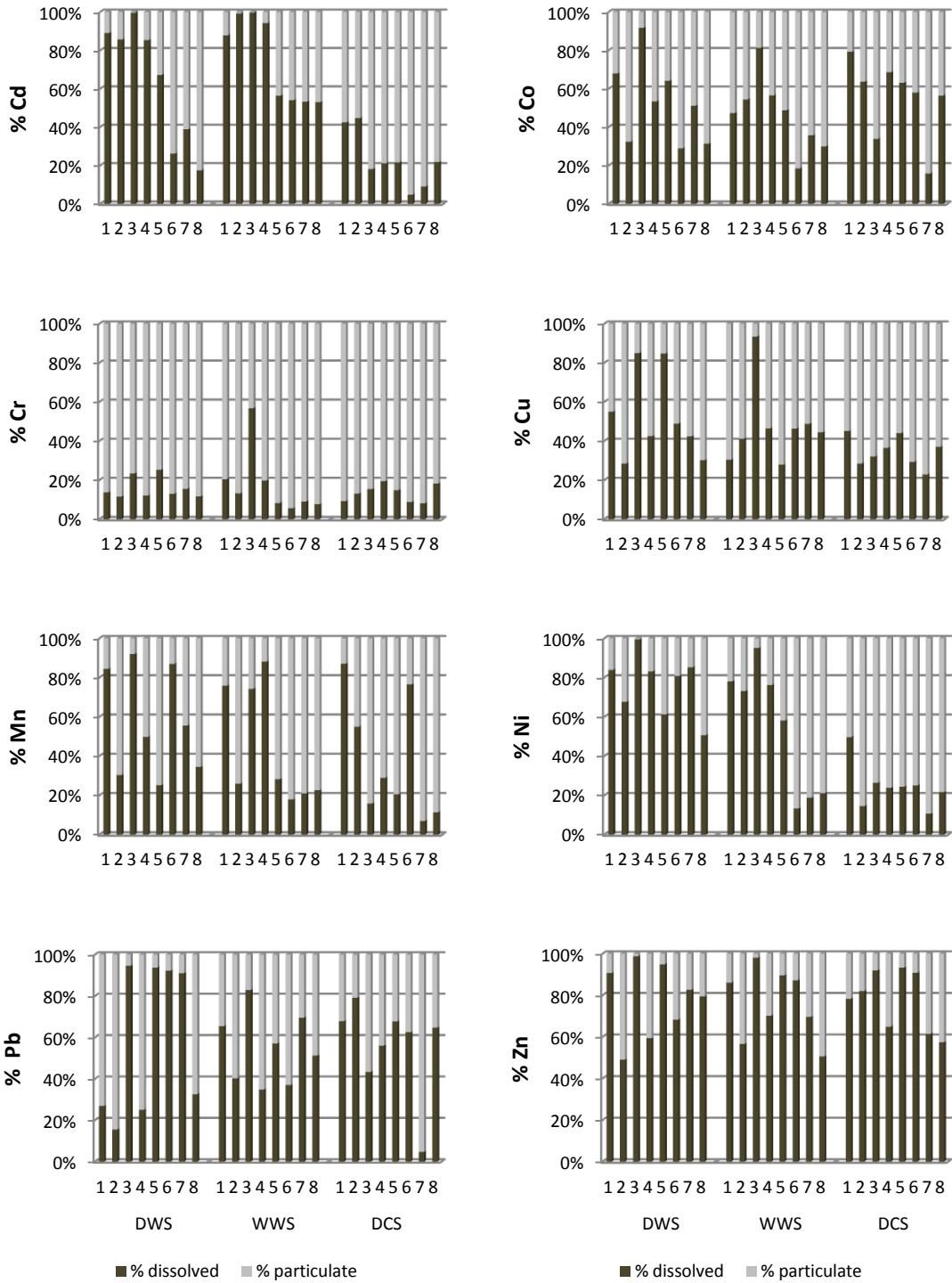
Average and standard deviation ($\mu\text{g/l}$) of three sampling campaigns of total metal, dissolved and particulate fraction metal concentrations in coast and estuarine waters column from Dakar and Saint Louis (Senegal)

Area Pollution source Location	Dakar coast				Saint Louis estuary				No source Site 8	
	Urban		Urban and industrial		Urban and agricultural					
	Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7			
Dissolved Cd	0.18±0.09	0.37±0.32	0.19±0.16	0.19±0.18	0.03±0.02	0.04±0.04	0.03±0.03	0.04±0.04		
Particulate Cd	0.05±0.04	0.06±0.06	0.01±0.01	0.03±0.01	0.03±0.02	0.12±0.10	0.05±0.03	0.08±0.02		
Total Cd	0.24±0.06	0.43±0.26	0.20±0.14	0.22±0.18	0.06±0.03	0.16±0.09	0.08±0.04	0.13±0.04		
Dissolved Co	0.18±0.04	0.12±0.06	0.06±0.03	0.13±0.06	0.14±0.02	0.11±0.01	0.11±0.02	0.15±0.03		
Particulate Co	0.12±0.10	0.14±0.08	0.07±0.10	0.10±0.06	0.11±0.05	0.27±0.22	0.28±0.21	0.28±0.17		
Total Co	0.30±0.14	0.26±0.12	0.13±0.13	0.23±0.12	0.24±0.07	0.38±0.23	0.39±0.20	0.42±0.19		
Dissolved Cr	0.62±0.32	0.33±0.05	0.35±0.05	0.51±0.23	0.36±0.01	0.57±0.45	0.42±0.19	0.41±0.02		
Particulate Cr	3.94±2.29	2.30±0.37	1.07±0.84	2.55±1.01	2.36±1.42	3.93±0.61	3.05±0.56	3.34±1.74		
Total Cr	4.56±2.46	2.63±0.41	1.42±0.83	3.06±1.18	2.73±1.41	4.50±0.56	3.47±0.38	3.75±1.76		
Dissolved Cu	3.25±1.49	1.13±0.52	1.42±0.61	1.91±1.24	2.64±2.31	2.01±0.99	1.21±0.65	1.30±0.83		
Particulate Cu	4.04±1.29	2.39±1.38	0.70±0.83	2.46±1.26	2.22±2.02	2.59±0.43	1.85±0.30	2.09±0.90		
Total Cu	7.29±2.42	3.53±1.84	2.13±0.43	4.38±2.49	4.86±2.43	4.61±1.42	3.06±0.72	3.40±1.66		
Dissolved Mn	9.18±1.05	0.72±0.14	0.71±0.47	7.35±5.15	2.22±1.57	4.01±2.20	2.58±2.01	1.62±1.09		
Particulate Mn	2.00±0.93	1.43±0.78	0.47±0.49	4.78±3.24	4.58±1.62	3.68±4.55	8.55±5.99	4.96±2.76		
Total Mn	11.19±1.65	2.15±0.86	1.17±0.06	12.13±5.01	6.81±2.76	7.69±3.01	11.13±4.63	6.57±3.66		
Dissolved Ni	2.21±1.18	0.88±0.75	0.90±0.79	1.13±0.92	1.04±1.13	1.21±1.49	1.64±2.35	0.78±0.66		
Particulate Ni	0.85±0.43	0.45±0.23	0.13±0.17	0.36±0.15	0.40±0.18	1.39±1.01	1.29±0.50	1.30±0.74		
Total Ni	3.06±1.23	1.33±0.97	1.03±0.64	1.49±1.05	1.44±0.95	2.61±1.23	2.92±1.90	2.08±1.23		
Dissolved Pb	0.94±0.65	0.28±0.06	0.29±0.06	0.43±0.28	0.44±0.22	1.26±1.60	1.25±1.55	0.40±0.18		
Particulate Pb	0.67±0.18	0.59±0.57	0.18±0.25	0.80±0.59	0.14±0.08	0.33±0.26	2.63±2.90	0.44±0.22		
Total Pb	1.61±0.71	0.87±0.54	0.47±0.31	1.24±0.85	0.57±0.14	1.59±1.49	3.87±2.01	0.84±0.34		
Dissolved Zn	39.77±5.66	8.78±6.95	15.20±10.40	21.41±16.29	52.91±8.71	25.13±6.07	18.98±6.83	12.02±6.68		
Particulate Zn	6.97±2.77	3.82±2.98	0.33±0.19	7.98±4.78	4.09±0.94	5.83±4.45	7.13±1.48	6.46±3.41		
Total Zn	46.74±5.48	12.61±9.73	15.54±10.25	29.39±20.99	57.01±8.04	30.97±7.56	26.11±5.41	18.48±8.28		

The average values of total metals were ranging over at intervals: Cd (0.06 - 0.43 $\mu\text{g/l}$); Co (0.13 - 0.42 $\mu\text{g/l}$); Cr (1.42 - 4.56 $\mu\text{g/l}$); Cu (2.13 - 7.29 $\mu\text{g/l}$); Mn (1.17 - 12.3 $\mu\text{g/l}$); Ni (1.03 - 3.06 $\mu\text{g/l}$); Pb (0.47 - 3.87 $\mu\text{g/l}$); Zn (12.61 - 57.01 $\mu\text{g/l}$). The average of total metal concentration shows that the pollution of the estuary was more serious than one the Dakar coast especially for Co (0.36 $\mu\text{g/l}$), Cr (3.61 $\mu\text{g/l}$), Ni (2.26 $\mu\text{g/l}$), Pb (1.72 $\mu\text{g/l}$) and Zn (33.14 $\mu\text{g/l}$). On the contrary, the mean values of total

metal of Cd (0.27 µg/l) and Cu (4.33 µg/l) in Dakar coast were higher than ones of the estuary with mean values of 0.11 µg/l Cd and 3.98 µg/l Cu. Martin et al. (1976) underlined that cadmium is associated with phosphate. The phosphate mines of Taiba and the cement factory located in the North of Dakar, and the handling of ores in harbour of Dakar may be at the origin of the high cadmium concentrations in the Dakar coast. Indeed, the Senegalese mining industry is one of the major phosphate producers in sub-Saharan Africa with an annual production of 1.5 MT (Sidoumou et al., 2006).

Repartition of dissolved and particulate metals in percentage is given in Fig. 2. Whatever the season, Cr is mainly in the particulate fraction (78 - 96%) and thus less available, whereas Zn is mainly in the dissolved fraction. For these two metals there is no significant difference between coastal and estuary samples. Seasonal and spatial variations were found for dissolved and particulate metal concentrations. Cd and Ni particulate fractions are higher in dry and cool season (DCS). Moreover, for all seasons, Cd shows spatial variations as the estuary samples are richer in particulate fraction. Co, Cu, Mn and Pb did not show clear variability with surveys. So, metals arranged by higher percentages of dissolved fraction (related with more availability) were: Zn > Cd > Ni > Pb > Mn=Cu > Co > Cr with following average percentages, 82%, 70%, 61%, 48%, 45%, 42% and 14%, respectively.



DWS= Dry and warm season; WWS= Wet and warm season; DCS= Dry and cool season

Fig. 2. Distribution of the dissolved and particulate fractions of the metals in the three sampling periods

Partition coefficient (K_d l/g) = $[M_{\text{particulate}} (\mu\text{g/g})]/[M_{\text{dissolved}} (\mu\text{g/l})]$ is used to assess the evolution in the partitioning between dissolved and particulate metal concentrations in the water column. It allows to describe the removal of trace metals

from solution to particulate by various mechanisms such as complexation, adsorption, precipitation (Bhattacharya et al., 2006; Zhang et al., 1994). Thus, a strong affinity between the metal and the suspended particles can be revealed by a high Kd value. The average Kd values calculated at all seasons and all sites ranged from 1.63 to 66.06 l/g. Higher Kd were obtained for Cr (66.06), Co (15.24), Pb (14.82) and Cu (12.62 l/g) indicating that these metals were preferentially scavenged by the solid phase and particularly bound to the oxihydroxide and organic matter phases (Lesven et al., 2009). The high Kd mean value calculated for chromium was rather related to its substantial association with the particles residual phase thereby confirming its lithogenic origins. However, the low Kd observed for Ni (6.91), Cd (5.97) and Zn (1.63 l/g) might be due to the effect of organic matter on the solubility of these metals in aquatic media.

Table 4 gives a comparison of concentrations of trace metals in this study with some typical coasts. According to Table 4, pollution in Dakar coast was more serious than in the other coasts especially for Cd, Cu, Ni and Zn. This is coherent with Mart and Numberg (1986) observations who have reported that cadmium concentrations in the Atlantic Ocean, measured in surface waters along a transect from Recife (Brazil) to Lisbon (Portugal), reach a mean value of 0.002 µg/l, except in the upwelling along the Senegal coast where these concentrations can reach 0.016 µg/l. Even if the concentration of Pb in the area is lower than the one in the Mediterranean coast, it is higher than in the other coasts. This phenomenon should result from the industries distribution along the coast and the urban activities. Compared to the background values of natural surface seawater, the concentrations of all the heavy metals exceed the background. It appears that the coast could be seriously contaminated and thus constitute a higher environmental and health risk.

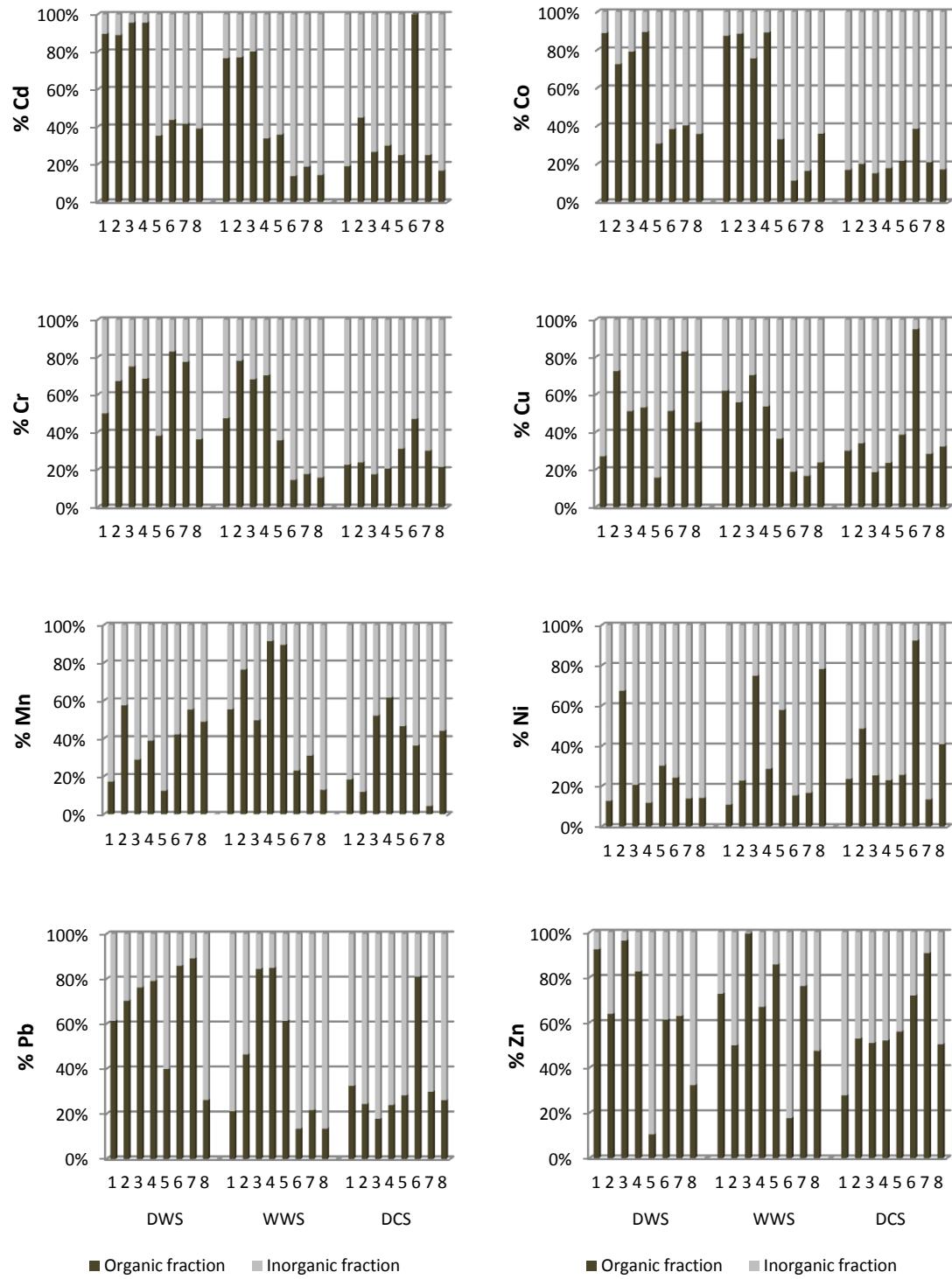
Table 4

Comparison of dissolved metal concentrations (mean values in µg/l for sites 1, 2, 3 and 4) in Dakar coast with ones in some other coasts in world

Area	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	References
Dakar coast	0.23	0.12	0.45	1.93	1.28	0.48	21.29	This study
North Moroccan coast	0.06	-	-	0.04	-	-	6.05	Basraoui, 2010
Congo Coast	0.15	-	-	-	-	0.09	-	Mbomba, 2007
Mediterranean coast	0.03	-	-	1.55	-	3.14	-	Rossi, 2008
North French coast	0.04	-	-	0.61	0.32	0.08	0.72	Abbase, 2002
Background value of natural surface sea water	0.01	-	-	0.1	-	0.015	0.01	Wu, 1983

3.3. Speciation of dissolved metals

The speciation of dissolved trace metals is known to determine their mobility in the environment, bioavailability and toxicity for biota. For some elements, the bioavailability of metals is mainly controlled by organic matters and/or inorganic ions in seawater ([Ingelmo et al., 2012](#)). The percentages of inorganic and organic fractions for every metal at all sites and each season are presented in Fig. 3. The following behaviours are observed: Cd, Co, Cr and Pb appeared to be associated to organic matter being scarcely available in dry and warm season and wet and warm season in the coastal sampling sites (1 to 4). The organic fraction of Zn is very high in each season and sites. [Ingelmo et al. \(2012\)](#) found that Zn availability is positively associated with the fulvic acid fraction and negatively with humic acid. [Alloway and Jackson \(1991\)](#) found Zn associated with an organic matter of low molecular weight. So, it appeared that organic matter is mainly composed of fulvic acid. Cu, Mn and Ni are moderately associated with an organic fraction. [Kiptoo et al. \(2009\)](#) observed a significant decrease in the proportion of the inorganic fraction of Cu with increase in humic acid concentration confirming that the dissolved carbon is not the result of humic acid in this study. The organic fraction of Ni is low in most sites in all season, while the organic fraction of Mn did not show clear variability.



DWS= Dry and warm season; WWS= Wet and warm season; DCS= Dry and cool season

Fig. 3. Percentage of the organic and inorganic fractions of the dissolved metals in the three sampling periods

Overall, the organic fraction is variable (10 - 99%) depending on the water column (organic fraction is higher in the coast than in the estuary) and the season

(organic fraction is higher in wet season than in dry season). These observations are indicative of the nature of the organic matters present in the water system. Moreover, the coast which is suspected to be contaminated by wastewater discharges expected to contain strong complexing ligands, mainly fulvic acid. In addition, at wet season, the phenomena of runoff can bring organic compounds into the aquatic environment. Thus, the metals that have a tendency to form organic metal complexes are in descending order Cd (67%), Zn (60%), Pb (58%), Co=Cr=Mn (48%), Cu (39%) and Ni (26%). This result agrees with those obtained by Lenoble et al. (2013) and Hernandez-Soriano et al. (2012). However, it should be noticed that Cd and Zn with low particulate fractions have the highest organic fractions. Thus, considering the high total concentrations recorded particularly for Ni, Co, Cr and Pb, this could have a significant effect on biota but also on human health in the long run.

3.4. Relationships trace metal complexation with chloride and DOC

High concentration of organic matter in aquatic environment increases the number of potentially available sites for complexation of trace metals (Hernandez-Soriano et al., 2012). Moreover, the labile fraction can form chloro-complexes which are less bioavailable than the free ions (Ettajani, 1994). The relationships between the relative labile fraction with concentrations of dissolved organic carbon and chloride is illustrated in Fig. 4 in coastal and estuarine waters. The decrease in inorganic fraction was well related in the coast with the increase in chloride (Fig. 4b), while in the estuary it is correlated to the increase of dissolved organic carbon (Fig. 4c) suggesting that complex mechanisms may govern metal repartition in water column.

Moreover, increasing chloride concentration in the coast was significantly and negatively correlated ($p < 0.05$) with inorganic form of metal for Cu ($r = -0.61$), Ni ($r =$

- 0.68), Co ($r = -0.42$), Cr ($r = -0.42$) while a positive correlation with the increase of DOC was exhibited for these metals.

The inverse effect was observed in the estuary. Increasing dissolved organic carbon was negatively correlated with inorganic form of metal for Co ($r = -0.99$), Mn ($r = -0.82$), Cd ($r = -0.66$), Ni ($r = -0.67$).

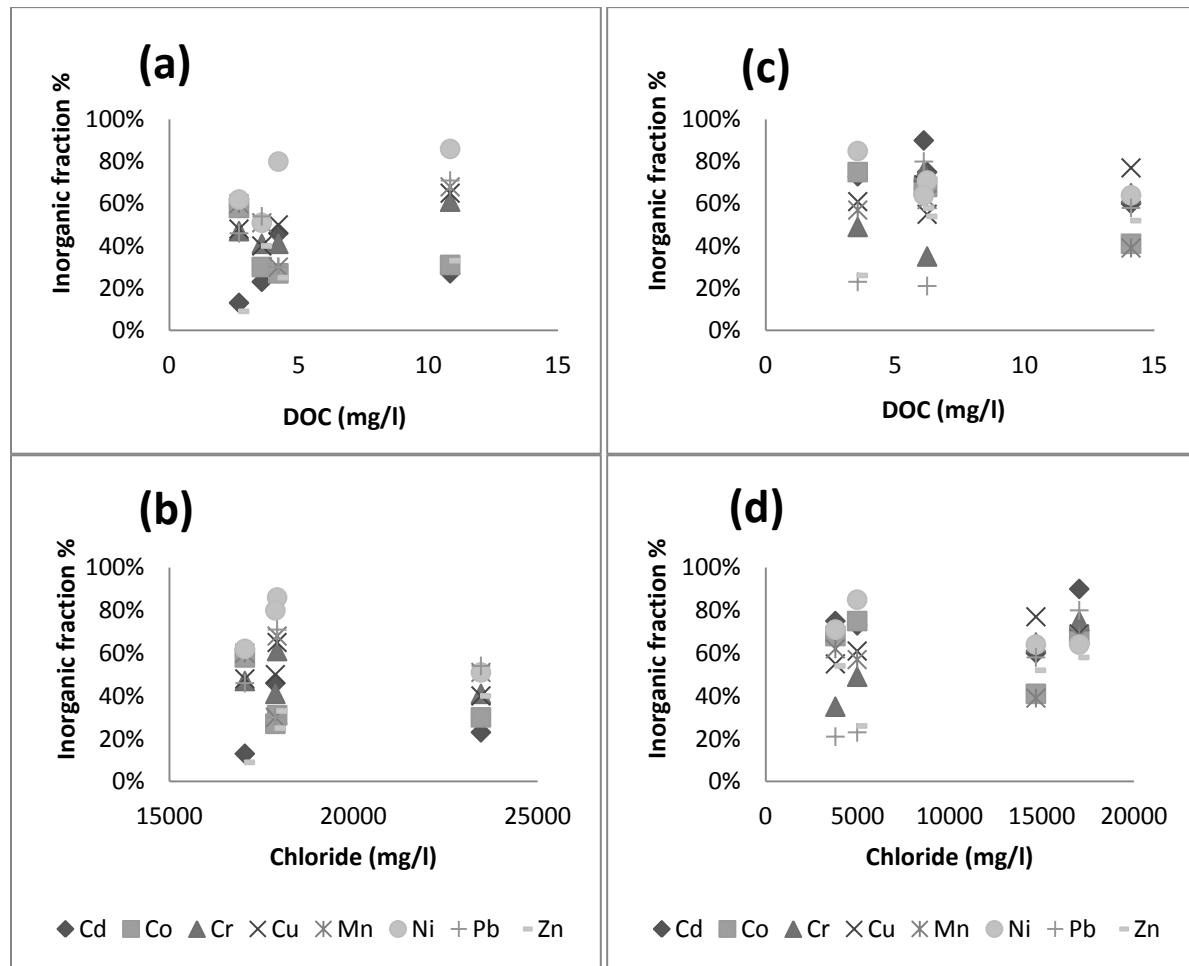


Fig. 4. Relationships between inorganic fraction and dissolved organic carbon and chloride in the coast respectively (Fig. 4a, 4b) and in the estuary (Fig. 4c, 4d)

These results suggest that the mobility of trace metals in the estuary is controlled by dissolved organic carbon, while in seawater it is rather the anions particularly the chlorides that play this role reflecting a competition between organic and inorganic elements for traces metals.

4. Conclusions

The trace metal contamination of water column in some sites of the Senegalese coast and Saint Louis estuary was investigated in this work. The present study was focused on the contamination level, the speciation (inorganic/organic) of dissolved metals using C18 and the distribution between dissolved and particulate metals. Our results indicate a higher pollution of trace metal in Dakar coast and in the estuary than in other coasts around the world. Speciation of water was performed providing information of availability of metals. The inorganic fraction of Ni, Co, Cr, Pb was high even if chloride could complexing these free elements. The trace metals behaviour is variable and influenced by dissolved organic carbon in the estuary and chloride in the coast. In addition, the repartition of trace metals shows that Cr, Co, Pb and Cu were preferentially scavenged by the solid phase.

Conflict of Interests

I hereby declare that neither me, nor any of the co-authors of the present article, have a conflict of interests to declare.

Acknowledgements

This work was supported by the Common Centre of Measurements (ULCO) and the Laboratory of Analytical and Marine Chemistry (Univ. Lille1). The help of France embassy in Senegal and the Government of Senegal was greatly appreciated.

References

- Abbasse, G., Ouddane, B., Fischer, J.C., 2002. Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 1354-1358
- AFNOR., 1990. Détermination des matières en suspension: Norme AFNOR NFT 90–105. In Eaux Méthodes d'Essais (ed. AFNOR), pp. 266-270.
- Alloway, B.J., Jackson, A.P., 1991. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Total Environ.* 100, 151-176.

- APHA., 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. American Public Health Association, Washington, D.C., New York, 46 pp.
- Basraoui, Y., Zegmout, M., Eladdouli, J., Demnati, S., Chahlaoui, A., Chafi, A., 2010. Contribution to the pollution study of the coastal zone Saidia/Moulouya (North Eastern of Morocco). *Afr. Sci.* 06 (3), 64-74.
- Beck, M.B., 2005. Vulnerability of water quality in intensively developing urban watersheds. *Environ. Modell. Softw.* 20, 381-400.
- Bhattacharya, A., Routh, J., Jacks, G., Bhattacharya, P., Mört, M., 2006. Environmental assessment of advanced mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden). *Appl. Geochem.* 21, 1760-1780.
- Biney, C., Amuzi, A.T., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I.L., Naeve, H., 1994. Review of heavy metals in the African aquatic environment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 28, 134-159.
- Bodin, N., N'Gom-Kâ, R., Ka, S., Thiaw, O.T., Tito de Morais, L., Le Loc'h, F., Rozuel-Chartier, E., Auger, D., Chiffolleau, J.F., 2013. Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. *Chemosphere* 90, 150-157.
- Brown, P.L., Markich, S.J., 2000. Evaluation of the free ion activity model of metal–organism interaction: extension of the conceptual model. *Aquat. Toxicol.* 51, 177-194.
- Diop, C., Dewaele, D., Toure, A., Cabral, M., Cazier, F., Fall, M., Ouddane, B., Diouf, A., 2012. Study of sediment contamination by trace metals at wastewater discharge points in Dakar (Senegal). *J. Water Sci.* 25 (3), 277-285.
- Ettajani, H., 1994. Transfert des éléments traces essentiels ou toxiques dans la chaîne trophique marine à mollusque. Thèse Université de Tours, France, pp 199.
- Eusterhues, K., Rennert, T., Knicker, H., Kögel-Knabner, I., Totsche, K.U., Schwertmann, U., 2011. Fractionation of organic matter due to reaction with ferrihydrite: coprecipitation versus adsorption. *Environ. Sci. Technol.* 45, 527-533.
- Florence T.M., 1986. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review. *Analyst* 111, 489-505.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L., McCarthy, J.F., 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 59, 219-229.
- Hernandez-Soriano, M.C., Jimenez-Lopez, J.C., 2012. Effects of soil water content and organic matter addition on the speciation and bioavailability of heavy metals. *Sci. Total Environ.* 423, 55-61.
- Ingelmo, F., Molina, M.J., Soriano, M.D., Gallardo, A., 2012. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost. *J. Environ. Manage.* 95, 104-109.
- Jia, Y., Niu, C., Wang, H., 2007. Integrated modeling and assessment of water resources and water environment in the Yellow River Basin. *J. Hydro-Environ. Res.* 1, 12-19.
- Kerambrun, E., Henry, F., Perrichon, P., Courcot, L., Meziane, T., Spilmont, N., Amara, R., 2012. Growth and condition indices of juvenile turbot, *Scophthalmus maximus*, exposed to contaminated sediments: Effects of metallic and organic compounds. *Aquat. Toxicol.* 108, 130-140.
- Kiptoo, J.K., Ngila, J.C., Silavwe, N.D., 2009. Evaluation of copper speciation in model solutions of humic acid by mini-columns packed with Chelex-100 and new chelating agents: Application to speciation of selected heavy metals in environmental water samples. *J. Hazard. Mater.* 172, 1163-1167.
- Lenoble, V., Omanović, D., Garnier, C., Mounier, S., Đonlagić, N., Le Poupon, C., Pižeta, I., 2013. Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly

- contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Sci. Total Environ.* 443, 420-428.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., Fischer, J.C., Boughriet, A., 2009. Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of deûle river (Northern France). *Water Air Soil Pollut.* 198, 31-44.
- Maanan, M., Zourarah, B., Carruesco, C., Aajjane, A., Naud, J., 2004. Distribution of heavy metals in Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *J. Afr. Earth Sci.* 39, 473-484.
- Mart, L., Nurnberg, H.W., 1986. The distribution of cadmium in the sea. *Experientia* 50, 28-40.
- Martin, J.H., Bruland, K.W., Broenkow, W.W., 1976. Cadmium transport in the California current. In: Windom HL, Duce RA, editors. *Marine pollutant transfer*. Lexington' Lexington Books.
- Mbomba, N.B., Ntumba, M., Ngoy, B., 2007. Monitoring du littoral marin de Muanda en r.d. Congo en rapport avec la pollution et la biologie marine de la côte congolaise. Rapport scientifique et technique édité par Team Leader, Kinshasa. 57p.
- Memet, V., Bülent, S., 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena* 92, 1-10.
- Mota, A.M., Correia Dos Santos, M.M., 1995. Trace metal speciation of labile chemical species in natural waters: electrochemical methods, in: A. Tessier, D.R. Turner (Eds.), *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, IUPAC, John Wiley & Sons, Chichester pp. 205-258.
- Olias, M., Nieto, J.M., Sarmiento, A.M., Ceron, J.C., Canovas, C.R., 2004. Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel river (South West Spain). *Sci. Total Environ.* 333, 267-281.
- Pesavento, M., Alberti, G., Biesuz, R., 2009. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: a review. *Anal. Chim. Ac.* 631, 129-141.
- Romani, J.O., Piñeiro, A.M., Barrera, A.B., Barrera, P.B., 2005. Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination. *Anal. Chim. Ac.* 536, 213-218.
- Rossi, N., Jamet, J., 2008. In situ heavy metals (copper, lead and cadmium) in different plankton compartments and suspended particulate matter in two coupled Mediterranean costal ecosystem (Toulon Bay, France). *Mar. Pollut. Bull.* 56, 1862-1870.
- Shulkin, V.M., Presley, B.J., Kavun, V.I., 2003. Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments. *Environ. Int.* 29, 493-502.
- Sidoumou, Z., Gnassia-Barelli, M., Siau, Y., Morton, V., Roméo, M., 2006. Heavy metal concentrations in molluscs from the Senegal coast. *Environ. Int.* 32, 384-387.
- Simier, M., Blanc, L., Aliaume, C., Diouf, P.S., Albaret, J.J., 2004. Spatial and temporal structure of fish assemblages in an "inverse estuary", the Sine Saloum system (Senegal). *Estuar Coast Shelf Sci.* 59, 69-86.
- Sokolowski, A., Wolowicz, M., Hummel, H., 2007. Metal sources to the Baltic clam *Macoma balthica* (Mollusca: Bivalvia) in the southern Baltic Sea (the Gulf of Gdansk). *Mar. Environ. Res.* 63, 236-256.

- Sultan, K., Noor, A.S., Stefan, P., 2011. Distribution of Pb, As, Cd, Sn and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *J. Hydro-Environ. Res.* 5, 169-176.
- Wu, Y.R., Zeng, J.Y., 1983. Heavy metal pollution bands the background value on the estuary, bays and coastal water. *Mar. Environ. Sci.* 12, 60-70.
- Xuelu, G., Chen-Tung, A.C., 2012. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Res.* 46, 1901-1911.
- Zeri, C., Hatzianestis, I., 2005. Distribution of total dissolved and C18 extractable copper and nickel in relation to dissolved organic matter sources, in the Thermaikos Gulf (eastern Mediterranean). *J. Mar. Syst.* 58, 143-152.
- Zhang, J., Huang, W.W., Wang, J.H., 1994. Trace-metal chemistry of the Huanghe (Yellow River), China-examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chem. Geol.* 114, 83-94.

Chapitre 4 : Evaluation de la contamination, de la biodisponibilité et de la toxicité potentielle des sédiments par les métaux traces (soumis à Journal of Soils and Sediments)

Title: Assessment of trace metals contamination level, bioavailability and toxicity in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal, West Africa

Cheikh Diop ^{a,b,c}, Dorothée Dewaelé ^b, Fabrice Cazier ^b, Amadou Diouf ^c, Baghdad Ouddane ^{a,*}

^a Université Lille 1, Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217, CNRS, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex France.

^b Université du Littoral Côte d'Opale de Dunkerque, Centre Commun de Mesures, 145, Avenue Maurice Schuman 59140 Dunkerque, France.

^c Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, Laboratoire de Toxicologie et Hydrologie, BP 5005, Dakar Fann, Sénégal.

Abstract

Trace metals have the potential to form associations with sediments that have been recognized as significant source of contamination for the benthic environment. The objective of this study was to assess the inorganic contamination level in sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary, and to examine their bioavailability and toxicity. Trace metals were analysed in surface sediments collected from eight stations. Geoaccumulation indexes (Igeo) show strong pollution by Cd, Cr, Cu and Pb confirmed by enrichment factor (EF) suggesting that these metals are derived from anthropogenic sources. Toxicity indexes are exceeded one in several sites suggesting the potential effects on sediment-dwelling organisms. However, seasonal variability of metal bioavailability was noted, revealing the best period to monitor metal contamination. From an ecotoxicological point of view, concentrations of Cd, Cr, Cu and Pb were above the effects range low (ERL) threshold limit of the sediment quality guidelines for adverse biological effects.

Keywords: Metal pollution, sediment, bioavailability, estuary, coast, Senegal

1. Introduction

Contamination of aquatic environment by trace metals have been intensively studied in recent years, due to the fact that metals are persistent, toxic, tend to bioaccumulate, and that they induce a risk for humans and ecosystems (Lenoble et al. 2013; Liang et al. 2011). The main reason for this is the increasing complex mixtures of chemicals discharged to the coastal zone from non-point sources, especially in developing countries. Coastal areas are usually urbanised and industrialised, and are therefore subjected to the release of heavy metals sometimes in significant amounts (Bodin et al. 2013; Diop et al. 2012; Memet and Bülent 2012). In aquatic environment, the sediments are known for their ability to accumulate heavy metals introduced into the seas and estuaries through direct industrial and urban effluents, river and atmospheric inputs and leaching (Förstner and Wittmann 1981). Indeed, sediments are ecologically important components of the aquatic habitat and are also a reservoir of contaminants, which play a significant role in maintaining the trophic status of any water body (Singh et al. 1997). The measurements of pollutants in the water column only are not conclusive due to water discharge fluctuations and low residence time. The study of sediment plays an important role as they have a long residence time. Therefore, the analysis of estuarine and coastal sediments is a useful method to study the metal pollution in these areas (Baltey 1989). Thus, the occurrence of elevated levels of trace metals especially in the sediments can be a good indication of man-induced pollution. High levels of heavy metals can often be attributed to anthropogenic influences, rather than natural enrichment of the sediment by geological weathering (Memet 2011).

With respect to contaminated sediment, study of bioavailability is very important in predicting the potential environmental and ecotoxicological impacts (Tumer et al.

2000). It may be defined as the maximum amount of a contaminant which is available, or solubilised, in the gastro intestinal environment of an organism (Tumer et al. 2000). So, the use of reagents such as dilute acids for the study of trace metals availability in sediments gives more detailed information regarding metal mobility than total determination (Scouller et al. 2006; Snape et al. 2004).

Some Western Africa estuarine habitats have been seriously degraded for the last 30 years by climate changes causing severe droughts with reduction of freshwater flow, combined with the increase in domestic and industrial effluents (Bouvy et al. 2008). In Senegal, very few studies (Biney et al. 1994; Diop et al. 2012; Sidoumou et al. 2006) concern heavy metal concentrations in aquatic environment. The Dakar coast is located in an industrialised and populated area. For a long period, it has received heavy metals from industries located within this area (Diop et al. 2012). In the Saint Louis estuary, despite the relatively lower level of industrial activity compared to Dakar, there is a growing need for controlling the quality of sediments as the estuary is one of the most productive fishery products zone in the world.

The objective of this study was to evaluate the level of heavy metals in surface sediments of the Dakar coast and Saint Louis estuary in Senegal. Spatial distribution and bioavailability of trace metals in the surface sediments were studied. Results have been used to predict potential toxicity of sediments with respect to trace metals.

2. Materials and methods

2.1. Study area and sampling

Senegal is a coastal country located in the West of Africa between 12°80' and 16°41'N and 11°21' and 17°32'W. Its coast includes the most Western part of the African continent. Although receiving rains in the south, the major part of Senegal is very dry with few rivers that all have a low flow rate. This low rate associated with the very flat level of the country lead the rivers to have salted estuaries with mangrove. In the sampling sites, the climate is sudano-sahelian type. It is characterized by an extended dry season, cool from November to March (dry-cool season DCS) and warm from April to June (dry-warm season DWS), and by a short wet and warm season (WWS) from July to October (Simier et al. 2004). The water column temperatures varied between 21.8 and 30.6 °C in Dakar coast and from 23.8 to 33.9 °C in Saint Louis estuary. Annual total precipitation ranged from 263 mm (Saint Louis) to 412 mm (Dakar) (Dacosta et al. 2002).

Fig. 1 shows the locations of the sampling sites. Surface sediment samples were collected from eight stations, namely in the Atlantic coast in Dakar: Soumbedioune (station 1); Camberene (station 2); Rufisque (station 3) and Hann (station 4) and in the Saint Louis estuary: Laybar (station 5); Sore (station 6); Guet Ndar (station 7) and Hydrobase (station 8).

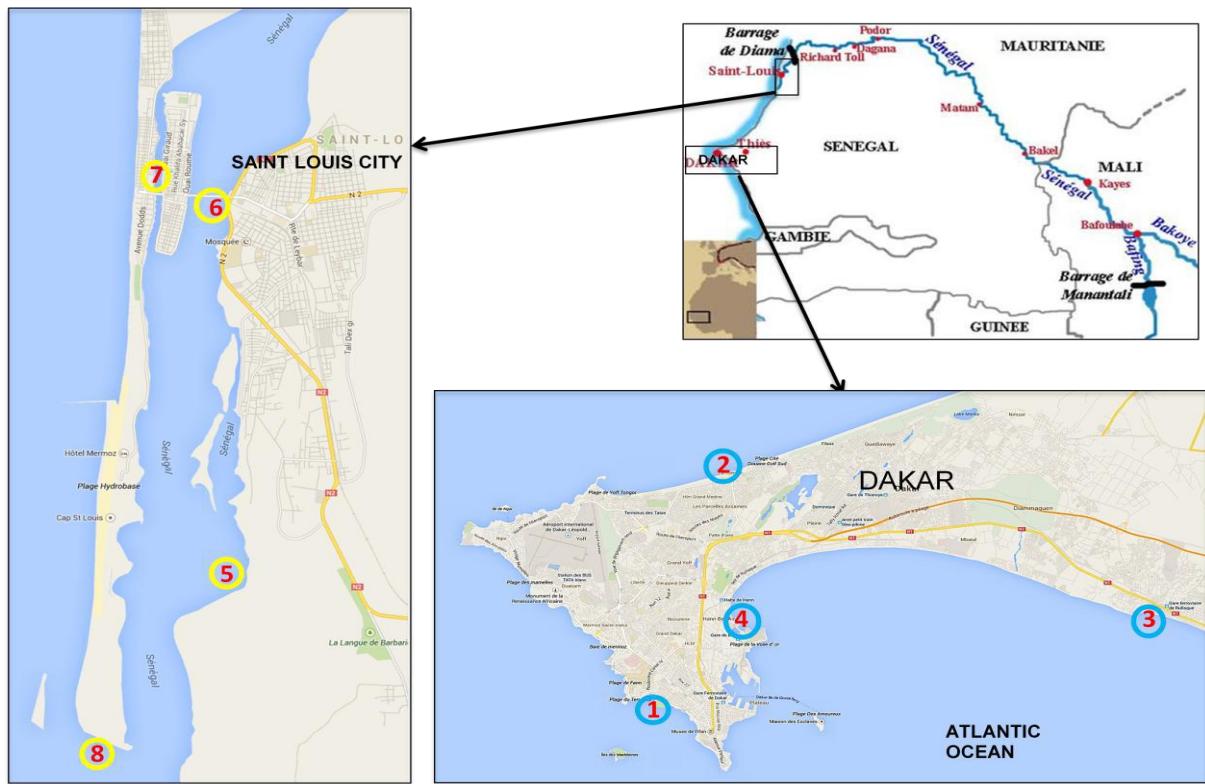


Fig. 1. Map of the sampling sites in Dakar and Saint Louis (Senegal, West Africa)

The choice of these sites was based on the practicability of collecting sediments, the observed potential contamination from domestic waste and/or industrial discharge and the strong urban activities. The brief description of sampling sites selected for this study is reported in Table 1.

Table1.

Locations and description of sampling sites in the Dakar coast and the Saint Louis estuary (Senegal)

	Site N°	Site name	Coordinates	Description of potential pollution sources
Dakar coast	1	Soumbedioune	14°40'42"N 17°27'39"W	Important urban wastewater discharge - lively discharged, no treatment
	2	Camberene	14°46'16"N 17°25'54"W	Discharge of urban wastewater with treatment plant
	3	Rufisque	14°42'42"N 17°16'54"W	Intensive fishing and industrial activities (cement factory, oil refinery)
	4	Hann	14°42'54"N 17°25'51"W	Mixed urban and industrial wastewater directly discharged, location near Dakar harbour
Saint Louis estuary	5	Laybar	15°58'56"N 16°29'09"W	Urban wastewater and agricultural runoff
	6	Sore	16°01'17"N 16°29'56"W	Urban wastewater discharge
	7	Guet Ndar	16°01'35"N 16°30'26"W	Location near a landfill, urban wastewater discharge, fishing activities
	8	Hydrobase	15°57'53"N 16°30'43"W	No anthropogenic pollution source

Surface sediment samples were collected between June 2012 and January 2013 in three sampling periods: one at dry and cool season (January 2013), another at dry and warm season (June 2012) and the last at wet and warm season (September 2012). For each site and each sampling, the sediment samples collected were put into polyethylene bags. After sampling, sediment samples were placed in a cooler at 4 °C, and transported to the laboratory immediately for samples preparation and storage until analysis.

2.2. Analytical procedures

The grain size distribution was determined by laser granulometry (Beckman- Coulter LS 13320). A [Bellair and Pomerol \(1977\)](#) classification's was used to determine the proportion of clay (< 2 µm), silt (2 - 63 µm), fine sand (63 - 250 µm), medium sand (250 - 500 µm) and coarse sand (500 - 2000 µm).

CHNS elemental analyzer (Thermo, Flash 2000) equipped with TCD detector and calibrated using cysteine was used to analyse total carbon and nitrogen in sediment previously dried. In order to eliminate totally all the sedimentary organic matter, sediments were heated at 450°C during 1 day ([Ouddane et al. 2001](#)). Total organic carbon was estimated by difference between total carbon and inorganic carbon.

For the determination of major elements (Al, Ca, Na, K, Fe and Mg) and trace elements (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn) total content in sedimentary solids, the method described previously by [Ouddane \(1990\)](#) and modified by [Billon \(2001\)](#) was used in this study. Briefly, 200 mg of dried sediment (fraction < 63µm) were attacked by 5 mL of concentrated acids (Baker) HF 40%/ HNO₃ 69%/ HCl 37% (1/3/6 v:v:v). Microwave mineralisation is done (CEM Corporation, Mars 5 X-press) at 180 °C for 25 minutes and neutralisation of hydrofluoric acid is made by adding boric acid 4%. The recovered solutions were afterward filtered and diluted in a known volume

(approximately 15 mL) of ultrapure water and analysed using inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES, Thermo ICAP, 6000 Series).

The bioavailable fraction, such as metals extracted by HCl 1 M, is comparable to the sum of the first three reactive fractions in the Tessier extraction scheme (Tessier et al. 1979). In order to determine trace metals associated with the bioavailable fractions of sediment, considered as reactive fractions, we used the method of Huerta-Diaz and Morse (1990). About 400 mg of crude sediment (contrary in total mineralisation) was leached during 24 h with 20 mL of 1 M HCl (Baker) at room temperature with continuous agitation. After leaching, the solution was filtered for analysis.

Reagents blanks and Canadian International Standard (MESS-3) were used to validate extraction procedure. Certified and measured results were in good agreement, and the recoveries for all metals analysed were found to be higher than 90%.

For the determination of acid volatile sulphide (AVS), sediment samples were analysed according to the method described by Henneke et al. (1991). To do this, 40 mL of 6 M hydrochloric acid are added to 1 g of wet sediment, previously introduced into the reactor. This later was connected with nitrous flux, to form H_2S which was subsequently collected in a solution containing 20 mL of a mixture of NaOH 2 M + EDTA 0.1 M. The extraction is done at room temperature for one hour with agitation. After extraction, the sulphide concentration in the NaOH solution was determined by potentiometric titration with a solution of cadmium 8.9×10^{-3} M. Instrument used is an automatic titrator (Metrohm, Model GP 736 Titrino) equipped with a calomel reference electrode and a measuring electrode specific to sulphide ions. Duplicate extractions and analysis of AVS showed that the results are well reproducible.

2.3. Parameters of sediment quality assessment

For interpretation of data, choice of background values plays an important role (Memet 2011). The best alternative is to compare concentrations between contaminated and mineralogically and texturally comparable, uncontaminated sediments (Rubio et al. 2000). Since there were no data on background concentrations for the studied coast sediment and soils of areas, the background values used in this paper were the upper crustal material (Taylor and McLennan 1995).

In this study, four different indexes were used to assess the degree of heavy metal contamination and toxicity in sediments.

2.3.1 Geoaccumulation index (I_{geo})

To quantify the extent of trace metals contamination associated with the sediment, the geoaccumulation index (I_{geo}) introduced by Muller (1981) was used and defined by the following equation:

$$I_{geo} = \log_2 [Me]_{sed} / 1.5 [Me]_{bg}$$

where $[Me]_{sed}$ is the concentration of metals examined in sediment samples and $[Me]_{bg}$ is the geochemical background concentration of the metal. Factor 1.5 is the background matrix correction factor due to lithogenic influences. According to Muller (1981), the geoaccumulation index is based on seven classes: Class 0 (practically unpolluted): $I_{geo} \leq 0$; Class 1 (unpolluted to moderately polluted): $0 < I_{geo} < 1$; Class 2 (moderately polluted): $1 < I_{geo} < 2$; Class 3 (moderately to heavily polluted): $2 < I_{geo} < 3$; Class 4 (heavily polluted): $3 < I_{geo} < 4$; Class 5 (heavily to extremely polluted): $4 < I_{geo} < 5$; Class 6 (extremely polluted): $I_{geo} > 5$.

2.3.2. Enrichment Factor (EF)

Enrichment factors were determined to understand whether heavy metals are present in high concentrations relative to the concentrations in the earth's crust consequent to an anthropogenic pollution ([Sakan et al. 2009](#)). Commonly, normalization of the metals to a conservative element such as Al is employed as an index (EF) to evaluate anthropogenic influences on the sediments. The EF is computed using the relationship below:

$$EF = [Me/Al]_{sed} / [Me/Al]_{bg}$$

where $[Me/Al]_{sed}$ is the metal to Al ratio in the sample of interest and $[Me/Al]_{bg}$ is the same ratio in the upper crustal material. According to previous studies ([Sakan et al. 2009](#); [Han et al. 2006](#)), $EF < 1.5$ indicates uncontaminated sediment, $1.5 < EF < 10$, moderately contaminated, $EF > 10$ significantly contaminated.

2.3.3. Sediment Pollution Index (SPI)

For an overall assessment of sediment quality with respect to heavy metals concentrations along with proper consideration to the relative metal toxicity, Sediment Pollution Index (SPI), defined as a linear sum of the metal enrichment factors along with the account of metal toxicity weights was introduced ([Singh et al. 2002](#); [Rubio et al. 2000](#)). The metal toxicity weights are based on the relative toxicity of different metals. A weight 1 was assigned to Cr and Zn, the less toxic metals; 2 for Ni and Cu; 5 for Pb and 300 for Cd. The SPI can be expressed as follows:

$$SPI = \sum (EF_{Me} \times W_{Me}) / \sum W_{Me}$$

where EF is the enrichment factor of each metal and W is toxicity weight of each metal.

SPI consists of five classes ranging to natural sediment ($0 < SPI < 2$), low polluted sediment ($2 < SPI < 5$), moderately polluted sediment ($5 < SPI < 10$), highly polluted sediment ($10 < SPI < 20$) from dangerous sediment ($SPI > 20$).

2.3.4. Toxicity Index (TI)

The most efficient fixation of trace metals in sediments takes place by association with sulphide. Although AVS is a metastable reduced sulphur form, it may be the controlling property for metal bioavailability in anoxic sediments. Based on laboratory toxicity experiments, Di Toro et al. (1992) introduced the ratio (TI) of SEM to AVS as a useful tool for predicting metal bioavailability and, consequently, potential sediment toxicity.

$$TI = SEM/AVS$$

where SEM (Simultaneously Extracted Metals) = $\sum [Cd, Co, Cr, Cu Ni, Pb, Zn]$ and AVS is the Acid Volatil Sulphide

When TI is smaller than one, there is no acute toxicity for aquatic organisms. The sediment is considered potentially toxic when TI exceeds one.

Another way to assess the ecotoxicology of heavy metal contamination in the sediments is the use of sediment quality guidelines developed by Bakan and Özkoç (2007) for marine and estuarine ecosystems. Long et al. (1995) identified two guideline values: the effects range-low (ERL) and the effects range-median (ERM). Concentrations below the ERL value were rarely associated with biological effects. Concentrations in the range between ERL and ERM were found to occasionally co-occur with biological effects. Biological effects were also often found to co-occur with concentrations above the ERM value.

3. Results and discussion

3.1. Physicochemical parameters and total metals concentrations

The mean values of the physicochemical parameters (distribution size, organic carbon and nitrogen) and the concentrations of trace metals (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn) and major elements (Al, Fe, Na, K, Mg and Ca) measured in surface sediment samples from the estuary and the coast are given in [Table 2](#).

Table 2.

Physicochemical parameters and metals concentrations (mean 3 sampling \pm standard deviation) in surface sediments from the Dakar coast and the Saint Louis estuary

		Coast				Estuary				ERL	ERM
		Site 1	Site 2	Site 3	Site 4	Site 5	Site 6	Site 7	Site 8		
Abiotic parameters	% Clay	5	4	7	6	9	6	8	4		
	% Silt	19	21	23	17	25	21	23	17		
	% Fine sand	64	59	62	51	65	58	49	51		
	TOC (mg.g ⁻¹)	5.19 \pm 1.23	7.21 \pm 3.24	14.72 \pm 2.86	1.87 \pm 1.39	11.79 \pm 4.27	5.49 \pm 2.40	7.91 \pm 3.87	5.1 \pm 0.98		
	TN (mg.g ⁻¹)	0.41 \pm 0.01	0.52 \pm 0.36	1.10 \pm 0.40	0.16 \pm 0.07	0.75 \pm 0.21	0.42 \pm 0.19	0.58 \pm 0.26	0.49 \pm 0.08		
Majeur elements (g.Kg ⁻¹)	Al	47.1 \pm 9.8	34.1 \pm 15.5	26.4 \pm 13.8	16.8 \pm 7.5	32.5 \pm 2.6	67.2 \pm 4.1	77.9 \pm 2.4	60.1 \pm 6.7		
	Ca	13.40 \pm 7.65	13.01 \pm 7.99	30.81 \pm 15.17	4.25 \pm 2.47	4.34 \pm 1.80	3.43 \pm 0.48	5.11 \pm 1.14	13.81 \pm 1.72		
	Fe	4.56 \pm 1.39	1.04 \pm 0.25	1.87 \pm 0.43	1.07 \pm 0.17	17.84 \pm 6.89	5.32 \pm 1.66	11.14 \pm 0.95	2.54 \pm 1.94		
	K	0.76 \pm 0.33	1.64 \pm 0.96	0.76 \pm 0.50	0.44 \pm 0.31	7.23 \pm 2.53	2.21 \pm 1.61	2.01 \pm 0.53	2.03 \pm 0.86		
	Mg	1.83 \pm 0.29	0.73 \pm 0.37	1.34 \pm 0.28	0.62 \pm 0.11	3.78 \pm 1.28	1.11 \pm 0.24	1.22 \pm 0.12	0.96 \pm 0.52		
Trace elements (mg.Kg ⁻¹)	Na	2.13 \pm 0.81	1.93 \pm 0.83	1.47 \pm 0.31	0.89 \pm 0.21	5.19 \pm 1.24	1.21 \pm 0.75	0.93 \pm 0.07	2.79 \pm 1.52		
	Cd	0.59 \pm 0.06	0.18 \pm 0.01	0.38 \pm 0.07	0.33 \pm 0.05	1.63 \pm 0.56*	0.66 \pm 0.16	1.35 \pm 0.19*	0.34 \pm 0.20	1.20	9.60
	Co	2.80 \pm 0.81	0.84 \pm 0.26	2.49 \pm 1.08	1.25 \pm 0.28	10.58 \pm 1.05	3.07 \pm 1.17	7.05 \pm 3.68	0.94 \pm 0.47		
	Cr	81.33 \pm 25.55*	58.88 \pm 19.74	62.07 \pm 8.98	45.48 \pm 29.43	105.69 \pm 32.43*	64.74 \pm 11.32	75.41 \pm 0.97	47.83 \pm 16.92	81	370
	Cu	52.69 \pm 6.62*	12.94 \pm 3.79	17.67 \pm 3.02	16.09 \pm 7.23	121.51 \pm 43.17*	47.61 \pm 2.88*	82.55 \pm 1.41*	21.85 \pm 13.62	34	270
Major elements (g.Kg ⁻¹)	Mn	54.59 \pm 27.13	7.10 \pm 1.10	33.26 \pm 10.79	20.62 \pm 1.79	122.25 \pm 33.04	53.19 \pm 14.66	140.07 \pm 64.17	14.94 \pm 9.95		
	Ni	7.79 \pm 1.50	2.24 \pm 2.37	3.13 \pm 2.21	1.16 \pm 0.49	27.65 \pm 8.06*	8.246 \pm 4.597	10.19 \pm 1.42	2.62 \pm 1.45	20.9	51.6
	Pb	43.06 \pm 53.62	2.83 \pm 2.12	11.31 \pm 1.68	6.63 \pm 4.62	63.91 \pm 22.61*	406.1 \pm 105.2**	1.308 \pm 90**	26.01 \pm 4.37	46.7	218
	Zn	28.85 \pm 7.45	7.14 \pm 1.53	20.57 \pm 7.57	24.09 \pm 1.36	35.85 \pm 9.87	32.57 \pm 10.78	88.57 \pm 14.43	8.98 \pm 3.39	150	410

* Concentrations that exceed the ERL (effects range-low); ** Concentrations that exceed the ERM (effects range-median); TOC: Total Organic Carbon; TN: Total Nitrogen

Sediment grain size distribution was generally homogenous in the estuary and coast sediments, which was 6%, 21% and 57% respectively for the proportion of clay (< 2 μ m), silt (2 - 63 μ m) and fine sand (63 - 250 μ m). Grain size heterogeneity in sediment samples is a major problem in the environmental aquatic studies. Thus, for determination of carbon and total metals, we used the fraction < 63 μ m; contrariwise, this textural variation in the collected samples can be a physical artefact for determination of bioavailable fraction, that is why we used crude sediment for this parameter.

Organic substances exhibit a high degree of selectivity for divalent metals along with precipitation of heavy metals in high pH condition (Davies 1984). It has been observed that organic carbon plays an important role in controlling the uptake of a number of heavy metals by sediments suggesting relative binding capacity of these heavy metals with TOC (Singh et al. 2002). In the coastal sediments, negative correlations between TOC and Cd (- 0.06), Cu (- 0.20), Pb (- 0.13) and Zn (- 0.23) show that these metals are precipitated by organic carbon and are therefore relatively bioavailable. High positive correlation found for Cr (0.97), Cu (0.96), Ni (0.96) and Cd (0.92) in estuarine sediments indicates that the metals are probably bound to the clay phase. In addition, C/N ratio ranged between 10 and 16 suggested a probably terrigenous origin of organic matter (Suffet and McCarthy 1987).

Table 2 shows that in the coast, sites 1, 3 and 4 presented the highest trace metals concentrations in comparison with site 2. This can be explained by discharges of urban wastewater in Site 1 and domestics and industrial wastewater in sites 3 and 4. Low concentrations in site 2 may be due to wastewater treatment. In the estuary, the highest concentrations of trace metals in site 5, 6 and 7 can be due to the discharge of wastewater in sites 5 and 6 and to the landfill near in site 7. In general, all metal concentrations were highest in the estuary sediments than in the coastal sediments. These results are comparable to those described in the literature i.e. inland aquatic mediums sediments are generally more polluted than the coastal ones (Biney et al. 1994).

The comparison of heavy metal concentrations in this study with that of previous studies in other African countries shows that the concentrations of most heavy metals (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) studied in Dakar coast and Saint Louis estuary sediments are significantly higher than that measured in Nigeria (Inengite et al. 2010) and

Senegalese mangrove (Bodin et al. 2013). Moreover, our results are in the same range than that ones determined in other larger African regions such as Morocco (Basraoui et al. 2010), Ivory Coast (Keumean et al. 2013) and South Africa (Binning and Baird 2001).

3.2. Bioavailable trace metals concentrations

Bioavailable trace metals concentrations, percentage of bioavailable fraction and sulphide concentrations in surface sediments in the Dakar coast and the Saint Louis estuary are reported in [Table 3](#).

Table 3.

Mean values of bioavailable trace metals concentrations, percentage of bioavailable fraction and sulphide concentrations in surface sediments from Dakar coast and Saint Louis estuary, Senegal

Areas	Sites	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn		AVS	
		µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%	µg.g-1	%
Coast	1	0.19±0.04	32	0.56±0.48	20	4.48±3.22	5	14.8±4.5	28	3.71±3.81	48	17.9±16.6	42	19.7±6.5	68	42.2±6.2	
	2	0.04±0.01	21	0.14±0.04	16	2.76±0.86	5	1.93±0.78	15	1.42±3.59	63	0.48±0.08	17	1.54±0.43	22	31.3±13.5	
	3	0.14±0.02	38	0.17±0.08	7	1.78±0.35	3	3.59±0.91	20	1.33±0.66	42	7.51±4.12	66	14.3±1.7	70	45.8±8.6	
	4	0.16±0.07	50	0.07±0.01	6	2.41±0.95	5	2.79±0.74	17	1.03±2.01	88	4.25±0.76	64	20.4±7.4	85	39.7±12.9	
Estuary	5	0.17±0.04	10	1.17±0.34	11	5.72±1.85	5	11.9±3.7	10	2.19±0.73	8	9.45±1.74	15	6.81±1.27	20	44.4±8.2	
	6	0.09±0.01	14	0.36±0.14	12	1.51±0.26	2	6.29±1.39	13	1.02±0.55	12	264±50	65	15.2±9.8	47	36.9±16.1	
	7	0.26±0.14	19	0.71±0.33	10	6.01±2.53	8	29.8±23.7	36	4.39±3.76	43	663±468	50	73.1±30.1	83	46.8±8.6	
	8	0.03±0.00	9	0.07±0.03	7	1.58±0.41	3	1.38±0.58	6	0.37±0.13	14	0.56±0.29	2	2.04±1.07	23	39.8±26.2	

AVS: Acid Volatil sulphide

In the coast, Cd, Ni, Pb and Zn showed a strong affinity with the acid-soluble fraction (bioavailability percentages ranging from 21% to 88%) suggesting an easy mobility and bioavailability of these elements in this aquatic medium. Co, Cr and Cu bioavailability percentages were below 20%. Differences in bioavailability among elements appeared similar in the estuary with very low bioavailability percentages except for Pb and Zn in sites 6 and 7 and for Cu and Ni in site 7 that showed a strong affinity with the acid-soluble fraction. Moreover, sulphite concentrations appeared similar between the coast and the estuary. Among the metals studied, chromium was in the lower percentage in the acid-soluble fraction (2% - 8%), indicating that Cr cannot be remobilized into the aquatic medium under (bio)geochemical conditions

normally occurring in nature (El-Bilali et al. 2002). For other elements, salinity and particularly high Ca concentrations in the coast compared to the estuary can explain the percentage of higher bioavailable fraction in the coast than in the estuary. Indeed, an increase of the salinity is associated with an increase in the concentrations of major elements (Na, K, Ca, Mg) that compete with heavy metals for the sorption sites (Tam and Wong 1999). According to Khattak et al. (1989), the addition of Ca-salts results in a higher release of exchangeable metals in the soil solution compared to the addition of Na-salts, which are less competitive for sorption. Moreover, Du Laing et al. (2008) reported that such effects of salinity on the trace metal mobility and availability only occur in surface sediments.

3.3. Diagnostic of sediment contaminations

The calculated geoaccumulation Index (Igeo), Enrichment Factor (EF) and Sediment Pollution Index (SPI) of trace metals for sediments in the Dakar coast and the Saint Louis estuary are presented in Table 4.

Table 4.

Geoaccumulation index (Igeo), Enrichment Factor (EF) and Sediment Pollution Index (SPI) calculated for trace metals in sediment samples collected at various sites in Dakar coast and Saint Louis estuary

Area Pollution source	Dakar coast								Estuary Saint Louis								
	Urban				Urban and industrial				Urban and agricultural				No source				
	Location	site 1	site 2	site 3	site 4	site 5	site 6	site 7	site 8	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF
		Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF
Cd		1.38	9.85	0.19	4.14	0.93	11.2	0.80	15.4	2.40	15.8	1.50	7.77	2.22	13.7	0.83	4.45
Co		-1.82	0.39	-3.03	0.16	-1.94	0.62	-2.63	0.49	-0.49	0.86	-1.73	0.31	-0.90	0.60	-2.91	0.10
Cr		0.43	3.82	0.11	3.81	0.16	5.19	-0.14	5.95	0.70	2.87	0.21	2.13	0.36	2.14	-0.09	1.76
Cu		0.89	6.05	-0.50	2.05	-0.19	3.61	-0.28	5.16	1.73	8.09	0.79	3.83	1.34	5.73	0.02	1.96
Ni		-1.27	0.69	-2.52	0.27	-2.18	0.49	-3.17	0.28	-0.01	1.41	-1.22	0.51	-1.01	0.54	-2.36	0.18
Pb		0.52	4.16	-2.20	0.37	-0.81	1.94	-1.34	1.79	0.92	3.58	2.76	27.5	3.93	76.4	0.02	1.97
Zn		-0.99	0.91	-2.39	0.31	-1.33	1.15	-1.17	2.12	-0.77	0.65	-0.87	0.72	0.12	1.69	-2.16	0.22
SPI		9.62	4.03			10.9		14.9		15.4		7.9		14.5		4.34	

The Igeo values of Co, Ni and Zn (Table 4) at all sites were less than zero, suggesting that these sites were not polluted by these metals. The Igeo values for Cd at sites 2, 3, 4 and 8, Cr at all sites except sites 4 and 8, Cu at sites 1, 6 and 8 and Pb at sites 1, 5 and 8 were between 0 and 1 in the sediments which link them to the “unpolluted to moderately polluted” class. The Igeo classes of Cd were “moderately polluted” for sediments of sites 1 and 6, and “moderately to strongly polluted” for sediments of sites 5 and 7. The Igeo classes of Pb were “strongly polluted” and “moderately to strongly polluted” respectively for sediments of sites 7 and 6, while the Igeo class of Cu was “moderately polluted” for sediments of sites 5 and 7.

If Igeo was used to quantify the extent of trace metals contamination associated with the sediment, enrichment factors (EF) were used to determine if metals had mostly lithogenic or anthropogenic origin. According to Zhang and Liu (2000), EF values under 1.5 indicate that the metal is entirely from crustal materials or natural processes, whereas EF values higher than 1.5 suggest that the sources are more likely anthropogenic. In this work (see, Table 4), EF values for Cd, Cr, Cu and Pb at all sites (except site 2 for Pb) were > 1.5 , suggesting anthropogenic impact on the metal levels in sediments of these sites. In all sites, EF values for Cr and Cu were between 1.5 and 10 indicating “sediment moderately contaminated”, while EF values for Pb in sites 6 and 7 and Cd at sites 3, 4, 5 and 7 > 10 showed sediment significantly contaminated. However, our investigations showed that for Co, Ni and Zn presenting EF values < 1.5 the sediments were considered as “uncontaminated”. These results agree quite well with the ones obtained by the Igeo evaluation.

For an overall assessment of sediment quality, taking into account a multi-metal approach along with relative metal toxicity, the Sediment Pollution Index (SPI) has been calculated (Table 4). According to the classification of Singh et al. (2002),

sediments are categorized into low polluted ($2 < SPI < 5$) in sites 2 and 8, moderately polluted ($5 < SPI < 10$) in sites 1 and 6 and highly polluted ($10 < SPI < 20$) in sites 3, 4, 5 and 7. In the coast, SPI values of the sampling points are in decreasing order: site 4 > site 3 > site 1 > site 2. This classification can be easily explained by the effluents characteristics: sites 3 and 4 are impacted by mixed urban and industrial wastewater directly discharged; in addition, site 4 is located near Dakar harbour (see, [Table 1](#)). Site 1 is characterized by important untreated urban wastewater discharge, while site 2 is impacted by treated urban wastewater. In the estuary, IPS values followed the order of site 5 > site 7 > site 6 > site 8. The high SPI value in site 5 can be explained by urban wastewater discharge and agricultural runoff. In site 7, the high SPI value is linked to the near landfill, the urban wastewater discharge and the fishing activities. Site 6, with slightly lower SPI value, is only submitted to urban wastewater discharge. SPI value of 4.34 in site 8 is in good agreement with the fact that no anthropogenic pollution source is known for this area (see, [Table 1](#)).

For predicting metal bioavailability and, consequently, potential sediment toxicity, we used Toxicity Index (TI) but also the levels of two contamination sediment quality guidelines for some trace metals. Fig. 2 shows the seasonal ratio $TI = SEM/AVS$ variations in the sediments in Dakar coast ([Fig. 2a](#)) and in the estuary ([Fig. 2b](#)). When $\log TI$ is smaller than zero, there is no acute toxicity for aquatic organisms. The sediment is considered potentially toxic when $\log TI$ exceeds zero.

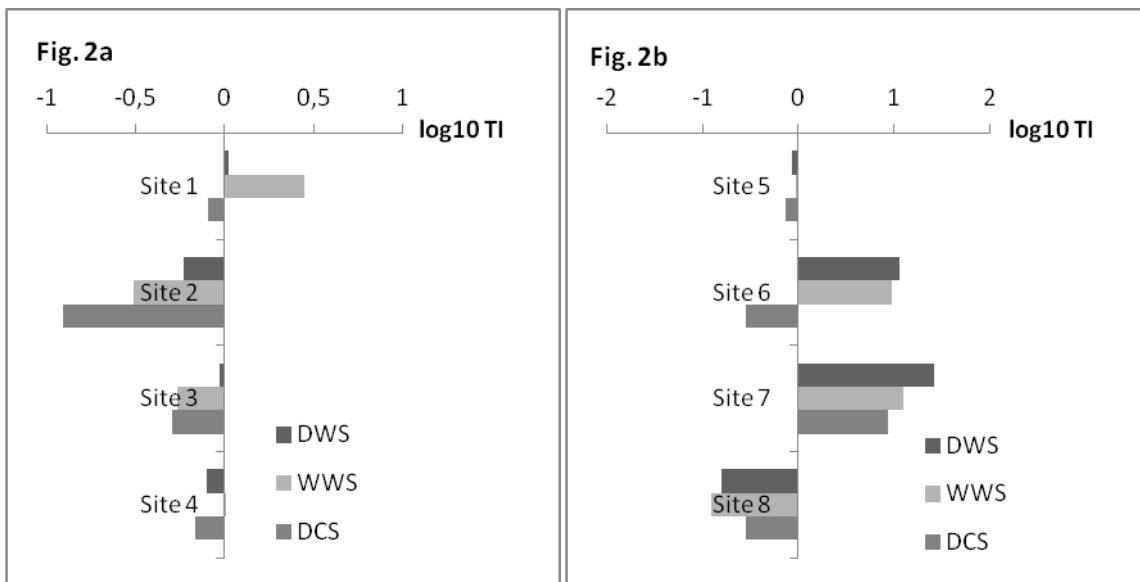


Fig. 2. Seasonal TI ratio variations in the sediment in the coast (Fig. 2a) and in the estuary (Fig. 2b)

The logs of TI ratios in coastal sediments are positive in sites 1 and 4 in wet and warm season (WWS) suggesting that potential effects on sediment-dwelling organisms could be expected. These results may be explained by the higher level of trace metals in these sites. In addition, according to [Eggleton and Thomas \(2004\)](#), sediments can be temporarily re-oxidized by processes such as re-suspension due to more turbulent flow conditions (underwater currents, seasonal flooding or storms). In sites 2 and 3, the logs of TI are negative in all seasons showing that metals are trapped by sulphides. In the estuarine sediments, [Fig. 2b](#) showed that TI in sites 6 and 7 are above zero in all seasons except in dry and cool season (DCS) in site 6. The high Pb concentrations can contribute to these high TI ratios. These results have also to be associated to the fact that the bioavailable Pb concentrations in sites 6 and 7 are 65 and 50% respectively. However, AVS is not the only partitioning phase of metals in sediments. These last may be strongly associated with sediment organic compounds ([Ankley et al. 1993](#)). Thus, to confirm the sediments toxicity, it would be necessary to perform biological tests.

To assess the possible ecotoxicological risks of heavy metal contamination in the sediments, we used two guideline values identified by Long et al. (1995): the effects range-low (ERL) and the effects range-median (ERM). Among the coastal sediments, only Cr and Cu concentrations in site 1 exceeded the ERL values (see, Table 2) which indicates potential occurrence of biological effects. In the estuary, all sites except site 8 presented at least two concentrations above the ERL values (see, Table 2). In site 5, only Zn was below the ERL value. Cu in sites 6 and 7 and Cd in site 7 were exceeded the ERL values. In addition, with Pb concentrations above the ERM values in sites 6 and 7, biological effects may be found. These results indicate that the concentrations of Cr and Cu in the coast and Cd, Cr, Cu, Ni and Pb in the estuary are likely to result in harmful effects on sediment-dwelling organisms.

3.4. Correlation matrix

Pearson's correlation coefficient gives an idea about the possible relationships between metals: common origin, uniform distribution, similar behaviors and relationships among metals. Table 5 presents the values of Pearson's correlation coefficient ($p < 0.05$, $n = 24$) for pairs of heavy metals at the eight locations and the three sampling campaigns. The linear correlation coefficients calculated for heavy metal in the sediment samples indicated that a significant positive correlation existed among the metals. Al/Pb (0.00) and Al/Zn (0.20) present no significant linear correlation coefficients. Zn was significantly correlated with Cd (0.72), Cu (0.62) and Pb (0.93) suggesting that Cd, Cu, Pb and Zn were derived from anthropogenic origins. In addition, negative correlations between organic carbon and trace metals Cd (- 0.06), Cu (- 0.20), Pb (- 0.13) and Zn (- 0.23) in coastal sediments show that these metals have similar behaviors i.e. are therefore relatively bioavailable. The high

significant correlations of Cd/Co, Cd/Cu, Cd/Mn, Cd/Fe, Co/Cu, Co/Fe, Cu/Fe, Ni/Fe suggest that Cd, Co, Cu, Mn Fe and Ni present a uniform distribution.

Table 5.

Correlation matrix for sediment samples giving values of Pearson's correlation coefficients, r, for pairs of heavy metals ($p < 0.05$, $n = 24$).

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Fe	Al
Cd	1									
Co	0.98	1								
Cr	0.83	0.88	1							
Cu	0.97	0.97	0.91	1						
Mn	0.96	0.92	0.77	0.91	1					
Ni	0.89	0.94	0.92	0.95	0.77	1				
Pb	0.54	0.41	0.17	0.41	0.70	0.15	1			
Zn	0.72	0.62	0.41	0.62	0.86	0.37	0.93	1		
Fe	0.98	0.98	0.88	0.98	0.90	0.96	0.40	0.59	1	
Al	0.81	0.87	0.82	0.86	0.64	0.96	0.00	0.20	0.90	1

4. Conclusion

The heavy metal contamination of surface sediments in some sites of the Senegalese coast and Saint Louis estuary was investigated in this work. The present study was focused on the contamination status of trace metals in sediments and particularly their bioavailability and toxicity. According to Igeo and EF calculated, our results showed that these areas had to be considered as strongly polluted in Pb and Cd, moderately polluted in Cu and Cr and nearly unpolluted in others elements. Levels of contaminations observed with Pb and Cd seemed to be linked to domestic, mineral and industrial wastewaters. SPI values followed the order of site 4 > site 3 > site 1 > site 2 in the coast and, site 5 > site 7 > site 6 > site 8 in the estuary which is in good agreement with the potential sources of pollution identified. For bioavailability and potential toxicity, toxicity index are exceeded one in sites 1, 3, 6 and 7 suggesting the potential effects on sediment-dwelling organisms. In addition, concentrations of Cd, Cr, Cu, Ni and Pb were above the ERL threshold limit of the sediment quality guidelines for adverse biological effects which may constitute a risk

to populations' health. Pearson's correlation coefficient shows significant negative correlations between Al and Pb and Zn. Significant positive correlations between Cd, Co, Cu, Mn, Pb and Zn were observed suggesting that these metals were derived from anthropogenic origins. In addition, negative correlations between organic carbon and Cd, Cu, Pb and Zn in coastal sediments show that these metals have similar behaviors.

Acknowledgements

This work was supported by the Common Centre of Measurements (ULCO) and the Laboratory of Analytical and Marine Chemistry (Univ. Lille1). The help of France embassy in Senegal and the Government of Senegal was greatly appreciated.

5. References

- Ankley GT, Mattson VR, Leonard EN, West CW, Bennett JL (1993) Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid-volatile sulfide. Environ Toxicol Chem 12 (2):315-320
- Bakan G and Özkoç HB (2007) An ecological risk assessment of the impact of heavy metals in surface sediments on biota from the mid-Black Sea coast of Turkey. Int J Environ Stud 64:45-57
- Basraoui Y, Zegmout M, Eladdouli J, Demnati S, Chahlaoui A, Chafi A (2010) Contribution to the pollution study of the coastal zone Saidia/Moulouya (North Eastern of Morocco). Afr Sci 6(3):64-74
- Batley GE (1989) Trace Element Speciation: Analytical Methods and Problems. CRC Press, Boca Raton, Florida
- Bellair and Pomerol (1977) Eléments de géologie. Armand Colin, Paris
- Billon G (2001) Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de Doctorat, Université Lille 1
- Biney C, Amuzi AT, Calamari D, Kaba N, Mbome IL, Naeve H (1994) Review of heavy metals in the African aquatic environment. Ecotoxicol Environ Saf 28:134-59
- Binning K and Baird D (2001) Survey of heavy metals in the sediments of the Swartkops River Estuary, Port Elizabeth South Africa. Water SA 27:461-466

- Bodin N, N'Gom-Kâ R, Ka S, Thiaw OT, Tito de Morais L, Le Loc'h F, Rozuel-Chartier E, Auger D, Chiffolleau JF (2013) Assessment of trace metal contamination in mangrove ecosystems from Senegal, West Africa. *Chemosphere* 90:150-157
- Bouvy M, Briand E, Lemeur A, M'Boup M, Got P, Bettarel Y, Arfi R (2008) Impact of sewage pollution on microbial components in a coastal tropical ecosystem. *Marine and Freshwater Research* 59: 614-626
- Dacosta H, Konate YK, Raymond M (2002) La variabilité spatio-temporelle des précipitations au Sénégal depuis un siècle. *Regional hydrology* 274:499-506
- Davies JA (1984) Complexation of Trace Metals by Adsorbed Natural Organic Matter. *Geochim Cosmochim Acta* 48:679-691.
- Di Toro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Carlson AR, Ankley GT (1992) Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of Cd and Ni in sediments. *Environ Sci Technol* 26:96-101.
- Diop C, Dewaele D, Toure A, Cabral M, Cazier F, Fall M, Ouddane B, Diouf A (2012) Study of sediment contamination by trace metals at wastewater discharge points in Dakar (Senegal). *J Water Sci* 25(3):277-285
- Du Laing G, De Vos R, Vandecasteele B, Lesage E, Tack FMG, Verloo MG (2008) Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuar Coast Shelf Sci* 77:589-602.
- Eggleton J and Thomas KV (2004) A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ Int* 30:973-980.
- El-Bilali L, Rasmussen PE, Hall GEM, Fortin D (2002) Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Appl Geochem* 17 (9):1171-1181
- Förstner U and Wittmann G (1981) Metal pollution in aquatic environment. Springer, Berlin
- Han YM, Du PX, Cao JJ, Posmentier ES (2006) Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Sci Total Environ* 355:176-186
- Henneke E, Luther III GW, De Lange GJ (1991) Determination of inorganic sulphur speciation with polarographic techniques: some preliminary results for recent hypersaline anoxic sediments. *Mar Geol* 100:115-123
- Huerta-Diaz MA, Morse JW (1990) A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar Chem* 29:119-144
- Inengite AK, Oforka NC, Osuji LC (2010) Survey of heavy metals in sediments of Kolo creek in the Niger Delta, Nigeria. *Afr J Environ Sci Technol* 4:558-566
- Keume KN, Bamba SB, Soro G, Soro N, Metongo BS, Biemi J (2013) Heavy metal concentration (Mn, Ni, Cr, Cu, Zn and Pb) in sediment of the estuary of the Comoé River in Grand-Bassam (South-Eastern Côte d'Ivoire). *J Appl Biosci* 61:4530-4539

Khattak RA, Jarrell WM, Page AL (1989) Mechanism of native manganese release in salt-treated soils. *Soil Sci Soc Am J* 53:701-705

Lenoble V, Omanović D, Garnier C, Mounier S, Đonlagić N, Le Poupon C, Pižeta I (2013) Distribution and chemical speciation of arsenic and heavy metals in highly contaminated waters used for health care purposes (Srebrenica, Bosnia and Herzegovina). *Sci Total Environ* 443:420-428

Liang CP, Liu CW, Jang CS, Wang SW, Lee JJ (2011) Assessing and managing the health risk due to ingestion of inorganic arsenic from fish and shellfish farmed in blackfoot disease areas for general Taiwanese. *J Hazard Mater* 186:622-628

Long ER, MacDonald DD, Smith SL, Calder FD (1995) Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ Manage* 19:81-97

Memet V and Bülent S (2012) Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena* 92:1-10.

Memet V (2011) Assessment of heavy metal contamination in sediments of the Tigris River (Turkey) using pollution indices and multivariate statistical techniques. *J Hazard Mater* 195:355-364

Muller G (1981) Die Schwermetallbelastung der sedimente des Neckars und seiner Nebenflusse: eine Bestandsaufnahme. *Chem Zeitung* 105:157-164

Ouddane B (1990) Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physicochimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université Lille 1

Ouddane B, Boust D, Martin E, Fischer J, Wartel M (2001) The post depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of macrotidal estuarine system. *Estuaries and Coasts* 24:1015-1028

Rubio B, Nombela MA, Vilas F (2000) Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar Pollut Bull* 40:968-980

Sakan SM, Djordjevic DS, Manojlovic DD, Polic PS (2009) Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza river sediments. *J Environ Manage* 90: 3382-3390

Scouller RC, Snape I, Stark JS, Gore DB (2006) Evaluation of geochemical methods for discrimination of metal contamination in Antarctic marine sediments: a case study from Casey Station. *Chemosphere* 65:294-309

Sidoumou Z, Gnassia-Barelli M, Siau Y, Morton V, Roméo M (2006) Heavy metal concentrations in molluscs from the Senegal coast. *Environ Int* 32:384-387

Simier M, Blanc L, Aliaume C, Diouf PS, Albaret JJ (2004) Spatial and temporal structure of fish assemblages in an “inverse estuary”, the Sine Saloum system (Senegal). *Estuar Coast Shelf Sci* 59:69-86

Singh M, Ansari AA, Muller G, Singh IB (1997) Heavy metals in freshly deposited sediments of Gomti River (a tributary of the Ganga River): effects of human activities. *Environ Geol* 29:246-252

- Singh M, Mülle G, Singh IB (2002) Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga plain, India. *Water Air Soil Pollut* 141:35-54
- Snape I, Scouller RC, Stark SC, Stark JS, Riddle MJ, Gore DB (2004) Characterisation of the dilute HCl extraction method for the identification of metal contamination in Antarctic marine sediments. *Chemosphere* 57:491-504
- Suffet IH and MacCarthy P (1987) Aquatic humic substances. American Chemical Society, Washington
- Tam NFY and Wong YS (1999) Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities. *J Environ Qual* 28:556-564
- Taylor SR and McLennan SM (1995) The geochemical evolution of the continental crust. *Rev Geophys* 33:241-265
- Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51:844-851
- Tumer A and Olsen YS (2000) Chemical versus enzymatic digestion of contaminated estuarine sediment: relative importance of iron and manganese oxides in controlling trace metal bioavailability. *Estuar Coast Shelf Sci* 51:717-728
- Zhang J and Liu CL (2000) Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar Coast Shelf Sci* 54:1051-1070

Chapitre 5 : Mobilité des éléments traces métalliques dans les sédiments de surface

Chapitre 5 : Mobilité des ETM dans les sédiments de surface

Comme nous l'avons décrit dans la première partie du chapitre 2, les particules en suspension, qu'elles soient d'origines terrigènes ou marines, sont véhiculées par les masses d'eau et peuvent se sédimentter progressivement. Dans nos zones d'étude, les masses d'eaux sont soumises à des courants et des marées de fortes énergies. Les particules sédimentaires peuvent donc être remises en suspension. Puisque le sédiment est considéré comme une source de contaminants métalliques, il apparaît nécessaire d'étudier en termes de remobilisation, par des expériences en laboratoire, la réactivité des couches sédimentaires superficielles. Selon [Huerta-Diaz et al \(1998\)](#), la fraction réactive c'est-à-dire la fraction biodisponible des ETM du sédiment correspond à la somme des concentrations des ETM sur les trois premières phases suivant le protocole d'extraction de [Tessier et al \(1979\)](#). La répartition des ETM dans ces différentes phases va donc être étudiée. Après l'étude du niveau de contamination des sédiments dans différents sites de la côte et de l'estuaire (chapitre 4), il s'agit, ici, de voir le comportement et la mobilité des ETM dans les sédiments les plus contaminés mais aussi ceux les moins contaminés.

V.1/ Phénomènes agissant sur la remobilisation des ETM

Les échanges particulaires à l'interface eau/sédiment sont contrôlés par différents mécanismes qui sont gouvernés par des activités hydrodynamiques très importantes (houle, marée, débit, barrage). Une description de ces différentes activités va être présentée dans les paragraphes suivants.

La côte Sénégalaise est caractérisée par des marées de vives eaux qui se produisent deux fois par jour sur la moitié du mois. Ces courants de marées induisent un transit sédimentaire le long du littoral du Nord vers le Sud résultant d'un processus d'érosion important dans la zone de Rufisque/Hann ([Niang-Diop, 1995](#)). Cette érosion est à l'origine de fluctuations importantes des teneurs pondérales des matières en suspension surtout pendant la saison des pluies ([Barusseau, 1980 ; Diop, 1990](#)). Cependant, l'influence des marées sur les charges pondérales de la colonne d'eau en matières en suspension reste complexe. Au niveau de l'estuaire, l'irrégularité de la pluviométrie a induit des modifications sur la circulation des eaux et par conséquent sur les processus d'érosion/sédimentation ([Ndiaye, 2004](#)).

Selon certains auteurs (Avoine, 1981 ; Cossa et al, 1994 ; Meybeck et al, 1998), les variations de débit fluvial ont des conséquences sur la charge particulaire de la colonne d'eau du fait que ces deux paramètres présentent une forte dépendance entre eux. En période de crue, les eaux estuariennes sont extrêmement turbides en raison de leur importante charge en limon et cette turbidité diminue avec la fermeture des vannes du barrage à la fin de la saison humide. D'une manière générale, dans l'estuaire de Saint Louis, les teneurs en particules sont d'environ 20 mg.L^{-1} en période d'étiage; en période de crue, ces particules fines sont remises en suspension et peuvent atteindre un maximum de 400 mg.L^{-1} (Bâ (Diara), 1992).

Si le barrage de Diama situé à environ 50 km de l'embouchure a un rôle essentiel d'anti-sel, celui de Manantali installé en amont du fleuve Sénégal (1200 km de l'embouchure) permet plutôt de réguler près de 50% l'écoulement du fleuve (Dia, 2000). En période de crue, l'ouverture des vannes de ces barrages provoque une modification du régime hydraulique dans l'estuaire. Cette modification va avoir pour conséquence un remaniement des sédiments avec une possibilité de relargage des contaminants initialement piégés (Hamzeh, 2012).

La réalisation dans la zone deltaïque du fleuve Sénégal d'autres ouvrages actifs (petits barrages, endiguements latéraux), de même que les opérations de dragage contribuent également à la modification de la répartition des métaux entre la colonne d'eau et les particules sédimentaires (Simpson et al, 2000). En effet, des sédiments pollués dragués perturbent la qualité du milieu (Hamzeh, 2012). Par ailleurs, les campagnes de dragage concernent particulièrement la côte au niveau du Port Autonome de Dakar.

On comprend, à partir de ces informations, l'importance des facteurs hydrodynamiques dans le transfert des particules au sein de la côte (phénomène de marée, opération de dragage) et de l'estuaire (débit). Ces différents mécanismes hydrosédimentaires décrits dans les zones étudiées ont pour effet la remise en suspension des particules et par suite une modification du comportement et de la spéciation des métaux qui y étaient fixés.

V.2 / Etude des interactions des ETM à l'interface eau-sédiment

Les études de caractérisations chimiques des sédiments nous ont permis de classer les sites étudiés selon leur niveau de pollution. Dans ce chapitre où l'étude de la mobilité des ETM va être effectuée, seuls les deux sites les plus contaminés et le site non contaminé vont être explorés. Ainsi, l'étude va donc se porter sur le site 4 (Hann dans la

côte de Dakar), le site 7 (Guet Ndar dans l'estuaire de Saint Louis) et enfin le site 2 (Cambérène dans la côte de Dakar). Hann est le site le plus contaminé en ETM (indice de pollution sédimentaire le plus élevé), de plus, il présente en moyenne une fraction métallique biodisponible supérieure à 50% donc une fraction réactive, c'est-à-dire mobilisable, importante. Ce site est soumis à l'effet des marées de forte énergie mais également à des opérations de dragage au niveau du Port qui sont susceptibles de modifier l'équilibre à l'interface eau sédiment. Guet Ndar est choisi dans l'estuaire car il est le site le plus pollué dans cette zone (indice de pollution sédimentaire le plus élevé) avec une fraction métallique mobilisable très importante. Ce site subit, en outre, l'influence de l'irrégularité du débit du fleuve surtout en période de crue lors de l'ouverture des vannes des barrages. Les teneurs en sulfures notées dans ces deux sites sont similaires et faibles ce qui limiterait le piégeage des ETM. Enfin, le site le moins contaminé choisi et qui est sous l'influence de la marée est celui de Cambérène. Il est sélectionné dans cette étude puisqu'il est le moins pollué et qu'il présente les mêmes caractéristiques hydrodynamiques que les autres sites.

Le choix de ces trois sites pour les essais de remobilisation se justifie en dehors du niveau de pollution par le fait que ces sédiments sont soumis aux phénomènes soit de crue, soit de marée ou même de dragage. L'impact de ces événements sur les sédiments, la colonne d'eau et sur la mobilité des ETM va donc être déterminé par des expériences de simulation au laboratoire.

L'étude de la mobilité des ETM va consister dans ce travail à évaluer dans un premier temps la fraction mobilisable des ETM fixés sur la phase sédimentaire. Il va s'en suivre une étude expérimentale sur les phénomènes de désorption des ETM dans des conditions plus ou moins proches du milieu naturel.

V.2.1/ Détermination de la fraction mobilisable

La concentration en métaux des sédiments obtenue à partir de la minéralisation totale a permis d'évaluer le niveau de pollution des sites mais ne donne aucune information sur la mobilité c'est-à-dire sur la nature des formes chimiques sous lesquelles les métaux se trouvent. La détermination de la concentration des différentes formes chimiques d'un élément trace métallique paraît donc préférable à celle de sa teneur totale car elle permet d'apprécier sa mobilité et donc les risques de toxicité liés à la contamination. Cette détermination consiste à évaluer la répartition géochimique des métaux dans les

différentes phases porteuses des sédiments. Cependant, la complexité de la matrice sédimentaire rend difficile voire même impossible cette pratique. C'est ainsi que des méthodes physiques avec la microscopie électronique à balayage (Grosbois et al, 2006 ; Priadi, 2010) et des techniques chimiques ont été mises en œuvre pour caractériser les sédiments (Huerta-Diaz et Morse, 1992 ; Cooper et Morse, 1998). Dans notre travail, nous avons eu recours à des protocoles d'extraction séquentielle (méthode chimique) qui permettent de déterminer la partition des métaux dans les quatre phases porteuses des sédiments (carbonate, oxyde, organique et résiduelle). Il existe dans la littérature de nombreux schémas d'extraction séquentielle (Flores-Rodriguez, 1992) mais la plupart d'entre eux sont très critiqués pour leur manque de spécificité [extractants utilisés pour une phase peut attaquer les métaux d'une autre phase (Uré et al, 1993 ; Tessier et al, 1979)] mais aussi pour une éventuelle redistribution des métaux [réadsorption d'un métal extrait d'une phase sur une autre (Hirner, 1992 ; Tessier et al, 1979 ; Ostergren et al, 1999)]. Face à ces inconvénients, le protocole normalisé établi par le BCR [Bureau Communautaire européen de Référence ; Quevauviller et al, (1997)] et affiné par la suite par Rauret et al (2000) est celui qui a été appliqué à nos échantillons de sédiments. Ce protocole qui utilise une procédure de contrôle qualité et un échantillon de référence pour certifier les résultats est de nos jours la seule technique chimique normalisée pour déterminer la partition des ETM dans un sédiment. Ce schéma utilise des réactifs relativement spécifiques des grands types de liaisons des polluants et qui ont une agressivité croissante sur un matériau sédimentaire lors d'attaques successives. Suivant la façon dont chaque métal réagit avec ces réactifs, il a été possible d'évaluer la quantité mobilisable d'un métal qui correspond à la somme des concentrations des ETM présents dans les trois premières phases du sédiment. L'extraction est effectuée selon la procédure ci-dessous :

Fraction échangeable/carbonate : La première extraction qui correspond aux métaux associés à la phase carbonate/échangeable est effectuée par attaque d'environ 1000 mg de sédiments bruts (humides non tamisés) avec 15 mL d'acide acétique 0,11 M à température ambiante pendant 16 H sous agitation constante. Le mélange obtenu est centrifugé à 3000 tours/minute pendant 20 minutes. Le surnageant est récupéré et filtré sur membrane en acétate de cellulose de porosité 0,45 µm puis conservé à 4 °C dans l'attente d'une analyse en ICP-OES et /ou ICP-MS.

Fraction oxyde : La fraction oxyde est extraite par attaque du résidu de la précédente extraction avec 20 mL de chlorure d'hydroxylamine 0,5 M ajusté à pH 2 (en utilisant de l'acide nitrique) à température ambiante pendant 16 H sous agitation. L'extrait est récupéré selon les mêmes modes opératoires qu'au cours de la première étape.

Fraction organique : La fraction organique qui contient les métaux liés à la matière organique est obtenue par attaque du résidu de la seconde extraction en utilisant 10 mL de peroxyde d'hydrogène (8,8 M) stabilisé à pH 2 - 3. L'attaque se fait pendant 1 H à température ambiante puis pendant 1 H à 85 °C. Le volume de la solution est ensuite réduit à 3 mL avant de renouveler l'ajout du peroxyde d'hydrogène et la réaction se fait à 85 °C pendant 1 H. On réduit à nouveau le volume à 1 mL avant d'y ajouter 10 mL d'une solution d'acétate d'ammonium 1 M ajusté à pH 2 et la réaction se fait sous agitation pendant 16 H à température ambiante. L'extrait est récupéré selon les mêmes modes opératoires qu'au cours de la première étape.

Fraction résiduelle : Enfin la fraction résiduelle qui correspond aux métaux liés aux argiles est obtenue en ajoutant de l'acide fluorhydrique, de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique dans le résidu de la troisième extraction selon la technique décrite pour l'extraction totale.

La connaissance de la fraction mobilisable est certes importante mais elle est insuffisante pour pouvoir prédire la mobilité des ETM et par conséquent la toxicité d'un sédiment de surface. Des phénomènes physiques (marée, crue) peuvent induire une remobilisation physique des sédiments anoxiques. Ceux-ci deviennent oxiques d'où une oxydation des phases soufrées rendant les métaux associés mobiles. Il va donc falloir évaluer cette mobilité des ETM par des essais de remise en suspension au laboratoire en simulant le remaniement naturel des sédiments lors des marées ou crues.

V.2.2/ Etude expérimentale de la remise en suspension des ETM (remobilisation)

Des sédiments humides et non tamisés dont les caractérisations géochimiques ont été effectuées sont utilisés pour réaliser les expériences de remobilisation. L'eau utilisée pour la remise en suspension a été prélevée dans la côte de Dakar au niveau de la station de Cambérène (site le moins pollué) dans de grands bidons préalablement rincés dans une solution d'acide nitrique 5%. Au laboratoire, l'eau est filtrée avant d'être conservée à 4 °C jusqu'à utilisation. Le suivi cinétique de la remobilisation des ETM et de divers paramètres physicochimiques (pH, Eh, O₂ dissous) qui sont susceptibles de l'influencer

est effectué à travers des expériences menées au laboratoire dans des conditions aérobies et contrôlées. Les essais ont été réalisés le temps de deux marées (soit 24 heures), en dispersant quelques grammes de sédiments dans environ 2 litres d'eau dans un réacteur en polyéthylène. Afin de maintenir en suspension les particules sédimentaires dans l'eau et de favoriser les échanges entre les phases dissoutes et particulières, l'étude a été réalisée sous agitation continue et constante à l'aide d'un agitateur magnétique.

Une mesure simultanée et en continue des paramètres physicochimiques est possible grâce à l'introduction et au maintien dans le réacteur, le temps de l'expérience, d'électrodes spécifiques pour la mesure du pH, du potentiel d'oxydoréduction, de l'oxygène dissous et de la température.

Des prélèvements périodiques et réguliers d'environ 7 mL d'eau sont effectués pour la détermination de la concentration en ETM. Les échantillons prélevés sont préalablement filtrés et acidifiés avant toute analyse à l'ICP. Les faibles volumes prélevés comparés aux deux litres utilisés lors des expériences limitent les effets de dilution dus aux multiples prélèvements.

Le suivi cinétique de ces différents paramètres va nous permettre d'appréhender le comportement des ETM à la suite de la remise en suspension physique des sédiments. Le tableau V.1 résume les conditions opératoires de cette technique dite de batch qui présente l'avantage d'une simplicité dans sa mise en œuvre et d'une similitude vis-à-vis des conditions naturelles relativement proches de la réalité du terrain.

Selon [Saulnier and Mucci \(2000\)](#), les phénomènes de relargage de la phase particulaire sont relativement rapides. Ainsi, nous avons opté, pour limiter la durée de l'expérience à 24 heures, de multiplier les mesures lors des premières heures ce qui va nous permettre d'obtenir une description plus complète des mécanismes mis en jeu. L'eau de Cambérène utilisée pour les expériences nous a servi de blanc pour pouvoir présenter les résultats sous forme de pourcentage de mobilité des ETM vers la colonne d'eau en fonction du temps. Une mobilité qui augmente traduit une désorption ou dissolution de la phase solide à l'opposé d'une réaction de précipitation ou d'adsorption des ETM sur le sédiment qui se matérialise par une baisse de la mobilité.

Tableau V.1 : Condition opératoire des expériences de remobilisation

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Ratio m/v en g.L ⁻¹	1	2,5	5
Prélèvement 7 mL	0, 1, 2, 5, 10, 30 mn ; 1 H, 2, 4, 8, 12, 24 H		
Paramètres mesurés	pH, Eh, O ₂ dissous		
Volume eau	2L	2L	2L
Vitesse d'agitation	200 tours/min durant toute la durée de l'essai		

V.2.3/ Etude de terrain de la remobilisation en temps de marée forte

Au niveau des sites de Guet Ndar et Hann, des prélèvements de la colonne d'eau ont été effectués après cinq minutes du début de la marée montante en septembre 2013. Ces échantillons ont été immédiatement filtrés et acidifiés afin de déterminer leur concentration en métaux traces. Les concentrations mesurées vont être comparées à celles qui ont été obtenues dans les études expérimentales de remise en suspension.

V.3 / Evaluation de la fraction mobilisable des ETM dans les sédiments de surface

La quantification des métaux échangeables, liés aux carbonates, associés aux oxydes de fer et de manganèse, adsorbés sur les sulfures et les matières organiques et enfin liés aux aluminosilicates a été effectuée suivant le protocole expérimental d'extraction séquentielle décrite précédemment.

La mobilité des éléments traces métalliques dépend de leur répartition dans ces quatre fractions. En d'autres termes, les éléments échangeables sont très labiles et sont susceptibles d'être relargués dans la colonne d'eau lors d'une modification des paramètres physicochimiques (diminution du pH, augmentation de la salinité). De même, les métaux associés aux carbonates seront mobilisés lors d'une baisse du pH du milieu alors que les éléments associés aux matières organiques et aux oxydes de fer et de manganèse sont mobiles quand le potentiel d'oxydoréduction du milieu subit une baisse.

La répartition des éléments traces métalliques dans les différentes fractions du sédiment au niveau des deux sites les plus pollués (Hann et Guet Ndar) et au niveau de Cambérène, le site le moins pollué est présentée à la figure V.1. Il est à noter que de manière générale, chaque élément présente une répartition dans les différentes fractions du sédiment qui lui est propre et qui varie d'un site à l'autre même si des similarités sont observées dans certains cas.

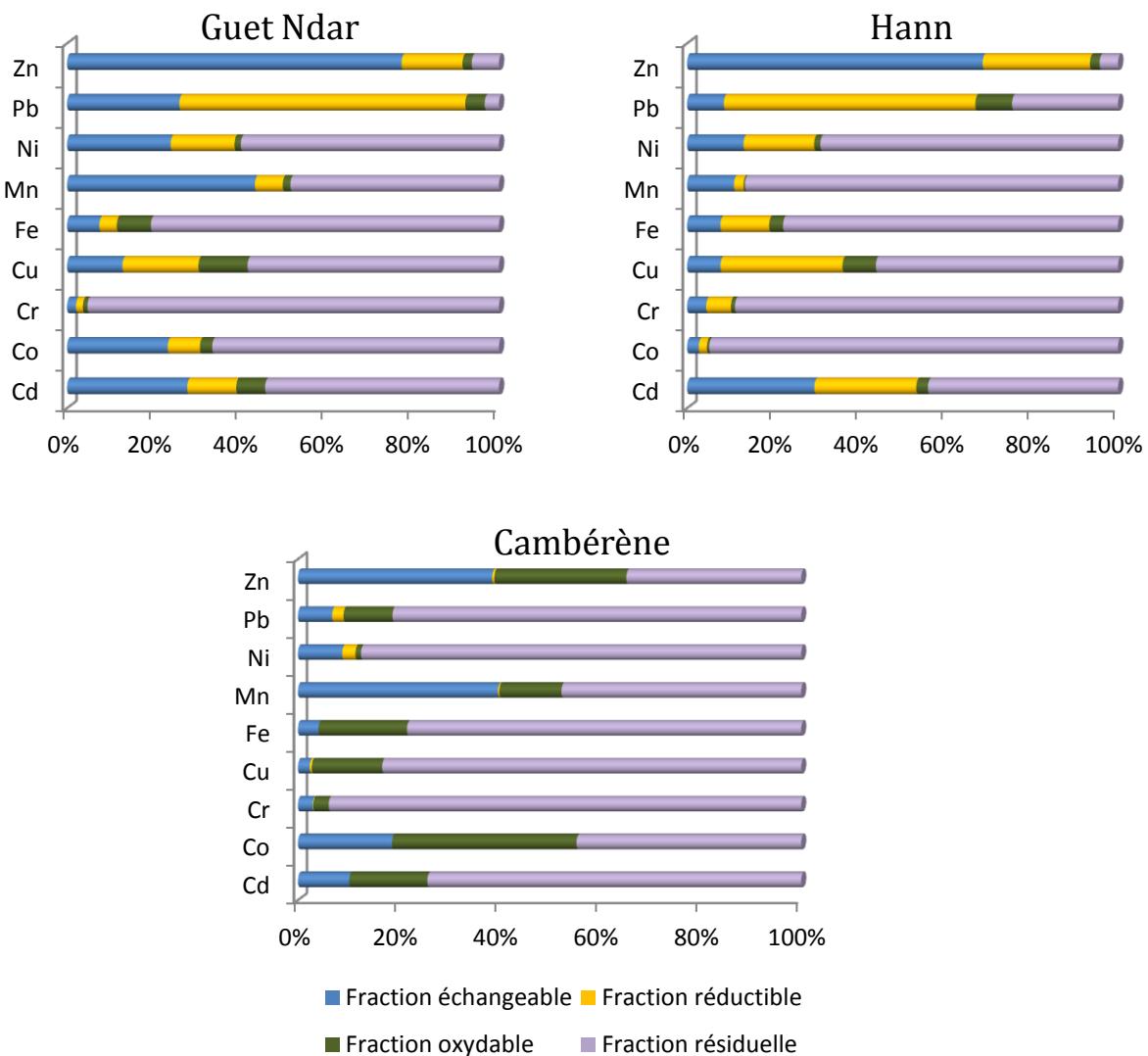


Figure V.1 : Répartition des éléments traces métalliques dans les quatre fractions des sédiments de Hann, Guet Ndar et Cambérène

Les sites les plus pollués ont des fractions réductibles assez importantes pour presque tous les métaux, par contre ; le site de Cambérène a une fraction réductible quasi nulle pour la majorité des éléments. La fraction résiduelle pour tous les métaux est généralement plus importante dans le site non pollué que dans les sites fortement

pollués. Pb, Mn et Co ont des profils de distribution très différents si on compare les trois sites. Par contre, Zn, Ni, Fe, Cu et Cd présentent des profils de distribution relativement similaires dans les sédiments de Hann et Guet Ndar, cette distribution étant totalement différente de celle observée à Cambérène. A titre d'exemple, Zn est présent dans la fraction échangeable/carbonate à plus de 70% à Hann et à Guet Ndar alors qu'il l'est à moins de 50% à Cambérène. Des hétérogénéités sont, cependant, observées pour ces mêmes éléments lorsqu'on compare plus finement leurs profils dans les deux sites pollués. La fraction échangeable/carbonate du Ni est, par exemple, de l'ordre de 30% dans les sédiments de Guet Ndar alors qu'elle n'est que d'environ 10% à Hann. De même, la fraction échangeable/carbonate du fer est supérieure à la fraction réductible à Guet Ndar alors qu'on observe l'inverse à Hann. Du fait du comportement hétérogène des métaux dans les différentes fractions selon les sites, il serait préférable de les étudier élément par élément.

Cadmium : La répartition du cadmium dans les différentes fractions est assez similaire dans les sites de Hann et Guet Ndar avec une présence de 30% dans la fraction échangeable et carbonate, 10-15% dans la fraction réductible, 5% dans la fraction oxydable et moins de 50% dans la fraction résiduelle. Selon Yuan et al (2004), les sédiments de surface (oxiques) présentent une répartition importante du cadmium dans la fraction échangeable/carbonate. Dans les sédiments de Cambérène, le cadmium montre une répartition différente avec une présence plus faible dans la fraction échangeable/carbonate (10%) et dans la fraction réductible (2%) ; par contre, il a une teneur élevée dans la fraction oxydable (18%) et dans la fraction résiduelle (70%). On note que ce métal est très concentré dans les deux premières fractions dans les sédiments des sites pollués (40-55%) ce qui témoigne que cet élément peut être rapidement relargué en quantité importante dans la colonne d'eau. De plus, l'importance du cadmium dans la fraction mobilisable dans les sites pollués indique que ce métal a une origine anthropique comme il a été démontré ailleurs (Boughriet et al, 2007b). La présence du cadmium dans la fraction échangeable/carbonate est très significative (30%) dans les sites pollués. Par ailleurs, les données minéralogiques (chapitre 2) avaient révélé une composition élevée en calcite des sédiments. La formation de CdCaCO_3 par précipitation ou par incorporation du cadmium dans la calcite en se substituant au calcium comme l'ont montré certains auteurs (Ianni et al, 2000 ; Korfali and Davies, 2004 ; Reeder, 1996) peut expliquer le pourcentage de répartition élevé de

ce métal dans la fraction carbonate. Au niveau du site de Cambérène, le cadmium est plus présent dans la fraction oxydable comparativement aux fractions échangeable/carbonate et réductible. Cela montre que ce métal est lié aux sulfures et aux matières organiques ce qui témoigne d'une origine naturelle ou tout au moins d'une contamination ancienne de ce site en cadmium. Il est donc moins mobilisable avec une fraction lithogénique qui avoisine les 70% dans le site de Cambérène.

Cobalt : Le cobalt adopte une répartition hétérogène dans les différentes fractions au niveau des différents sites. Avec une fraction échangeable/carbonate de l'ordre de 20% à Guet Ndar et Cambérène, elle est de 5% à Hann. Il est décrit dans la littérature que les processus dominants de fixation du cobalt se font sur les carbonates (22%) et sur la matrice minérale (32%) (Krupka et Serne, 2002). La fraction réductible (oxy-hydroxyde de fer et de manganèse) est relativement faible dans les sites pollués et nulle dans le site non pollué. Cependant, dans ce dernier site, la fraction oxydable (organique et sulfure) est nettement plus importante (35%) que dans les autres sites où elle est inférieure à 5%. Le cobalt forme des complexes très stables avec les ligands organiques, notamment les acides humiques et fulviques (Glaus et al, 2000). Le contrôle de sa mobilité dépend non seulement des oxy-hydroxydes métalliques mais également de la présence de ligands organiques (Krupka et Serne, 2002). La fraction résiduelle de Co la plus élevée s'observe à Hann (90%) suivi de Guet Ndar (65%) qui sont les sites les plus pollués. Cette fraction est de 50% à Cambérène. Ce comportement du Co peut être du à l'origine et à la nature des sédiments (teneurs en oxydes de fer et de manganèse, et en matière organique) mais aussi au fait que la mobilité du cobalt reste inchangée que les sédiments soient oxydés ou réduits (Bunker et al, 2000). De plus, cette hétérogénéité comportementale du cobalt pourrait être expliquée par une grande variabilité de la densité des sites de sorption et de la concentration des particules en suspension (Albrecht, 2003). Par ailleurs, la réactivité du Co au cours de la diagenèse des sédiments est bien démontrée (Heggie et Lewis, 1983 ; Heggie et al, 1983) ; il est, cependant, considéré comme un élément peu mobile après enfouissement (Gendron et al, 1986) ce qui explique, dans notre étude, la forte présence du cobalt dans la fraction résiduelle (50-90% selon les sites).

Chrome : Le chrome montre une répartition assez similaire au niveau des trois sites avec une fraction résiduelle variant de 89 à 95% selon les sites. La fraction

échangeable/carbonate est presque la même dans tous les sites ; par contre, la fraction réductible (oxydes de fer et de manganèse) montre une certaine variabilité. Cette dernière est plus importante à Hann (4%) et reste très faible à Guet Ndar et à Cambérène (environ 1%). La différence notée dans cette répartition de la fraction mobilisable, même si elle est relativement faible, pourrait être due aux origines diverses des rejets industriels, urbains et domestiques. Hann présente une teneur en oxyde de fer plus élevée que celle de Guet Ndar et encore plus que celle de Cambérène. Or, le chrome a tendance à être retenu à la surface des solides et il est fortement adsorbé sur les oxyhydroxydes de fer (Leckie et al, 1984 ; Stumm, 1992) ce qui explique cette répartition hétérogène du Cr sur la fraction réductible. L'étude de la biodisponibilité des ETM dans nos sites (chapitre 4) a montré que la fraction biodisponible du Cr est inférieure à 5% au niveau de tous les sites. Ce résultat associé à la faible répartition du Cr dans les fractions carbonate et réductible confirme que cet élément a essentiellement une origine naturelle et qu'il ne peut pas être relargué en proportion considérable dans la colonne d'eau dans des conditions biogéochimiques normales du milieu aquatique (El-Bilali et al, 2002 ; Izquierdo et al, 1997). Le chrome est, par ailleurs, considéré comme un élément réfractaire (Carter et al, 2006). Etant donné sa faible solubilité ($K_s \text{ Cr(OH)}_3 = 6,7 \cdot 10^{-31}$), le Cr est donc peu mobile (Garnier, 2008).

Cuivre : De tous les éléments traces métalliques étudiés, le cuivre est celui qui présente la fraction oxydable (organique et sulfure) la plus importante (5-10%) au niveau des sites contaminés. Cette situation n'est pas observée dans le site non pollué (Cambérène). La large présence du Cu dans la fraction organique dans les sites pollués peut s'expliquer par le fait que cet élément a une grande affinité pour les composés organiques (Luoma et Rainbow, 2008) et qu'il forme avec eux des complexes stables (Lesven et al, 2009). De plus, le traitement des eaux usées rejetées à Cambérène participe à la réduction des matières organiques dissoutes, ce qui n'est pas le cas dans les sites pollués. Or, les matières organiques qui forment des complexes avec le cuivre dans le compartiment sédimentaire sont d'origines urbaines (Pernet-Coudrier et al, 2008). Les fractions carbonate et réductible réunies représentent 30-40% dans les sites pollués alors qu'elles sont moins de 5% dans le site propre. Ces observations font penser que le cuivre est bien piégé dans la fraction résiduelle à Cambérène et qu'il aurait une origine lithogénique alors qu'à Hann et Guet Ndar, le cuivre est très mobilisable et que son origine est anthropique.

Nickel : les fractions échangeables et carbonates du nickel sont respectivement de 28%, 15% et 10% à Guet Ndar, Hann et Cambérène. La fraction réductible (oxyde) est plus importante à Hann (20%) suivi de Guet Ndar (14%) et de Cambérène (3%). Certains auteurs ont montré que, parmi les oxydes métalliques, le nickel est majoritairement associé aux oxydes de fer comme la goethite et en faible proportion aux oxydes de manganèse (Quantin et al, 2002). Ceci est en relation avec les résultats minéralogiques (voir chapitre 2) qui ont permis de mettre en évidence la présence de minéraux non argileux constitués de goethite associée à de la calcite. La fraction oxydable est, quant à elle, similaire au niveau de tous les sites avec un pourcentage de répartition voisin de 2%. Le nickel présente une possibilité de mobilisation importante à Guet Ndar (42%) et Hann (35%) qui sont des sites pollués mais reste piégé dans la fraction résiduelle (85%) au niveau des sédiments de Cambérène. La fraction mobilisable importante du nickel dans les sites pollués témoigne de son origine anthropique et du fait qu'une modification du pH du milieu conduirait à un relargage de cet élément dans la colonne d'eau. Les métaux provenant d'un apport anthropique sont présents sous des formes chimiques assez réactives et, de ce fait, sont liés en quantité plus forte aux deux premières fractions (carbonate et réductible) (Delmas-Gadras, 2000).

Plomb : Dans les sites de Guet Ndar et Hann, le plomb est essentiellement associé à la fraction réductible avec des teneurs variant de 58 à 66%. Cette affinité du plomb à la fraction réductible a été rapportée dans de nombreuses études présentes dans la littérature (Dong et al, 2000 ; Carter et al, 2006 ; Hamzeh, 2012). Ce dernier auteur montre que le plomb est à associé à près de 70% aux oxydes. Lesven et al (2009) ont signalé que c'est l'oxyde de fer qui est la phase préférentielle de fixation du plomb. Alloway (1995a), Yong et al (1992) ont établi que les oxydes sont les principaux éléments qui interviennent dans les réactions d'adsorption spécifiques des métaux et l'ordre d'affinité pour les oxydes est ainsi défini par Mason (1999) : Pb > Cu > Zn. Dans notre travail, au niveau de tous les sites, le plomb a la fraction réductible la plus élevée, suivi du cuivre et du zinc, ce qui est en concordance avec les données de la littérature. La fraction échangeable/carbonate du plomb est de 26% à Guet Ndar et de 9% à Hann. De par sa présence élevée dans la fraction oxyde, une baisse du pH ou du potentiel d'oxydoréduction du milieu entraînerait un relargage en quantité importante de ce métal dans la colonne d'eau. Le pourcentage de plomb associé à la fraction résiduelle est très faible dans ces deux sites (3 - 25%) alors qu'il est de l'ordre de 80% à Cambérène.

Dans ce dernier site, le plomb a une présence très basse dans la fraction réductible (2%). Le comportement du plomb est assez comparable dans les deux sites pollués ; par contre, dans le site non pollué, il présente une répartition très différente.

Zinc : Contrairement au plomb qui est plus présent dans la phase réductible, le zinc est plus réparti dans la fraction échangeable/carbonate au niveau des trois sites. La répartition du zinc dans les différentes fractions est, cependant, variable selon les sites. Si la fraction carbonate est plus importante à Guet Ndar (77%) suivi de Hann (69%) puis de Cambérène (39%), la fraction réductible est quant à elle plus représentative à Hann (25%) suivi de Guet Ndar (14%). La fraction oxydable est très faible dans les sites pollués (2 - 3%) alors qu'elle est relativement élevée à Cambérène (26%). On voit donc une répartition hétérogène du zinc dans les différentes phases mais, dans tous les cas, la fraction mobilisable (carbonate+réductible) représente plus de 90% dans les sédiments de Hann et Guet Ndar et 40% dans les sédiments de Cambérène. Nos observations sont comparables à celles de Hamzeh (2012) qui montre que les deux premières fractions réunies du zinc variaient de 82 à 92% dans les sédiments de la Seine. Une grande mobilité et une bonne biodisponibilité du zinc sont de ce fait prédictibles dans la colonne d'eau. Dans notre étude, le zinc est le métal le plus présent dans la fraction carbonate, il est suivi par le cadmium et le nickel. Cet ordre d'affinité de ces éléments à la fraction carbonate a été décrit dans d'autres travaux dont celui de Tusseau-Vullemain et al (2007). Dans les sédiments de surface, le zinc est également assez lié à la fraction réductible (fraction oxyde). De nombreux auteurs (Boughriet et al, 2007a ; Baruah et al, 1996 ; Ranu et al, 1993) ont déjà observé un pourcentage élevé du zinc dans la fraction oxyde des sédiments de surface ce qui est en phase avec nos résultats (fraction réductible du zinc dans les sites pollués : 14-25%). Le zinc co-précipite avec les oxydes de fer et de manganèse ainsi qu'avec la matière organique (Sposito, 1989) ce qui réduit la solubilité de ce métal mais pour McBride (1989), le zinc est majoritairement adsorbé à la surface des oxydes fraîchement précipités plutôt qu'incorporé dans la matière ce qui fait qu'il n'est pas complètement piégé.

La quantité de métaux qui se trouve dans les fractions sensibles aux modifications des conditions physicochimiques du milieu (variation de pH, de potentiel d'oxydoréduction, de salinité) sont ceux qui sont susceptibles d'être relargués dans la colonne d'eau. Les métaux mobilisables se concentrent dans ces fractions qui correspondent aux phases

carbonate, oxyde et organique des sédiments. En considérant dans cette étude les métaux les plus sensibles aux variations des conditions physicochimiques du milieu, en d'autres termes, les métaux les plus mobiles, on peut établir un classement par ordre décroissant de labilité des éléments dans les trois sites d'étude (figure V.2).

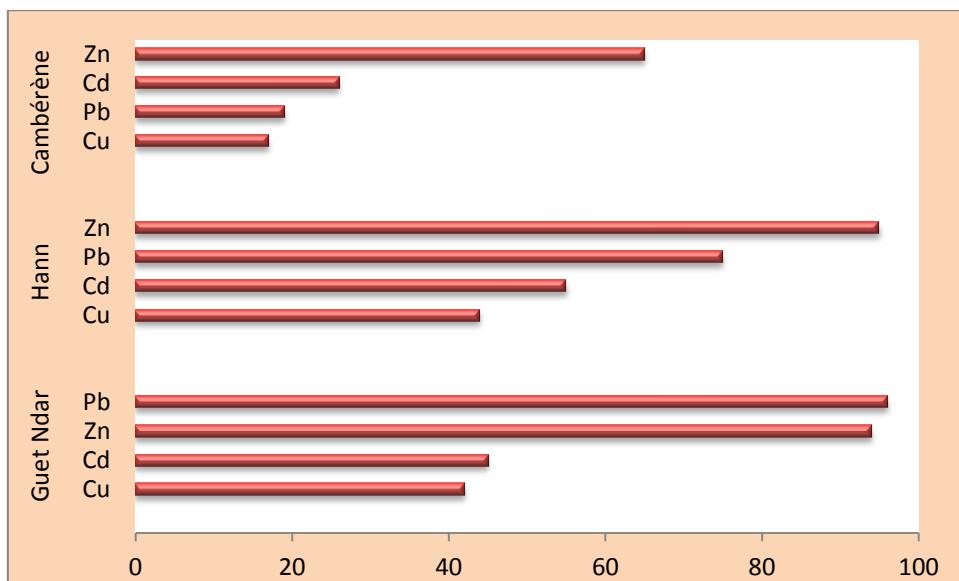


Figure V.2 : Classement par ordre décroissant de la fraction mobilisable des ETM

La figure V.2 montre que le plomb et le zinc sont les éléments les plus mobiles au niveau des sites pollués (> 75%), suivis du cadmium et du cuivre (> 40%). Au niveau de Cambérène (site le moins pollué), seul le zinc présente une fraction mobilisable voisine de 60%. Les autres éléments, à savoir, Cd, Pb, Cu ont une fraction mobilisable inférieure à 30%. Ces observations montrent que les métaux traces sont généralement liés aux fractions résiduelles dans les sédiments propres et qu'ils sont très mobilisables dans le cas des sédiments contaminés. De plus, il convient de noter qu'une contamination historique des sédiments de Cambérène (site le moins pollué) est possible, ce qui fait que les métaux sont dans la fraction résiduelle alors que dans les sites pollués (Hann et Guet Ndar), la contamination des sédiments pourrait être récente vue l'importance de la fraction mobilisable.

Par ailleurs, pour la plupart des ETM, il ressort des résultats qu'ils sont conformes aux distributions géochimiques décrites dans la littérature. Ces résultats montrent une part importante d'éléments traces métalliques dans la fraction résiduelle révélant que les sédiments peuvent constituer une source naturelle de contamination pour les ETM considérés. C'est le cas notamment du cobalt, du chrome et du nickel dans les sites

pollués. Tous les autres éléments à l'exception du zinc ont une teneur de plus de 60% dans la fraction résiduelle dans le site non contaminé.

V.4/ Evaluation des caractéristiques chimiques de l'eau lors d'une remise en suspension des sédiments

V.4.1/ Suivi des paramètres physicochimiques

Les paramètres physicochimiques (pH, potentiel redox, oxygène dissous...) jouent un rôle important dans le comportement des ETM. Un suivi de ces paramètres dans les essais de remobilisation est donc utile pour pouvoir décrire la réactivité du milieu constitué par le mélange eau/sédiment. Etant donné que les expériences de remobilisation ont été effectuées en conditions oxiques, seuls le pH et le potentiel d'oxydoréduction font l'objet d'un suivi cinétique. Néanmoins, la mesure de l'oxygène dissous est effectuée en début et à la fin de chaque expérience. L'évolution du potentiel d'oxydoréduction et du pH en fonction du temps pour les différents essais de remobilisation (différents rapports masse sédiment/volume d'eau : 1 g.L⁻¹, 2,5 g.L⁻¹ et 5 g.L⁻¹) est présentée à la [figure V.3](#).

Le potentiel d'oxydoréduction présente une évolution relativement commune au niveau de tous les sites et dans toutes les expériences. La [figure V.3](#) montre une évolution qui se décompose en deux phases:

- une première phase caractérisée par une chute libre de potentiel redox dans les trente premières minutes suivant la dispersion du matériel sédimentaire.
- une seconde phase traduite par une augmentation progressive de ce potentiel à partir de la première demi-heure de mise dans l'eau des particules sédimentaires.

Cette augmentation du potentiel résulte d'une oxydation du milieu réactionnel qui a permis de retrouver après environ 24 heures des conditions oxydantes proches de celles des eaux utilisées lors des essais de remobilisation. De telles observations sont similaires à celles qui ont été décrites dans la littérature (Hamzeh, 2012 ; Cantwell et Burges, 2004).

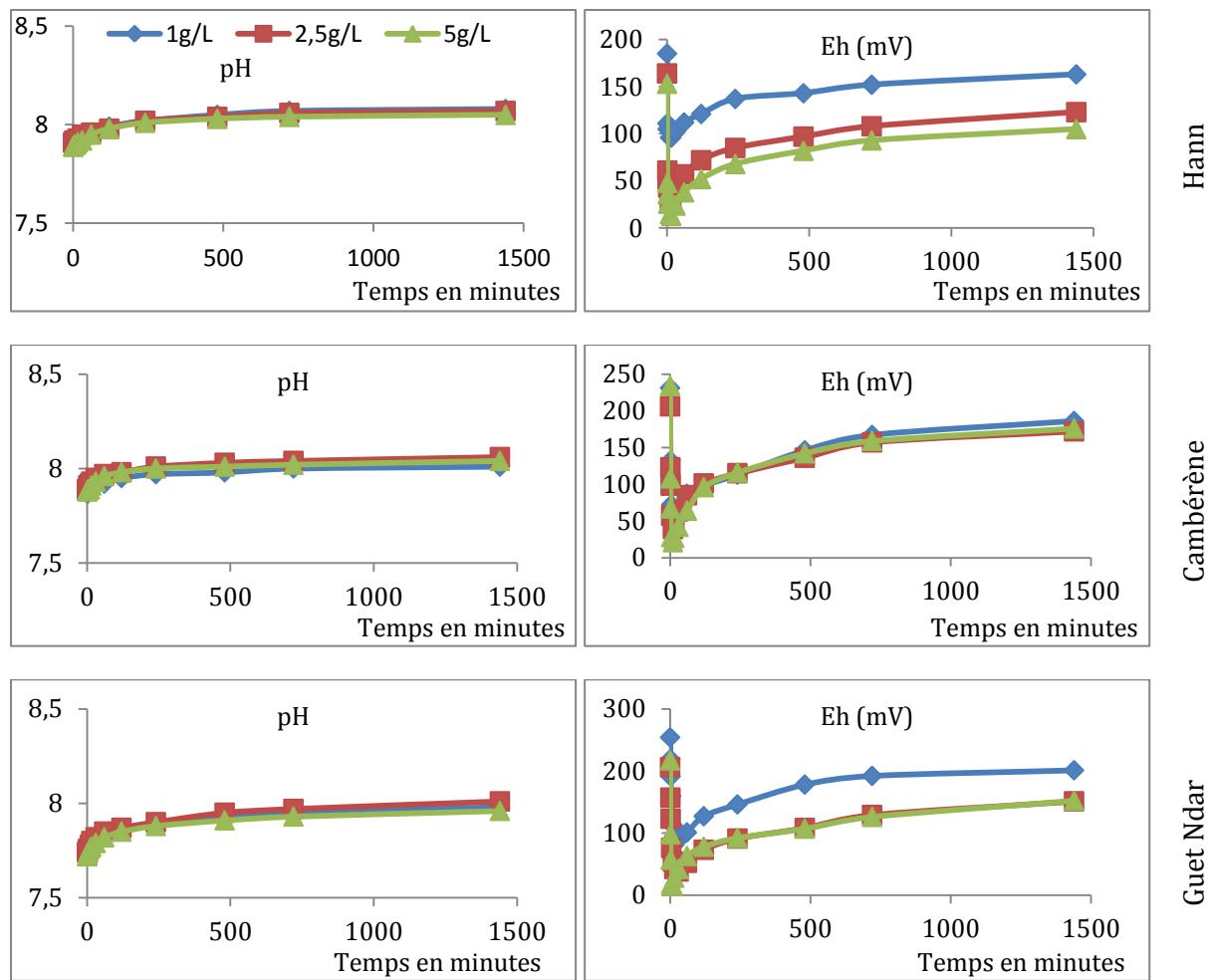


Figure V.3 : Evolution en fonction du temps du pH et du potentiel d'oxydoréduction dans les différents sites pour les trois essais de remobilisation

Les variations du potentiel redox constatées tout particulièrement dans les premières minutes de contact eau-sédiment traduisent la présence d'espèces très réactives au sein de ce système biphasé eau-sédiment. Ces variations sont d'autant plus importantes, surtout dans les premières minutes, que le rapport masse sédiment/volume eau est élevé. Au niveau de tous les sites, il a été constaté que les essais de 1 g.L^{-1} présentent une diminution moins importante du potentiel d'oxydoréduction que celle notée dans les essais de 5 g.L^{-1} . La masse du sédiment joue donc un rôle non négligeable dans l'apport des espèces réactives. Ceci pourrait avoir un impact sur la biodisponibilité des ETM. En effet, lorsque le milieu est dans un état réduit, les ETM sont piégés par les sulfures ce qui les rend moins mobiles.

En dehors du potentiel redox, l'autre paramètre suivi, de par son rôle déterminant dans la mobilité des ETM, est le pH. La figure V.3 montre que, quelque soit le site étudié et le

rapport masse sédiment/volume eau utilisé, l'évolution du pH dans le temps ne présente pas de différences significatives. Une légère augmentation du pH dans les premières minutes (moins de 0,3 unité) est observée dans tous les sites puis l'évolution est stable dans le temps. Cette stabilité résulte du fait que le pH est relativement tamponné par les carbonates des eaux marines de Cambérène utilisées pour les essais de remobilisation. La baisse de pH de l'eau peut induire, par exemple, l'oxydation de la matière organique ou des sulfures, et favoriser la libération de métaux dans la colonne d'eau (Markiewicz-Patkowska et al, 2004; Zoumis et al, 2001; Silva et al, 2013). Du fait que le pH des eaux utilisées est relativement tamponné, il n'a pas été noté de baisse de ce paramètre au cours des expériences. En effet, le milieu réactionnel est plutôt alcalin qu'acide ce qui fait penser que le pH ne va pas augmenter la mobilité des ETM dans les essais de remobilisation.

Notons, par ailleurs, que tous les essais sont réalisés en condition oxique avec des teneurs en oxygène dissous des eaux qui n'ont pas été en deçà de 5,95 mg.L⁻¹ au cours des contrôles effectués au début et à la fin de chaque essai.

Il apparaît au vu des variations rapides des paramètres physicochimiques notées dans les premières minutes des essais qu'une perturbation du milieu (marée haute, crue, dragage) peut induire à l'interface eau sédiment des modifications profondes sur le comportement des ETM. Ces modifications peuvent être un relargage plus ou moins important des ETM suivant les conditions du milieu (Kalnejais et al, 2010 ; Bennedsen et al, 2012).

V.4.2/ Influence du rapport masse sédiment / volume eau sur la mobilité des ETM

L'évolution de la concentration des ETM dans l'eau a été suivie pour différents rapports masse sédiment/volume eau dans les sites pollués de Hann et Guet Ndar. Les résultats des concentrations des métaux traces dans l'eau à quatre temps différents dans le site de Hann sont présentés à la figure V.4.

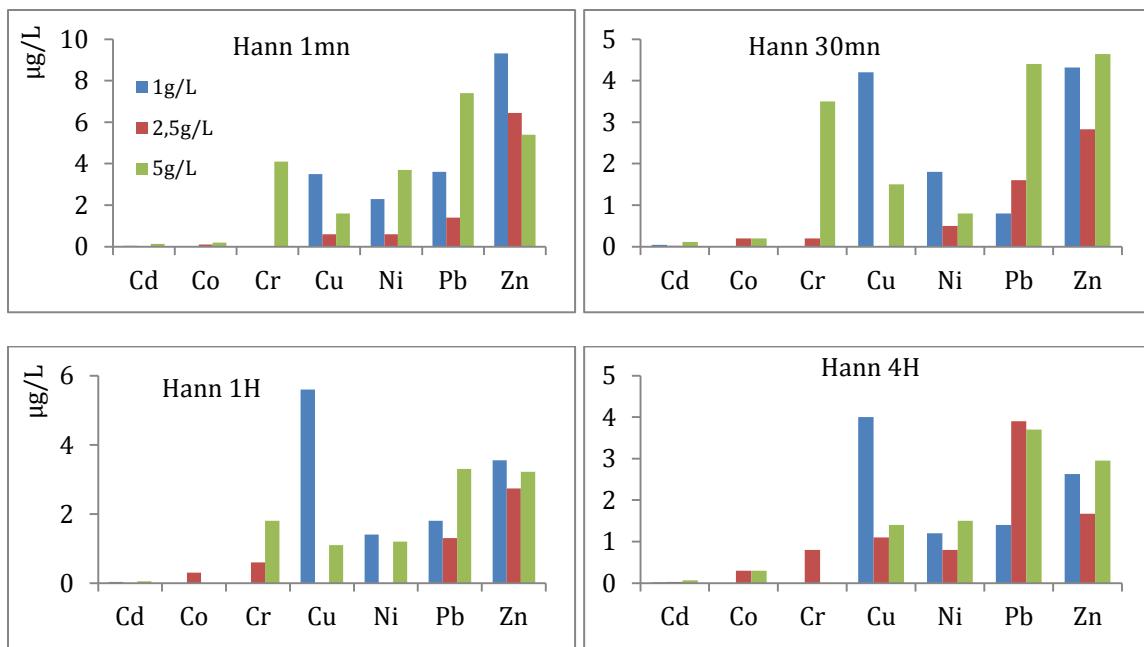


Figure V.4 : Variation de la concentration des ETM dans l'eau dans les trois essais à différents temps dans le site de Hann

La figure V.4 montre que le comportement des ETM dépend du temps, de la masse de sédiment et de l'élément. Pour la même masse de sédiment (1 g.L^{-1}), la concentration du zinc passe de $9 \mu\text{g.L}^{-1}$, une minute après remise en suspension à environ $4 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 1 heure puis à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ au bout de 4 heures. Ce même élément suit une évolution similaire mais dans une moindre mesure pour un rapport S/L de 5 g.L^{-1} en passant de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 1 mn à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ à 4 heures. De même, on observe que la concentration du cuivre dans l'eau, après 1 heure de remise en suspension, passe de $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'essai de 5 g.L^{-1} à $5,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'essai de 1 g.L^{-1} . Ces résultats font penser que la quantité de métaux relarguée dans l'eau est d'autant plus importante que le rapport masse sédiment/volume eau est faible.

Ces observations sont plus nettes pour le site de Guet Ndar (figure V.5). Les résultats obtenus pour ce site révèlent que pour presque tous les éléments et pour les temps supérieurs à 1 minute (30 mn, 1 H, 4 H), la concentration des métaux dans l'eau est plus élevée pour l'essai de 1 g.L^{-1} que les concentrations obtenues pour les autres essais ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$ et 5 g.L^{-1}).

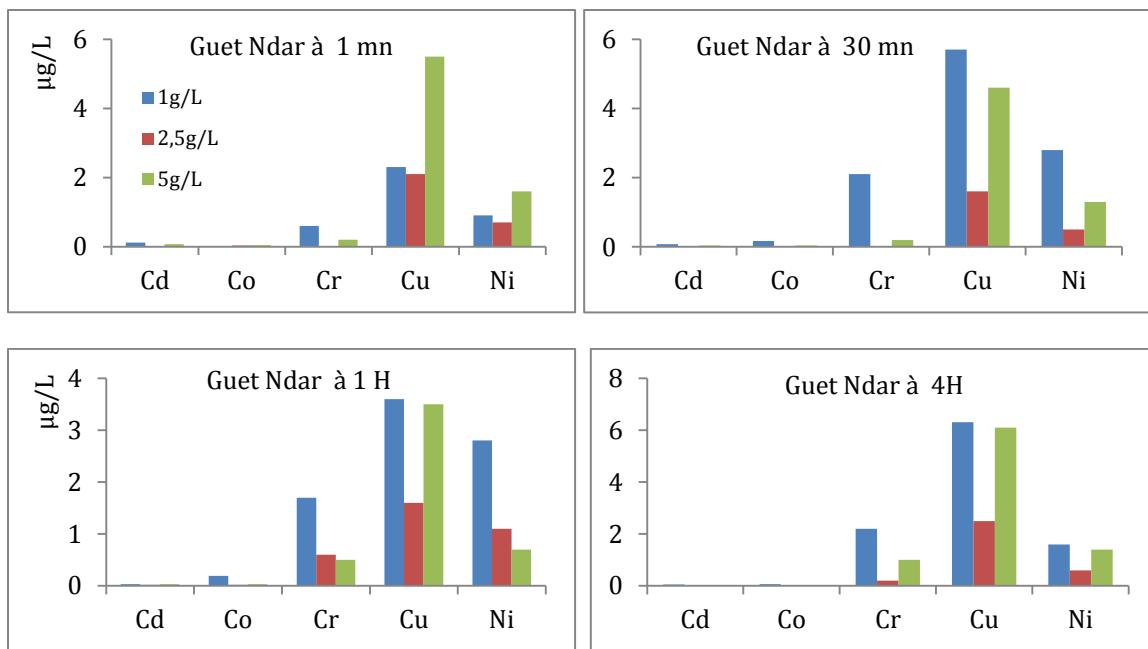


Figure V.5 : Concentration des ETM dans l'eau dans les trois essais à différents temps dans le site de Guet Ndar

Dans les sites pollués, il a été décrit dans la littérature que la masse de particules sédimentaires mise en contact avec l'eau pour une expérience de remobilisation joue un rôle considérable. Selon François (2004), cette masse intervient dans les interactions chimiques entre l'eau et les particules sédimentaires. Une étude de Bordas et Bourg (2000) sur la remobilisation de sédiments contaminés a montré que quand le rapport S/L passe de 50 à 0,1 g.L^{-1} , le pourcentage de métal remobilisé augmente nettement de 55%, 37% et 27% respectivement pour Cu, Cd et Pb. Des résultats similaires sont obtenus par Hamzeh (2012) qui montre que de 0,2 à 5 g.L^{-1} de sédiment, la concentration du Cu dans l'eau passe de 1,5 à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et celle du Ni de 3 à 1,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement. Ces données de la littérature corroborent nos résultats qui montrent que la concentration de certains métaux traces dans l'eau notamment Cu et Ni augmentent quand le rapport S/L diminue.

Par ailleurs, d'autres études imputent plutôt la variabilité de la concentration des métaux traces dans l'eau à leur teneur dans les sédiments. Fernández et al (2014) ont montré que lorsque la teneur en As des sédiments passe de 10 à 15 mg.kg^{-1} , sa mobilité dans l'eau diminue de 4 à 1%.

V.4.3/ Cinétique de relargage des métaux traces dans l'eau

Etant donné que les sites de Guet Ndar et Hann sont très pollués et comme nous venons de voir que la mobilité des métaux traces augmente quand le rapport sédiment/eau diminue, le suivi cinétique des métaux traces dans les trois sites ne va concerner que l'essai de 1 g.L^{-1} .

Afin de pouvoir comparer le comportement des métaux dans les différents sites, le suivi cinétique a été fait en termes de mobilité du métal et non pas en concentration de celui-ci dans l'eau. La mobilité du métal est exprimée comme le rapport entre la quantité de métal extrait du sédiment à un temps donné (lors de la remise en suspension) et la concentration du métal dans le sédiment obtenue après minéralisation totale. Par conséquent, le pourcentage de mobilité d'un métal donné à un temps t est calculé selon l'expression suivante :

$$M = (C_t - C_0) / C_{\text{sed}}$$

C_0 et C_t sont les concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$) respectives d'un métal donné dans l'eau avant et après remise en suspension à un temps donné et C_{sed} est la teneur ($\mu\text{g.g}^{-1}$) du métal considéré dans le sédiment.

La figure V.6 montre l'évolution en fonction du temps du pourcentage de mobilité des métaux traces dans les trois sites étudiés.

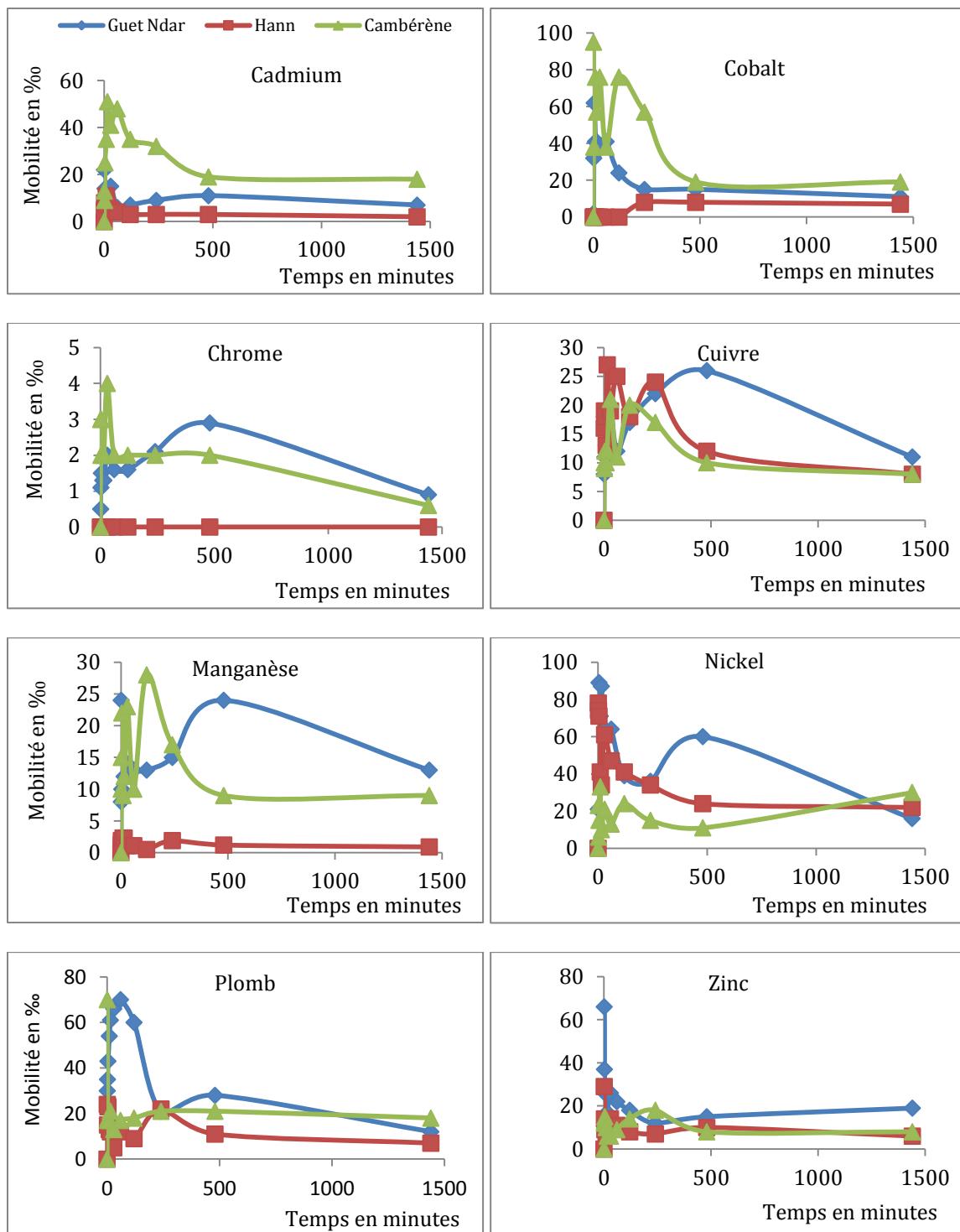
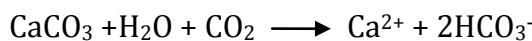


Figure V.6 : Cinétique de la mobilité des métaux traces au niveau de Hann, Cambérène et Guet Ndar pour l'essai de remobilisation de 1 g.L^{-1}

Les résultats des essais de suivi cinétique du relargage des métaux trace dans l'eau montrent que pendant les premières minutes, la désorption des éléments traces est très importante avec des pics qui peuvent atteindre 90% selon l'élément et selon le site. Les essais ont été réalisés en condition oxique, l'oxydation des sulfures par l'oxygène du

milieu entraîne une libération importante des métaux. La baisse considérable du potentiel d'oxydoréduction dans les premières minutes rend le milieu réducteur ce qui favorisera la solubilisation des oxydes métalliques. De plus, l'étude minéralogique des sédiments (voir chapitre 2) a montré une présence de minéraux carbonatés comme la calcite (CaCO_3) dans les particules. La mise en solution des sédiments va entraîner une dissolution de ces calcites donc des carbonates selon la réaction suivante :



Ces trois phénomènes (oxydation des sulfures et dissolution des carbonates et des oxydes) sont à l'origine, selon certains auteurs (Rickard et Morse, 2005 ; Blanchard, 2000), de la libération importante des métaux traces dans l'eau dans les premières minutes.

Même si l'extraction séquentielle a montré que la fraction oxydable (organique) est très faible dans les sites de Hann et Guet Ndar, elle est très importante dans le site de Cambérène. La libération des métaux traces dans l'eau peut également provenir de l'oxydation de la matière organique (Markiewicz-Patkowska et al, 2004; Zoumis et al, 2001; Silva et al, 2013) en particulier dans le site de Cambérène mais également de la dissolution des phases réductibles (oxydes de fer et de manganèse) dans les sites de Nguet Ndar et Hann (Gobeil et al, 1987 ; Blanchard, 2000).

L'augmentation de la mobilité des métaux traces est rapidement suivie de sa baisse pour tous les éléments et tous les sites, toutefois, une augmentation passagère de la mobilité a été noté notamment pour Cu, Mn, Ni et Pb dans tous les sites, Co essentiellement dans le site Cambérène et Cr dans le site de Guet Ndar. Les phénomènes d'adsorption et de précipitation peuvent expliquer la baisse rapide de la mobilité. La cinétique de la désorption est beaucoup plus lente que celle de l'adsorption donc plus le temps de contact dure, plus l'adsorption devient importante (Sparks, 1999 ; Sparks et al, 1999), ce qui réduit la mobilité des métaux traces.

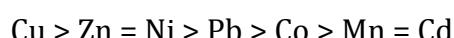
De 1 mn à 8 H de remise en suspension des sédiments, les concentrations du calcium dans l'eau passent de 4,4 à 7,3 mg.L⁻¹, 2,5 à 3,5 mg.L⁻¹ et 0,26 à 0,8 mg.L⁻¹ respectivement pour les sites de Cambérène, Guet Ndar et Hann. Les mêmes observations ont été faites avec le magnésium dont les concentrations dans l'eau passent pour le même intervalle de 0,07 à 0,96 mg.L⁻¹ pour Guet Ndar, 0,34 à 0,35 mg.L⁻¹ pour Hann et 0,16 à 0,89 mg.L⁻¹ pour le site de Cambérène. On voit donc qu'au moment où la mobilité des métaux traces

diminue dans le temps, celle des majeurs augmente. La négativité des coefficients de corrélation de Pearson calculés entre Ca/Pb (-0,05), Ca/Co (-0,46), Ca/Cu (-0,34), Ca/Ni (-0,01), Ca/Zn (-0,08), Mg/Co (-0,41), Mg/Ni (-0,19), Mg/Cr (-0,05) et Mg/Zn (-0,17) confirme l'évolution inversée entre les majeurs et les traces. Il est rapporté dans la littérature que certains éléments comme le Ca entrent en compétition avec les métaux traces sur les sites de résorption dans les sédiments ([Tam et Wong, 1999 ; Zhao et al, 2013](#)). Il semble que la diminution dans le temps de la mobilité des métaux traces soit liée à la désorption plus importante des cations comme le magnésium et le calcium. Ceci par le fait qu'au fur et à mesure que les éléments majeurs libèrent leurs sites de sorption, ceux-ci seraient occupés par les métaux traces ce qui réduit leur mobilité. Des observations similaires ont été rapportées par [Du Laing et al \(2008\)](#) qui ont indiqué que les effets de la salinité sur la mobilité des métaux traces ne se produisent que pour les sédiments de surface.

Il convient de noter que les métaux ne se comportent pas tous de la même manière. L'étude de la cinétique de la mobilité des métaux montre que dans les premières minutes deux groupes sont à distinguer selon que le sédiment est pollué ou non :

- Les métaux traces (Cd, Co, Mn) dont la mobilité est plus importante dans le site le moins pollué (Cambérène) que dans les sites pollués. Des observations similaires ont été faites par [Fernández et al \(2014\)](#) qui montrent que les sédiments les moins contaminés libèrent dans l'eau plus de métaux.
- Les métaux traces comme Cu, Ni, et dans une moindre mesure Pb et Zn qui sont libérés par les sédiments des sites pollués (Guet Ndar et Hann) en quantité plus importante que celle libérée par les sédiments du site de Cambérène.

Par ailleurs, le site de Cambérène présente une forte teneur en carbone organique sédimentaire ($7,21 \text{ mg.g}^{-1}$) comparativement aux autres sites où la teneur en carbone organique est beaucoup moins importante. Selon [Audry \(2003\)](#), les constantes de stabilité des complexes organométalliques pour les cations divalents suivent l'ordre ci-dessous :



Dès lors, on comprend que dans le site de Cambérène, les métaux comme Cu, Ni, Pb et Zn seraient fortement complexés par de la matière organique. Ils sont donc moins mobiles

que les autres métaux (Co, Mn, Ni) faiblement liés aux composés organiques ce qui fait qu'ils sont plus mobiles.

Au vu de la complexité de tous les phénomènes (adsorption, compétition) et de tous les paramètres (caractéristiques des sédiments) qui peuvent intervenir dans les essais de remobilisation au laboratoire, il serait important de comparer ces résultats avec les données de terrain.

V.4.4/ Mobilité des métaux traces dans l'eau en temps de marée haute

Pour les prélèvements effectués directement sur le terrain, l'étude de suivi cinétique n'a pas été réalisée. Seuls des prélèvements de la colonne d'eau après cinq minutes du début de la marée montante ont fait l'objet de l'étude. Malgré une mobilité importante des métaux traces dans le site de Cambérène, les concentrations de la colonne d'eau de ce site restent très faibles comparées aux deux sites pollués. Seules les concentrations en métaux traces de la colonne d'eau et des essais de remobilisation pour 1 g.L⁻¹ et 5 g.L⁻¹ après cinq minutes de remise en suspension pour les sites de Guet Ndar et Hann sont représentées dans la figure V.7.

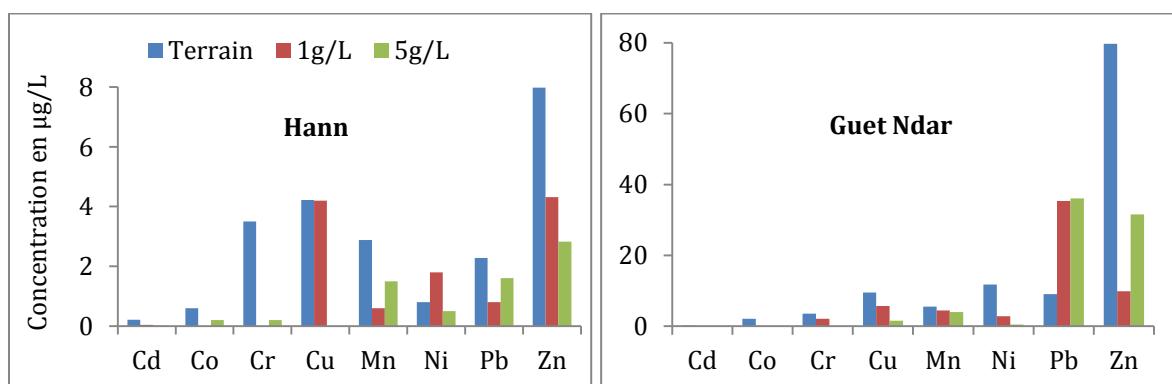


Figure V.7 : Comparaison entre les concentrations de terrain et de laboratoire dans les sites de Hann et Guet Ndar après cinq minutes de marée et de remise en suspension

Les concentrations des métaux traces déterminées dans les eaux de Hann et de Guet Ndar sont de manière générale plus élevées que celles obtenues dans les essais de remobilisation pour la plupart des éléments. Les métaux comme Cd, Co, Cr, Mn et Zn ont des concentrations plus importantes dans le terrain que dans les essais, le Zn constitue l'élément le plus libéré dans les eaux en marée montante. Cependant, pour certains éléments comme Pb et Ni, le relargage varie selon les sites. A titre d'exemple, la concentration du Pb dans les essais de remobilisation est plus importante que celle

trouvée dans les eaux de Guet Ndar contrairement à Hann où ce sont les essais de remobilisation qui libèrent moins que sur le terrain. Dans le site de Hann, la concentration dans l'eau du Ni pour l'essai de 1 g.L^{-1} est plus élevée que celle mesurée sur le terrain alors qu'à Guet Ndar, c'est l'inverse qui est noté. Le manganèse, par contre, montre des concentrations similaires entre les essais de laboratoire et le terrain à Guet Ndar. Les mêmes similarités sont observées pour le cuivre entre la concentration de l'essai de 1 g.L^{-1} et celle de la colonne d'eau de Hann.

Les différences observées dans les résultats obtenus entre les mesures de terrain et les mesures de laboratoire confirment que divers paramètres influent sur le processus d'extraction / rétention de métaux stockés dans les sédiments. Ayant à l'esprit que le cycle de marée change deux fois par jour, il est aisément de comprendre la complexité du processus de transfert de métal entre les sédiments et la colonne d'eau. Toutefois, les essais de remobilisation permettent d'avoir une idée sur la capacité des sédiments à pouvoir relarguer les métaux traces lors d'une modification rapide des conditions physicochimiques du milieu.

V.4.5/ Relation entre mobilité et biodisponibilité des métaux traces

L'étude des processus régissant la présence de métaux dans les sédiments et l'eau est d'une importance capitale pour la compréhension de la mobilité, de la réactivité et par conséquent, la biodisponibilité des éléments traces métalliques toxiques (Du Laing et al, 2009b). La mobilité et la biodisponibilité des ETM sont en grande partie liées à leur spéciation (Du Laing et al, 2009b) c'est-à-dire les différentes phases sous lesquelles l'élément est présent dans le compartiment sédimentaire (Uré et Davidson, 2002). Bien que les ions métalliques libres soient les formes les plus mobiles et biodisponibles (Prokop et al, 2003), les métaux sous formes moléculaires peuvent également être remobilisés. Il est alors important de voir les relations qui existent entre la fraction réactive donc biodisponible des métaux traces et la capacité de remobilisation des sédiments en cas d'une remise en suspension (figure V.8).

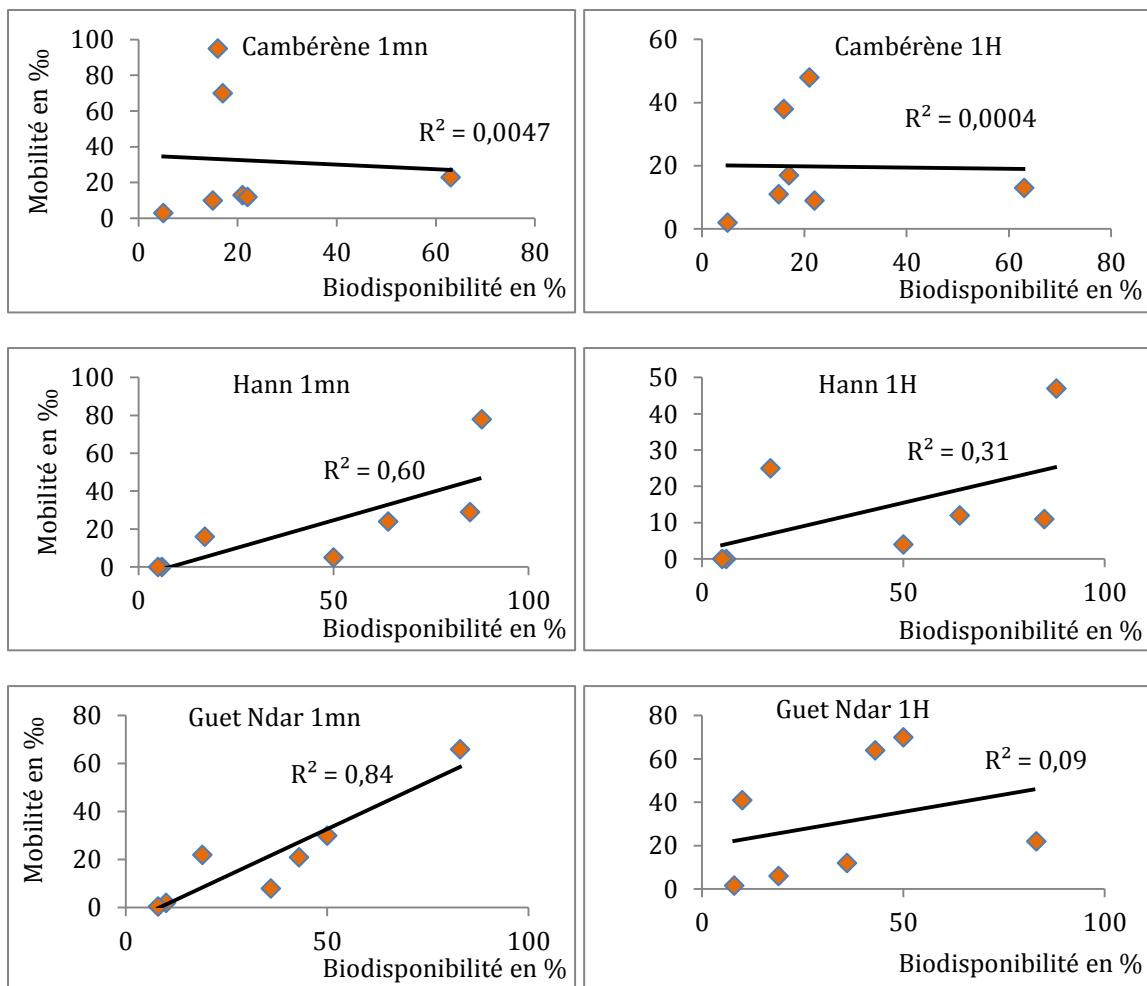


Figure V.8 : Variation de la mobilité en fonction de la biodisponibilité des métaux traces en différents temps dans les trois sites étudiés

Les relations entre la mobilité et la biodisponibilité des métaux traces ont été mises en évidence par les coefficients de régression déterminés entre ces deux paramètres (figure V.8). Le site de Cambérène qui est le moins pollué montre des coefficients de régression très faibles (0,0047 à 1 mn et 0,0004 à 1 heure de remise en suspension). Cela montre que dans les sites « propres », la remobilisation des métaux traces n'est pas totalement liée à leur biodisponibilité. Fernández et al (2014) ont montré que les sédiments les moins contaminés relarguent davantage. Dans les sites de Hann et de Guet Ndar qui sont plus pollués par les métaux traces, d'assez bons coefficients de régression sont notés à la première minute de remise en suspension des sédiments avec un coefficient de régression de 0,84 à Guet Ndar et 0,60 à Hann ; ces coefficients passent respectivement à 0,09 et 0,31 après 1 heure de remise en suspension. Ces observations font penser que la biodisponibilité des métaux traces dans les sédiments contaminés n'influence la

mobilité qu'au début de la remise en suspension. Il convient alors de retenir qu'en début de marée ou de crue, les métaux traces biodisponibles dans les sites pollués sont fortement relargués et que le risque pour les organismes aquatiques augmente. Néanmoins, ces phénomènes ne durent pas longtemps et en moins d'une heure, les métaux biodisponibles sont ré-adsorbés par les particules sédimentaires.

La biodisponibilité joue un rôle important sur la mobilité des métaux traces dans nos sites contaminés. Selon [Huerta-Diaz et al \(1998\)](#), la fraction réactive c'est-à-dire la fraction biodisponible des ETM du sédiment correspond à la somme des concentrations des ETM sur les deux premières phases porteuses suivant le protocole d'extraction de [Tessier et al \(1979\)](#). Dès lors, il serait intéressant de savoir, dans cette fraction biodisponible, quelle est la phase porteuse des ETM qui intervient le plus dans le relargage.

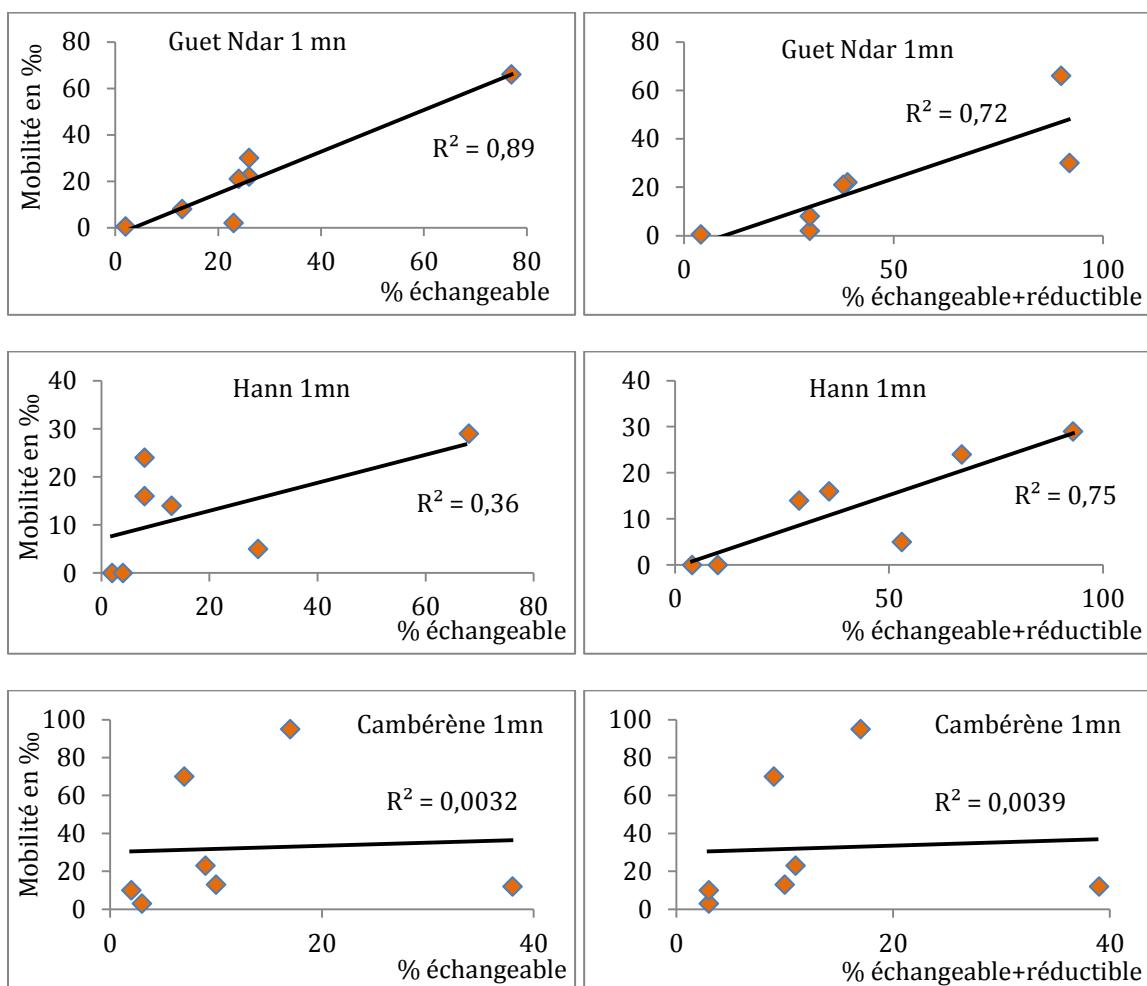


Figure V.9 : Relation entre mobilité et fractions mobilisables des métaux traces

La figure V.9 met en évidence les relations qui peuvent exister entre la mobilité et la phase carbonate d'une part et d'autre part, la mobilité et les phases carbonate et réductible réunies. Dans le site de Guet Ndar, les coefficients de régression obtenus entre la mobilité et la première fraction et les deux premières fractions réunies sont respectivement 0,89 et 0,72. On note que c'est surtout la fraction échangeable qui intervient dans la remobilisation des métaux traces dans l'eau. Cela montre que dans ce site, une petite modification du pH peut entraîner une libération importante de métaux dans la colonne d'eau. La baisse du pH augmente la solubilité des phases tels que les sulfures et les carbonates; celle-ci conduit à un relargage de métaux sous forme hydratée et par la suite une augmentation de leur mobilité (Burgess et Scott, 1992 ; Quantin, 2001).

Pour le site de Hann, le coefficient de régression (0,75) relatif aux deux premières fractions est plus élevé que celui obtenu pour la fraction échangeable uniquement (0,36). Cela montre que le relargage des métaux dans ce site serait plutôt sensible aux variations des conditions du potentiel d'oxydoréduction. Les métaux seraient donc plutôt relargués de la fraction réductible. Une baisse du potentiel redox rend les phases porteuses oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse solubles et par suite les ETM associés (Davranche et Bollinger, 2001). Contrairement aux deux sites précédents, le coefficient de régression pour le site de Cambérène est presque nul, ce qui montre l'influence faible des deux premières fractions porteuses des métaux traces sur la mobilité. Comme vu précédemment (figure V.8), la biodisponibilité n'intervenait pas de manière significative dans la mobilité des métaux traces dans ce site.

V.5/ Conclusion

La mobilité des métaux traces à l'interface eau/sédiment obéit à un processus complexe. Diverses techniques ont été mises en œuvre pour étudier cette mobilité. Le fractionnement des sédiments a montré que les métaux se répartissent différemment selon que le site est pollué ou non. S'ils sont plus présents dans les fractions carbonate et réductible dans les sites contaminés, c'est plutôt les fractions oxydable et résiduelle qui dominent dans les sites « propres ». En effet, la mobilité des métaux traces est étroitement liée à leurs formes particulièrement dans les sites contaminés. Il convient cependant de noter que cette mobilité des métaux traces est réduite quand la masse de sédiment utilisée pour la remise en suspension augmente. Par ailleurs, les quantités de

métaux relarguées dans le milieu naturel sont en général plus élevées que celles obtenues en laboratoire. Les processus de relargage des métaux sont très rapides et les concentrations maximales de métaux dans l'eau sont notées dans les premières minutes puis elles diminuent progressivement. Les essais de remobilisation permettent d'avoir une idée sur la capacité des sédiments à pouvoir relarguer les métaux traces lors d'une modification des conditions physicochimiques du milieu.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La côte de Dakar et l'estuaire de Saint Louis sont qualifiés de microtidal et sont soumis aux actions de la marée semi-diurne avec un marnage qui oscille entre 0,5 m (période de mortes eaux) et 1,6 m (période de vives eaux). Les courants de marée assurent, par l'intermédiaire des chenaux, la dynamique de l'eau et des sédiments dans l'ensemble du système estuarino-côtier. Ces zones sont caractérisées par une longue saison sèche (9 mois) qui comprend une période fraîche et une période chaude et une saison humide et chaude qui ne dure que trois mois (juillet à septembre). Les maxima de précipitations sont enregistrés au mois d'août et sont toujours inférieurs à 500 mm.an^{-1} depuis le début de la sécheresse en 1968. En période d'étiage (mai), le débit minimum du fleuve est de $9 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ et le maximum (septembre) de $3320 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ en période de crue avec un module moyen annuel de $676 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$.

Nos zones d'étude sont marquées par un développement rapide d'un point de vue urbanistique et industriel ayant pour conséquence l'utilisation du milieu aquatique comme un dépotoir pour toute la masse de déchets générée par les activités humaines. L'urbanisation importante du littoral associée à un accroissement exponentiel de la population ainsi que la concentration des industries dans ces zones vont entraîner des conséquences sur l'environnement. Sans réseau d'assainissement développé et en l'absence d'une réglementation environnementale contraignante, les industries ont déversé directement leurs rejets sans aucun traitement préalable. A cela, s'ajoute le réseau d'évacuation des eaux usées totalement orienté vers la mer. Cette situation pourrait être à l'origine d'effets néfastes sur l'écosystème aquatique et sur la santé des populations.

En effet, si l'hypothèse d'une contamination du littoral de Dakar s'avère confirmée, il conviendrait d'établir son état actuel d'une part, et de s'interroger dès à présent sur ses impacts réels ou potentiels sur la flore et la faune marine, et sur l'homme. Dans tous les cas, il serait souhaitable que soit établie une référence de l'état de la pollution du littoral de Dakar autant du point de vue physico-chimique que du point de vue biologique.

C'est dans cette optique que ce travail s'est proposé d'évaluer la qualité de ces milieux côtiers et estuariens. Ainsi nous avons choisi dans cette thèse de travailler sur deux matrices différentes mais complémentaires : la colonne d'eau et le sédiment. L'étude de

la qualité d'un milieu aquatique ne peut se faire sans tenir compte de la phase solide et, en particulier, les sédiments de surface qui jouent un rôle déterminant dans l'équilibre des phases dissoutes et particulières à l'interface.

En ce qui concerne la colonne d'eau, il a été mis en évidence une contamination plus importante de l'estuaire pour Co, Cr, Ni, Pb et Zn alors que Cu et Cd constituent les polluants majeurs dans la côte de Dakar. Par ailleurs, la pollution de nos zones d'étude est plus importante que celle observée dans les côtes du Congo, du Maroc ou de la Méditerranée. Les résultats ont montré que les ETM ont tendance à s'accumuler sur les matières en suspension. Le chrome est l'élément le plus lié aux particules alors que le zinc reste l'élément le plus dissous. Cette répartition des éléments entre la phase dissoute et la phase particulaire est variable selon les saisons car il a été constaté que la fraction particulaire augmente en saison sèche. Les coefficients de distribution calculés montrent que Cr, Co, Pb et Cu sont préférentiellement fixés par les matières en suspension alors que Cd, Ni et Zn sont plus présents dans la phase dissoute. Dans cette phase, les métaux peuvent être labiles donc biodisponibles ou complexés par la matière organique ou les anions. C'est ainsi que la spéciation effectuée dans la phase dissoute a permis de révéler que Zn, Cd, Co, Pb sont très associés aux composés organiques. De manière générale, les résultats ont montré que la fraction organique est très variable et dépend du type de colonne d'eau (plus élevée dans la côte que dans l'estuaire) et de la saison (plus élevée en saison humide qu'en saison sèche). De plus, la fraction labile est contrôlée par les chlorures dans la côte et le carbone organique dans l'estuaire.

S'agissant de la colonne sédimentaire, leur niveau de contamination ainsi que la biodisponibilité et la toxicité des ETM ont été évalués par la détermination de divers indices. Selon les indices de géoaccumulation et les facteurs d'enrichissement calculés, nos résultats ont montré que les sites étudiés sont fortement pollués en Pb et Cd, modérément pollués en Cu et Cr et faiblement pollués en ce qui concerne les autres éléments. Les indices de pollution sédimentaire ont permis de classer les sites par ordre décroissant de pollution : sites 4 > Site 3 > 1 site > Site 2 dans la côte et, site 5 > Site 7 > Site 6 > Site 8 dans l'estuaire. Cette classification est en accord avec les sources potentielles de pollution identifiées dans les différents sites. Par ailleurs, il a été mis en évidence que la pollution sédimentaire est fortement liée à la charge de pollution c'est-à-dire aux rejets résultant des activités humaines et industrielles. Pour la biodisponibilité

et la toxicité potentielle des sédiments, certains éléments comme Cd, Ni, Pb et Zn sont très biodisponibles variant de 21 à 88% selon les saisons, par contre d'autres (Co, Cr) sont moins biodisponibles (< 20%). Les indices de toxicité déterminés sont supérieurs à 1 dans les sites 1, 3, 6 et 7 au moins en saison humide suggérant des effets potentiels sur les organismes vivant dans la proximité des sédiments. La variabilité saisonnière de la toxicité des sédiments résulterait de la variation de la fraction biodisponible car les teneurs en sulfures des sédiments ne montrent pas de différences significatives entre les saisons. Les résultats sur la toxicité des sédiments ont permis de révéler que la saison des pluies constitue la meilleure période pour des campagnes de monitoring. D'un point de vue écotoxicologique, les teneurs en Cd, Cr, Cu, Ni et Pb sont supérieures à la concentration seuil à partir de laquelle des effets biologiques sont prévisibles. Ces valeurs seuils sont des lignes directrices sur la qualité des sédiments relatives aux effets biologiques nocifs qui peuvent constituer un risque pour la santé des populations.

La mobilité des métaux traces à l'interface eau/sédiment a été également étudiée dans ce travail. Diverses techniques ont été mises en œuvre pour étudier cette mobilité. Les résultats de fractionnement ont montré que les métaux se répartissent dans le sédiment différemment selon que le site est pollué ou non. S'ils sont plus présents dans les fractions carbonate et réductible dans les sites contaminés, c'est plutôt les fractions oxydable et résiduelle qui dominent dans le site « propre ». En effet, la mobilité des métaux traces est étroitement liée à leurs formes particulièrement dans les sites contaminés. Une bonne corrélation a été notée entre la mobilité et la biodisponibilité d'une part et la mobilité et la fraction échangeable et carbonate d'autre part. Toutefois, dans le site « propre », aucune corrélation n'a été observée. Il convient cependant de noter que cette mobilité des métaux traces est réduite quand la masse de sédiment utilisée pour la remise en suspension augmente. Par ailleurs, les quantités de métaux relarguées dans le milieu naturel sont en général plus élevées que celles obtenues en laboratoire. Les processus de relargage des métaux sont très rapides et les concentrations maximales de métaux dans l'eau sont notées dans les premières minutes puis elles diminuent progressivement. Les essais de remobilisation permettent donc d'avoir une idée sur la capacité des sédiments à pouvoir relarguer les métaux traces lors d'une modification des conditions physicochimiques du milieu. Si l'objectif d'évaluation du niveau de contamination du milieu aquatique et ses potentiels effets a pu être réalisé, ce travail ouvre plusieurs pistes et perspectives d'étude :

- Inclure d'autres éléments métalliques toxiques particulièrement le mercure puisque c'est un métal qui peut s'accumuler sur les organismes aquatiques et entraîner des effets néfastes sur la santé des populations qui consomment les fruits de mer

- Élargir l'étude à d'autres matrices notamment les produits halieutiques (poissons, fruits de mer....) afin de mieux éclairer les échanges entre les différents compartiments du milieu aquatique en ciblant les sites les plus pollués.

- Mener des études complémentaires pour l'évaluation de la toxicité des sédiments notamment la réalisation du test Microtox pour pouvoir confirmer les données chimiques.

- Faire un suivi cinétique de la remobilisation des métaux traces en marée montante sur une période plus longue et en faisant recours à des méthodes électrochimiques afin de mieux cerner le comportement des métaux.

- Compléter les expériences de remobilisation par des études sur l'adsorption des métaux traces par les sédiments ce qui pourra permettre de comprendre le comportement des métaux particulièrement lors des rejets dans la colonne d'eau.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abbasse G (2003). Mise au point de méthodologies analytiques pour l'étude de la spéciation de métaux traces dans les milieux aquatiques naturels : applications aux eaux de mer et interstitielles. Chimie, USTL Lille.
- Abbasse G, Ouddane B, Fischer JC (2002). Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 17: 1354-1358.
- Achterberg EP et Braungardt C (1999). Voltammetry for the determination of trace metal speciation and in-situ measurements of trace metal distributions in marine waters. *Analytica Chimica Acta*; 400:381-397
- AFNOR (1990). Détermination des matières en suspension: Norme AFNOR NFT 90-105. In Eaux Méthodes d'Essais (ed. AFNOR), pp. 266-270.
- Albrecht A (2003). Validating riverine transport and speciation models using nuclear reactor derived radio cobalt. *J. Environ Radiactiv*, 66(3): 295-307.
- Allen HE, Fu G, Den B (1993). Analysis of acid volatile sulfide (AVS) and simultaneous extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environ Toxicol Chem*; 12:1441-1453.
- Alloway BJ (1995a). Heavy metals in soils. Edition Blackie Academic and Professional, 368p.
- Alloway BJ (1995b). The mobilization of trace elements in soils. In Prost R. (ed) Contaminated Soils. Proceedings of the third international conference on the biogeochemistry of trace elements. Paris: INRA, p. 133-146.
- Alloway BJ et Ayres DC (1997). Inorganic pollutants- heavy metals (chapter 5). Chemical principles of environmental pollution. Academic and Professional Publishing, London, 190.
- Altindag Ahmet, Sibel Yigit (2005). Assessment of heavy metal concentrations in the food web of lake Beysehir, Turkey. *Chemosphere*, 60: 552-556.
- Amiard-Triquet C et Rainbow PS (Ed) (2009). Environmental assessment of estuarine ecosystem: a case study CRC-Press taylor et francis group, Boca Raton 355p.
- Anderson BS, Hunt JW, Phillips BM, Tudor S, Fairey R, Newman J, Puckett HM, Stephenson M, Long ER et Tjeerdema RS (1978). Comparison of marine sediment toxicity test protocols for the amphipod *Rhepoxynius* and the polychaete worm *nereis* (*Neanthes*) *Arenaceodentata*. *Environ Toxicol Chem*; 17(5):859-866.
- ANDS (2014). Rapport provisoire de Recensement général de la population et de l'habitat, de l'agriculture et de l'élevage du Sénégal. Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie, Dakar, Sénégal, 36p
- Ankley GT, Di Toro MD, Hansen DJ, Berry WJ (1996). Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ Toxicol Chem* 15:2056-2066.
- APHA (1995). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th ed. American Public Health Association, Washington, D.C., New York, 46 pp.
- Assouan C, Aït-Aïssa S, Palluel O et Porcher JM (2007). Biomarqueurs précoce d'écotoxicité. Rapport final BCRD, Ministère de l'environnement et du développement durable, INERIS, Paris p. 51.

- Audry S (2003). Bilan géochimique du transport des éléments métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde, Université de Bordeaux I, 415 pp.
- Avoine J (1981). L'estuaire de la Seine : sédiment et dynamique sédimentaire. Thèse Université de Caen, France, 236p.
- Ayrault S, Bonté P, Roy-Barman M, Le Cloarec MF, Lefèvre I, Priadi C, Eurin J, Tamtam F, Dinh T, Lorgeoux C, Jung J, Tassin B, Moilleron R, Le Bot B, Gopel C (2008). Archives sédimentaires, empreinte chimique historique du développement du bassin. Rapport d'activité du programme PIRENSEine, 19.
- Bâ (Diara) M (1992). Les eaux estuariennes du fleuve Sénégal: impact des barrages de Diama et de Manantali. In : Rapport technique CRDI, Eaux estuariennes/Sénégal, Dakar, n° 89, 0074, 59 p.
- Bâ (Diara) M (1992). Les eaux estuariennes du fleuve Sénégal: impact des barrages de Diama et de Manantali. In : Rapport technique CRDI, Eaux estuariennes/Sénégal, Dakar, n° 89, 0074, 59p.
- Baize D (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols: France. Editions Quae.
- Balistrieri L et Murray JW (1984). Marine scavenging Trace metal adsorption by interfacial sediment from Manop site H. Geochimica and Cosmochimica Acta; 48: 921-929.
- Baruah NK, Kotoky P, Bhattacharyya KG, Borah GC (1996). Metal speciation in Jhanji river sediments. The Science of the Total Environment, 193: 1-12.
- Barusseau JP (1980). Essai d'évaluation des transports littoraux sableux sous l'action des houles entre Saint-Louis et Joal (Sénégal), Bulletin de liaison de l'Association Sénégalaise pour l'Etude du Quaternaire en Afrique, Dakar, pp. 31-39.
- Bellair P et Pomerol C (1977). Eléments de géologie. Armand Colin, Paris, 528p.
- Bellion Y (1987). Histoire géodynamique post-paléozoïque de l'Afrique de l'Ouest d'après l'étude de quelques bassins sédimentaires (Sénégal, Taoudenit, Iullemmeden, Tchad). Thèse d'Etat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 302 p.
- Bellion Y, Hébrard L, Robineau B (1984). Sismicité historique de l'Afrique de l'Ouest, essai d'inventaire, Remarques et commentaires. Bull. Ass. Sénégal. Et. Quatern. Afr, 73: 57-71.
- Benedetti MF, Mounier S, Filizola N, Benaim J, Seyler P (2003). Carbon and metal concentrations, size distributions and fluxes in major rivers of the Amazon basin. Hydrological Processes; 17: 1363-1377.
- Bentley KW, Stockwell DR et Britt KA (1985). Transient proteinuria and aminoaciduria in rodents following uranium intoxication. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology; 34 (3): 407-416.
- Berner RA (1984). Early Diagenesis: A Theoretical Approach. Princeton Univ. Press, Princeton, NJ. (cited by Ogrinc et al, 2007).
- Berthelin J, Munier-Lamy C et Leyval C (1995). Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. Environmental impact of soil component interactions. London, Lewis Publishers II.

- Berthelin J (1988). Microbial weathering processes in natural environments. Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles. Lerman A et Meybeck M London, Kluwer Academic Press: 33-59.
- Besser JM, Dwyer J et Ingersoll C (1997). Development and application of methods for assessing the bioavailability of contaminants associated with sediments: I. bioaccumulation and toxicity identification procedures. U.S. Geological Survey, Expanding sediment research capabilities in today's USGS. Reston, VA and Harpers Ferry, WV, USA, 4-7 février 1997; p4.
- Billon G (2001). Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie. Thèse de Doctorat, Université Lille 1, Lille, France, 230 p.
- Billon G, Ouddane B and Boughriet A (2001). Chemical speciation of sulfur compounds in surface sediments from three bays (Fresnaye, Seine and Authie) in northern France and identification of some factors controlling their generation. *Talanta*; 53: 971-981.
- Billon G, Ouddane B, Gengembre L et Boughriet A (2002). Depth Variability and some Geochemical Characteristics of Fe, Mn, Ca, Mg, Sr, S, P, Cd and Zn in Anoxic Sediments from Authie Bay (Northern France). *Estuar Coast Shelf Sci*; 55: 167-181.
- Bird GA et Evenden WG (1996). Transfer of 60Co, 65Zn, 95Tc, 134Cs and 238U from water to organic sediment. *Water, Air and Soil Pollution*; 86 (1-4): 251-261.
- Blanchard C (2000). Caractérisation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 241 pp.
- Boening DW (1999). An evaluation of bivalves as biomonitor of heavy metals pollution in marine waters. *Environmental monitoring and assessment* ; 55: 459-470.
- Bonnedsen LR, Krischker A, JA,rgensen TH, SA,gaard EG (2012). Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton's reagent using different chelating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 199-200: 128-134
- Bonnet C (2000). Développement de bioessais sur sédiments et applications à l'étude, en laboratoire, de la toxicité de sédiments dulçaquicoles contaminés. Thèse Université de Metz ; France, 309 p.
- Bordas F, Bourg A (2000). Effect of soil/liquid ratio on the remobilization of Cu, Pb, Cd and Zn from polluted river sediment. *Water, Air and Soil Pollution*, 128: 391-400
- Boughriet A, Billon G, Proix N, Leermakers M, Fischer JC, Ouddane, B. (2007a). Fractionation of anthropogenic lead and zinc in Deûle river sediments. *Environmental Chemistry*, 4: 114-122.
- Boughriet A, Proix N, Billon G, Recourt P, Ouddane B (2007b). Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical distribution. *Water, Air, and Soil Pollution*, 180: 83-95.
- Boulegue J, Lord CJ and Church TM (1982). Sulfur speciation and associated trace metals (Fe, Cu) in the porewaters of Great marsh, Delaware. *Geochimica and Cosmochimica Acta*; 46: 453-464.
- Boust D (1999). Fer et Manganèse, réactivités et recyclages. Programme scientifiques Seine-Aval. Editions Ifremer, 39 p.

- Bowles KC, Apte SC, Batley GE, Hales LT, Rogers NJ (2006). A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Analytica Chimica Acta*; 558: 237-245.
- Branica G, Lovric M (1997). Pseudopolarography of totally irreversible redox reactions. *Electrochimica Acta*; 42: 1247-1251.
- Bresler V, Mokady O, Fishelson I, Feldstein T et Abelson A (2003). Marine molluscs in environmental monitoring:nexperimental exposure to selected pollutants. *Helgoland Marine Research*; 57: 206-211.
- Buccolieri A, Buccolieri G, Cardelluccio N, Dell'atti A, Di Leo A, Maci A (2006). Heavy metals in marine sediments of Taranto Gulf (Ionian Sea, Southern Italy). *Marine Chemistry*; 99: 227: 235.
- Buck KN, Bruland KW (2005). Copper speciation in San Francisco Bay: A novel approach using multiple analytical windows. *Marine Chemistry*; 96: 185-198.
- Buffle J (1988). Complexation reactions in aquatic systems - an analytical approach. Chapter 7: Experimental determination of the in situ distribution of chemical species. Ellis Horwood limited series in analytical chemistry. A division of John Wiley and Sons. Chichester, 692 p.
- Buffle J, Parthasarathy N, Djane NK, Matthiasson L (2000)., Permeation liquid membranes for field analysis and speciation of trace compounds in waters, in: Buffle J, Hoarvai G (Eds.), *In Situ Monitoring of Aquatic Systems; Chemical Analysis and Speciation*, John Wiley& Sons Ltd., Chichester, West Sussex, UK, , pp. 407-493.
- Bunker DJ, Smith JT, Livens FR et Hilton J (2000). Determination of radionuclide exchangeability in freshwater systems. *Science Total Environment*, 263: 171-183
- Burdige DJ (2006). *Geochemistry of marine sediments*. Princeton Univ Press.
- Burgess RM, Scott KJ (1992). The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column : Processes and Effects. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 129-165
- Burton GA (1992). Plankton, Macrophyte, Fish, and Amphibian Toxicity Testing of Freshwater Sediments. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 167-176.
- Callender E (2003). Heavy metals in the environment-historical trends. *Treatise on geochemistry*; 9: 67-105.
- Calow P (1994). *Handbook of Ecotoxicology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, Royaume-Uni.
- Campanella L, Dorazio D, Petronio BM, Pietrantonio E (1995). Proposal for a metal speciation study in sediments. *Analytica Chimica Acta* ; 309 : 387-393.
- Cantwell FF, Nielsen JS, Hruday SE (1982). Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column-equilibration method. *Analytical Chemistry*; 54: 1498-1503.
- Cantwell MG, Burgess RM (2004). Variability of parameters measured during the resuspension of sediments with a particle entrainment simulator. *Chemosphere*, 56: 51-58

- Caplat C, Texier H, Barillier D and Lelievre C (2005). Heavy metals mobility in harbour contaminated sediments: The case of port-en-bessin. *Marine Pollution Bulletin*; 50(5): 504-511.
- Carpentier S, Moilleron R, Beltran C, Herve D et Thevenot D (2002). Quality of dredged material in the river Seine basin (France) Micropollutants. *Science of the Total Environment*; 299: 57-72.
- Carter J, Walling DE, Owens DPN, Leeks GJL (2006). Spatial and temporal variability in the concentration and speciation of metals in suspended sediment transported by the River Aire, Yorkshire, UK. *Hydrological processes*, 20: 3007-3027.
- Cauwenberg P et Maes A (1997). Influence of oxidation on sequential chemical extraction of dredged river sludge. *Intern J Environ Anal Chem*; 68: 47-57
- Chapman PM, Wang F, Janssen C, Persoone G, Allen HE (1998). Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment and remediation. *Can J fish Aquat Sci*; 55: 2212-43.
- Chatterjee A, Silva Filho EV, Sarkar SK, Sella SM, Bhattacharya A, Satpathy KK, Prasad MVR, Chakraborty S, Bhattacharya BD (2007). Distribution and possible source of trace elements in the sediment cores of a tropical macrotidal estuary and their ecotoxicological significance. *Environment International*; 33 (3): 346-356.
- Chen G, White PA (2004). The mutagenic hazards of aquatic sediments: A Review. *Mutat Res*; 567: 151-225.
- Chiffolleau JF (2001). La contamination métallique. Programme scientifiques Seine-Aval. Editions Ifremer, p39.
- Ciarelli S, Kater BJ, Van Straalen NM (2000). Influence of bioturbation by the amphipod Corophium volutator on fluoranthene uptake in the marine polychaete Nereis virens. *Environ Toxicol Chem*; 19(6):1575-1581.
- Ciarelli S, Van Straalen NM, Klap VA, et Van Wezel AP (1999). Effects of sediment bioturbation by estuarine amphipod Corophium volutator on fluoanthene resuspension and transfert into the mussel (*Mytilus edulis*). *Environ Toxicol Chem*; 18(2): 218-328
- Colin D (2003). Valorisation de sédiments fins de dragage en technique routière. Thèse de Doctorat de l'Université de Caen ; France, 147 p.
- Colle C, Garnier-Laplace J, Roussel-Debet S (2001). Comportement de l'uranium dans l'environnement (Chapitre 6), in EDP Science, ed., L'uranium de l'environnement à l'Homme: Collection IPSN: Les Ulis, p. 187-212
- Cooper DC et Morse JW (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*; 32: 1076-1078.
- Cooper DC, Morse JW (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solution: application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*, 32: 1076-1078.
- Corami A, Mignardi S and Ferrini V (2008). Cadmium removal from single- and multmetal (cd+pb+zn+cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*; 317(2): 402-408.

- Cossa D, Meybeck M, Idlafkikh Z, Bombled B (1994). Etude pilote des apports en contaminants de la Seine ; In rapport Agence de l'eau Seine Normandie, Ministère de l'environnement, France.
- Cowart JB, Burnett WC (1994). The distribution of uranium and thorium decay-series radionuclides in the environment; A review. *J Environ Qual* 23: 651-662.
- CSE (2005). Rapport sur l'état de l'environnement au Sénégal. Rapport de synthèse, Centre de Suivi Ecologique, 10 p.
- CSE (2010). Rapport sur l'état de l'environnement au Sénégal. In: Ecologique, C.d.S. (Ed.), Dakar, Sénégal, p. 266.
- D'Adamo R, Di Stasio M et Fabbrochini A (2008). Migratory crustaceans as biomonitor of metal pollution in their nursery areas. The Lesina lagoon (SE Italy) as a case study. *Environmental monitoring and assessment*; 143: 15-24.
- Da Silva IS, Abate G, Lichtig J and Masini JC (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the tietê-pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*; 17(2): 11-19.
- Daby D (2006). Coastal pollution and potential biomonitor of metals in Mauritius. *Water, Air and Soil Pollution* ; 174 : 63-91.
- Davranche M, Bollinger JC (2001). A desorption-dissolution model for metal release from polluted soil under reductive conditions. *Journal of Environmental Quality*; 30: 1581-1586.
- Dean JG, Bosqui FL, Lanouette KH (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science and Technology*; 6: 518-522.
- Defew LH, Mair JM, Guzman HM (2005). An assessment of metal contamination in mangrove sediments and leaves from Punta Mala Bay, Pacific Panama. *Marine Pollution Bulletin*; 50: 547-552.
- Dell'Anno A, Mei ML, Lanni C, Danovaro R (2003). Impact of bioavailable heavy metals on bacterial activities in coastal marine sediments. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*; 19:93-100.
- Delmas-Gadras C (2000). Influence des conditions physicochimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier. Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, France, 192p.
- Deloffre J (2005). La sédimentation fine sur les vasières intertidales en estuaires macrotidiaux : processus, quantification et modélisation de l'échelle semi-diurne à l'échelle pluriannuelle. Thèse de doctorat, Université de Rouen, 236 p.
- Demoulin D (1967). Etude de la morphologie littorale de la Petite Côte de Bargny au marigot de la Nougouna (Sénégal). La côte basse de Bargny Guèdj à Yène Tode. Mémoire de DES, Université de Dakar, 122 p.
- Denison F (2004). Uranium (VI) speciation: modelling, uncertainty and relevance to bioavailability models - Application to uranium uptake by the gills of a freshwater bivalve, Thèse de Doctorat Université de Provence Aix - Marseille I; France, 338 p.
- Dhillon SK et Sinha MK (1985). Copper adsorption characteristics of selected alkaline soils Intern. J Trop Agri; 111 (1) : 28-34.

- Dia AM (2000). Ecoulements et inondations dans l'estuaire du fleuve Sénegal : le cas de la ville côtière de Saint-Louis. Mémoire DEA Chaire UNESCO/UCAD : "Gestion intégrée et développement durable des régions côtières et des petites îles". 65 p.
- Diara M (1999). Formation et évolution fini - holocènes et dynamique actuelle du delta Saloum-Gambie (Sénégal Afrique de l'ouest). Géomorphologie, stratigraphie, sédimentologie et dynamique sédimentaire. Thèse de Doctorat, Université Perpignan, 153 p.
- Diaw AT (1997). Évolution des milieux littoraux du Sénégal : Géomorphologie et Télédétection. Thèse de doctorat d'Etat, université Paris 1.
- Diop C, Dewaele D, Toure A, Cabral M, Cazier F, Fall M, Ouddane B, Diouf A (2012). Study of sediment contamination by trace metals at wastewater discharge points in Dakar (Senegal). *J. Water Sci.*, 25 (3): 277-285.
- Diop ES (1990). La côte ouest africaine du Saloum (Sénégal) à la Mellacorée (République de Guinée). Collection Etudes et Thèses, éditions de l'ORSTOM, Paris, 381 p.
- Diop ES, Sall MM (1986). Estuaires et mangroves en Afrique de l'Ouest : Evolution et changements du Quaternaire Récent à l'Actuel. Symposium ASEQUA/INQUA, Dakar, 5 p.
- Diouf BM et Fall M (1998). Principaux évènements paléoclimatiques dans le bassin sénégal-mauritanien depuis 125 Ka. *Paléoécolgie of Africa*, 25: 13-20.
- DiToro DM, Mahony JD, Hansen DJ, Scott KJ, Hicks MB, Mayr SM, Redmon MS (1990). Toxicity of cadmium in sediment: the role of AVS. *Environmental Toxicity and chemistry*, 9: 1487-1502.
- Domain F (1972). Poissons démersaux du plateau continental sénégalais. ORSTOM, D.S.P., 38 p.
- Dong D, Nelson YM, Lion LW, Shuler ML, Ghiorse WC (2000). Adsorption of Cd and Pb onto metal oxides and organic material in natural surface coating as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. *Water Research*, 34 (2): 427-436
- Douglas G et Adeney J (2000). Diagenetic cycling of trace elements in the bottom sediments of the Swan River Estuary, Western Australia. *Applied Geochemistry* ; 15: 551-566.
- Du Laing G, De Vos R, Vandecasteele B, Lesage E, Tack FMG, Verloo MG (2008). Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary. *Estuar Coast Shelf Sci.*, 77: 589-602.
- Du Laing G, Rinklebe J, Vandecasteele B, Meers E, Tack FMG (2009a). Trace metal behavior in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review. *Science of the Total Environ.*, 407: 3972-3985.
- Du Laing G, Meers E, Dewispelaere M, Vandecasteele B, Rinklebe J, Tack FM (2009b). Heavy metal mobility in intertidal sediments of the Scheldt estuary: field monitoring. *Sci Total Environ.*, 407: 2919-30.
- Duchaufour PH (1983). Pédogénèse et classification. Masson
- Duffus JH (2002). "Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74: 793-807.

- Dupré B, Viers J, Dandurand JL, Polve M, Bénézeth P, Vervier P, Braun JJ (1999). Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: Ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chemical Geology*, 160: 63-80.
- Eggleton J and Thomas KV (2004). A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International*, 30: 973-980.
- Elbaz-Poulichet F, Morley NH, Cruzado A, Velasquez Z, Achterberg EP, Braungardt CB (1999). Trace metal and nutrient distribution in an extremely low pH (2.5) river-estuarine system, the Ria of Huelva (South-West Spain). *Science of the Total Environment*, 227: 73-83.
- El-Bilali L, Rasmussen PE, Hall GEM, Forin D (2002). Role of sediment composition in trace metal distribution in lake sediments. *Applied Geochemistry*, 17: 1171-1181.
- Emery RM, Klopfer DC et Baker DA (1981). Potential radiation dose from eating fish exposed to actinide contamination. *Health Physics*; 40 (4): 493-510.
- Environnement Canada (2003). Liste des substances d'intérêt prioritaire – Rapport d'évaluation – Rejets de radionucléides des installations nucléaires (effets sur les espèces autres que l'être humain), Gouvernement du Canada.
- Eriksen RS, Mackey DJ, Van Dam R et Nowak B (2001). Copper speciation and toxicity in Macquarie Harbour, Tasmania: an investigation using a copper ion selective electrode. *Marine Chemistry* ; 74 (2-3) : 99-113.
- Ettajani H (1994). Transfert des éléments traces essentiels ou toxiques dans la chaîne trophique marine à mollusque. Thèse Université de Tours; France, 199p.
- Evans DW (1977). Exchanges of manganese, iron, copper, and zinc between dissolved and particulate forms in the New Port River Estuary, North Carolina. Thèse à l'Université d'Oregon State, USA. 218p.
- Eyrolle F et Benaim J (1999). Metal available sites on colloidal organic compounds in surface waters. *Water Research*; 33 (4): 995-1004.
- Fairbrother A, Wenstel R, Sappington K, Wood W (2007). Framework for Metals Risk Assessment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 68: 145-227.
- Fall S, Semazzi FHM, Miyogi DDS, Anyah RO and Bowden J (2006). Spatiotemporal climate variability over Senegal and its relationship to global climate. *International Journal of Climatology*, 26: 2057-2076.
- Fardel O, Le Vee M, Jouan E, et Moreau A (2010). Regulation of drug transporter mRNA expression by interferon-gamma in primary human hepatocytes. *Fundam Clin Pharmacol.* (2010) Feb 22.
- Farrah H, Hatton D and Pickering WF (1980). The affinity of metal ions for clay surfaces. *Chemical Geology* ; 28 : 55-68
- Fernandes L, Nayak GN, Ilangovan D, Borole DV (2011). Accumulation of sediment, organic matter and trace metals with space and time, in a creek along Mumbai coast, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 91: 388-399.
- Fernández S, Gredilla A, de Diego A, Arana G, Madariaga JM (2014). Methodology to assess the mobility of trace elements between water and contaminated estuarine sediments as

a function of the site physico-chemical characteristics. *Sci Total Environ.*, 473-474: 359-371.

Ferreira D (2009). Caractérisation de la biodisponibilité du cuivre dans les écosystèmes aquatiques par échantillonnage passif (DGT : Diffusion Gradient in Thin films), bio-indication (bryophytes aquatiques) et modélisation (BLM : Biotic Ligand Model). Thèse Université Paul Cezanne Aix-Marseille III, Marseille ; France, 220p.

Figura P, McDuffie B (1979). Use of Chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparison of the method with anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*; 51 : 120-125.

Flores-Rodriguez (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain : caractéristiques physicochimiques. Thèse de Doctorat, Université de Paris XII, Val de Marne, France, 229p.

Förstner U (1987). Sediment-Associated Contaminants – An overview of Scientific Bases for Developing Remedial Options. *Hydrobiologia*; 149:221-246.

Förstner U, Wittmann GTW (1979). Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag; New-York, 475p

Fortin C, Campbell PGC (1998). An Ion-Exchange Technique for Free-Metal Ion Measurements (Cd^{2+} Zn^{2+}): Applications to Complex Aqueous Media. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*; 72: 173-194.

Fortin C, Caron F (2000). Complexing capacity of low-level radioactive waste leachates for ^{60}Co and ^{109}Cd using an ion-exchange technique. *Analytica Chimica Acta*; 410: 107-117.

Foucault A et Raoult JF (1980). «Dictionnaire de géologie », Editions Masson, Paris, ISBN 2-225-65461-1, ISSN 0338-2672.

Francois M (2004). Prédiction de la mobilité du Cd, Pb et Zn dans des sols contaminés par des usines métallurgiques : influence des paramètres physicochimiques. Thèse Université Lille 1, Lille, France.

Frécaut R (1982). Eléments d'hydrologie et dynamique fluviatile. In hydrologie et dynamique fluviale des régions chaudes et humides des basses latitudes. Thèse Université Nancy 2, 147 p.

Froelich G, Klinkhammer P, Bender ML, Luedtke NA, Heath GR, Cullen D, Dauphin P, Hammond D, Hartman B, Maynard V (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim Cosmochim Acta*; 43: 1075-1090.

Froidefon JM (1975). Analyse cartographique de la bathymétrie du proche plateau continental de la Baie de Rufisque (Sénégal). Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 97 p.

Gabelle C (2006). Etude de la contamination des sédiments par les métaux dans les canaux et rivières du nord de la France. Thèse Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, France, 233p

Gagnon C, Mucci A, et Pelletier E (1995). Anomalous accumulation of acid volatile sulphides (AVS) in coastal marine sediment, Sاغuerney Fjord, Canada. *Geochim Cosmochim Acta*; 59: 2663-2675.

- Garban B, Ollivon D, Poulin M, Gaultier V et Chesterikoff A (1995) Exchanges at the sediment-water interface in the river Seine, downstream from Paris. Water Research; 29: 473-481.
- Garnier J (2008). Sources et dynamiques du chrome dans les sols ultramafiques de niquelandia, Brésil. Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, France, 228p.
- Garrivier F (1995). Mise au point en écotoxicologue : détection des perturbations fonctionnelles des sédiments en présence de composés chimiques. Thèse en Biochimie et Biologie Appliquées. Université de Savoie, Chambéry, France, 186 p.
- GAYE M et NIANG S (2002). Politique d'assainissement au Sénégal et épuration des eaux usées. Édition ENDA, Dakar, Sénégal, 42 p.
- Geffard O (2001). Toxicité potentielle des sédiments marins et estuariens contaminés : évaluation chimique et biologique, biodisponibilité des contaminants étudiés. Thèse Université Bordeaux 1, France.
- Gendron A, Silverberg N, Sundby B et Lebel J (1986). Early diagenesis of cadmium and cobalt in sediments of the Laurentian Trough. Geochim Cosmochim Act, 50: 741-747.
- Gerth J et Brümmer G (1983). Adsorption und Festlegung von Nickel, Zink und Cadmium durch Goethite (α -FeOOH). Fresenius Zeitschrift von Analytik Chemistry; 316: 616-620.
- Gilbert F, Bonin P and Stora G (1995). Effect of bioturbation on denitrification in a marine sediment from the West Mediterranean littoral. Hydrobiologia; 304: 49-58.
- Glaus MA, Hummel W and Van Loon LR (2000). Trace metal-humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants. Appl Geochem, 15(7): 953- 973.
- Gobeil C, Silverberg N, Sundby B, Cossa D (1987). Cadmium diagenesis in Laurentian Trough sediment. Geochim Cosmochim Acta, 51: 589-596.
- Gourlay C (2004) Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques : influence de la matière organique naturelle et anthropique. Thèse de Doctorat, Ecole Nationale du Génie Rural, des Eaux et des Forêts, Paris, France, 212p.
- Griswold WR et McIntosh RM (1973). Increased urinary excretion of a basement membrane like glycoprotein in acute uranium nephropathy. Experientia; 29 (5): 575-576.
- Grosbois C, Meybeck M, Horowitz A, Ficht A (2006). The spatial and temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in Seine river floodplain deposits. Science Total Environmental, 356: 22-37.
- Guézennec L (1999). Hydrodynamique et transport en suspension du matériel particulaire fin dans la zone fluviale d'un estuaire macrotidale : l'exemple de l'estuaire de la Seine (France). Thèse Université de Rouen, 240p.
- Gundersen P et Steinnes E (2003). Influence of pH and TOC concentration on Cu, Zn, Cd, and Al speciation in rivers. Water Research; 372: 307-318.
- Gustafsson JP (2006). Visual MINTEQ. MINTEQA2 4.0. Royal Institution Of Technology Land and Water Resources Engineering.
- Hamzeh M (2012). Dynamique, comportement et toxicité des éléments traces métallique à l'interface eau-sédiment dans l'estuaire de la Seine. Thèse Université Lille 1, France.

- Hansen DJ, Berry WJ, Mahony JD, Boothman WS, DiToro DM, Robson DL, Ankley DGT, Ma D, Yan Q, Pesh CE (1996). Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentrations of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environ Toxicol Chem*; 15: 2080-2094.
- Harmsen J, Rulkens W et Eijsackers H (2005). Bioavailability, concept for understanding or tool for predicting? *Land Contamination and Reclamation*; 13: 161-171.
- Hartwig A (1998). Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition. *Toxicology Letters*; (102-103): 235-239.
- Hartwig A et Schwerdtle T (2002). Interactions by carcinogenic metal compounds with DNA repair processes: toxicological implications, *Toxicology Letters*, 127 (1-3): 47-54.
- Hartwig A, Mullenders LHF et Schlepegrell R (1994). Nickel (II) interferes with the incision step in nucleotide excision repair in mammalian cells. *Cancer Research*; 54 (15): 4045-4051.
- Hastenrath S (1984). Interannual variability and annual cycle: mechanism of circulation and climate in the tropical Atlantic. *Mon. Weath. Rev.*, 112 (6): 1097-1107.
- Hastenrath S and Lamb PJ (1977). Some aspects of circulation and climate over the eastern equatorial Atlantic. *Mon. Weath. Rev.*, 105 (8): 1019-1023.
- Heggie D and Lewis T (1983). Cobalt in pore waters of marine sediments. *Nature*, 311: 453-455.
- Henneke E, Luther III GW, De Lange GJ (1991). Determination of inorganic sulphur speciation with polarographic techniques: some preliminary results for recent hypersaline anoxic sediments. *Mar. Geol.*, 100: 115-123.
- Hirner AV (1992). Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. *International Journal of Environmental Analytical chemistry*, 46: 77-85.
- Horowitz A (1991). A primer on Sediment trace Element Chemistry. MI. USA : Lewis Publishers.
- Horowitz AJ, Loch JPG (1988). Interpretation of bed sediment trace metal data: methods for dealing with the grain size effect. In Chemical and biological characterization of sludges, sediments, dredges spoils and drilling muds. American Society for Testing and Material, Special Technical Publication, Philadelphia, USA.
- Hu J, Peng P, Jia G, Mai B, Zhang G (2006). Distribution and sources of organic carbon, nitrogen and their isotopes in sediments of the subtropical Pearl River estuary and adjacent shelf, Southern China. *Marine Chemistry*, 98: 274-285.
- Huang W, Peng P, Yu Z et Fu J (2007) Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Applied Geochemistry*; 18: 955-972.
- Huerta-Diaz M, Morse JW (1992). Pyritisation of trace metals in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2681-2702.
- Huerta-Diaz MA, Morse JW (1990). A quantitative method for determination of trace metal concentrations in sedimentary pyrite. *Mar. Chem.*, 29: 119-144.

- Huerta-Diaz MA, Tessier A, Carignan R (1998). Geochemistry of trace metals associated with reduced sulfur in freshwater sediments. *Applied Geochemistry*, 13: 213-233.
- Huguet S, Lanoux A, Saari HK, Schmidt S (2009). Spatio temporal variation of dissolved ^{238}U in the Gironde fluvial estuarine system (France). *Journal of Environmental Radioactivity*; 99: 426-435.
- Hynes TP (1990). The impacts of the Cluff Lake uranium mine and mill effluents of northern Saskatchewan: M.Sc. thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, 214p.
- Ianni C, Magi E, Rivaro P, Ruggieri N (2000). Trace metals in Adriatic coastal sediments: distribution and speciation pattern. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 78: 73-92.
- Ibrahim B (2012). Caractérisation des saisons de pluies au Burkina Faso dans un contexte de changement climatique et évaluation des impacts hydrologiques sur le bassin du Nakanbé. Thèse Université Pierre et Marie Curie/2IE, 245 p.
- Ingersoll CG, Besser JM et Dwyer J (1997) Development and application of methods for assessing the bioavailability of contaminants associated with sediments: I. toxicity and the sediment quality triad. U.S. Geological Survey, Expanding sediment research capabilities in today's USGS. Reston, VA and Harpers Ferry, WV, USA, 4-7 février 1997, 7p.
- Isaure M (2001). Spéciation et transfert du zinc dans un dépôt de sédiment de curage contaminé : évolution du profil pédologique. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, France, 236p.
- Isaure MP, Laboudigue A, Manceau A, Sarret G, Tiffreau C, Trocellier P, Lamble G, Hazemann JL, et Chateigner D (2002). Quantitative Zn speciation in a contaminated dredged sediment by mpixe, msxrf, exafs spectroscopy and principal component analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 66(9):1549-1567.
- Izquierdo C, Usero J, Gracia I (1997). Speciation of heavy metals in sediments from salt marshes on the southern Atlantic coast of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 34(2): 123-128.
- Jacques G et Tréguer P (1986). Écosystèmes pélagiques marins. Collection d'écologie, 19. Masson éd. Paris, 243 pp.
- Jorgensen B (1982). Mineralization of organic matter in the sea bed; the role of sulfate reduction. *Nature*; 296: 643-645.
- Juste C (1995). Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du Sol*; 26: 103-112
- Kalnejais LH, Martin WR, Bothner MH (2010). The release of dissolved nutrients and metals from coastal sediments due to resuspension. *Marine Chemistry*, 121: 224-235.
- Kamau JN (2002). Heavy metal distribution and enrichment at Port Reitz Creek, Mombasa. *Western Indian Ocean J. Mar. Sci.*; 1: 65-70.
- Kane A (1986). Le fleuve Sénégal : bilan hydrologique et flux continentaux. *Sci Geol Bult*, 39: 99-130.
- Kane A (1997). L'après barrage dans la vallée du fleuve Sénégal. Modifications hydrologiques, morphologiques, géochimiques et sédimentologiques. Conséquences sur

- le milieu naturel et les aménagements hydro-agricoles. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Cheikh Anta Diop, 551 p.
- Kearns CM, Hairston NGJ et Kesler DH (1996). Particle transport by benthic invertebrates: its role in egg bank dynamics. *Hydrobiologia*; 332: 63-70.
- Kelderman P et Osman AA (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in Delft (The Netherlands). *Water Res.* 41: 4251-4261.
- Korfali SI and Davies BE (2004). Speciation of metals in sediment and water in a river underlain by limestone: role of carbonate species for purification capacity of rivers. *Advances in Environmental Research*, 8: 599-612.
- Korshin G et Frenkel A (1998). Exafs study of the inner shell structure in copper complexes with humic substances. *Environmental Sciences and Technology*, 32(18): 6-12.
- Kovalsky VV, Vorotnitskaya IE et Lekarev VS (1967). Biogeochemical food chains of uranium in aquatic and terraneous organisms: Radioecological Concentration Processes, Proceedings of an International Symposium, p. 329-332
- Krupka KM et Serne RJ (2002). Geochemical factor affecting the behavior of antimony, cobalt, europium, technetium and uranium in vadose sediment. Rapport PNNL 14126, US. Department of Energy, Pacific Northwest Laboratory, Washington
- Lacal, J, Da Silva MP, Garcàa R, Sevilla MT, Procopio JR, et Hernàndez L (2003). Study of fractionation and potential mobility of metal in sludge from pyrite mining and affected river sediments: changes in mobility over time and use of artificial ageing as a tool in environmental impact assessment. *Environmental Pollution*; 124(2): 291-305
- Lafore J, Flamant C, Giraud V, Guichard F, Knippertz P, Mahfouf J, Mascart P and Williams E (2010). Introduction to the AMMA special issue on 'Advances in understanding atmospheric processes over West Africa through the AMMA field campaign', *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136(S1): 2-7.
- Lamb PJ (1978). Case studies of tropical surface circulation patterns during recent sub-saharan weather anomalies: 1967 and 1968. *Mon. Weath. Rev.*, 106 (4): 482-491.
- Landrum PF et Robbins JA (1990) Bioavailability of sediment associated contaminants to benthic invertebrates. In Baudo, R., Giesy, J.P. et Muntau, H. (Eds). *Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants*, Chelsea, MI, USA; 237-263.
- Langstone W, Burt G, Pope N (1999). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 48: 519-540.
- Larner BL, Palmer AS, Seen AJ et Townsend AT (2008). A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*; 608(2): 147-157.
- Lau SSS, Chu LM (1999). Contamination release from sediment in a coastal wetland. *Wat Res*; 33(4): 909-918.
- Leckie JO, Appleton AR, Ball WB, Hayes KF, Honeyman BO (1984). Report 910.1. Electric Power Research Institute.
- Ledin M (2000). Accumulation of microorganisms-processes and importance for soil systems. *Earth-Science Reviews*; 51: 1-31.

- Leroux M (1983). Le climat de l'Afrique tropicale. Bull. Iss. Sénégal. Er. Quatem. Afi. Dakar, 62-63: 33-42.
- Lesven L (2008). Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Thèse de doctorat, Université Lille 1 ; France, 246p.
- Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Proix N, Recourt P, Ouddane B, Fischer JC, Boughriet A (2009). Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle River (Northern France). *Water Air Soil Pollution*, 198: 31-44.
- Lesven L, Lourino-Cabana B, Billon G, Recourt P, Ouddane B, Mikkelsen O and Boughriet A (2010). On metal diagenesis in contaminated sediments of the deûle river (northern France). *Applied Geochemistry*; 25(9): 1361-1373.
- Li B, Wang Q, Huang B et Li S (2001) Evaluation of the results from a quasi Tessier's sequential extraction procedure for heavy metal speciation in soils and sediments by ICP-MS. *Analytical Sciences*; 17: 1561-1564.
- Lin RH, Wu LJ, Lee CH (1993). Cytogenetic toxicity of uranyl nitrate in Chinese hamster ovary cells. *Mutation Research*; 319 (3): 197-203.
- Loder TC, Lyons WB, Murray S, Guinness M (1978). Silicate in anoxic porewaters and oxidation effects during sampling. *Nature*, 273: 273-274.
- Lu X, Zhai S (2006). Distribution and sources of organic biomarkers in surface sediments from the Changjiang (Yangtze River) estuary China. *Continental Shelf Research*, 26: 1-14.
- Lucia M, Campos LA, Van Den Berg CMG (1994). Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. *Analytica Chimica Acta*; 284: 481-496.
- Luoma S and Rainbow P (2008). Metal contamination in aquatic environments. Cambridge University press
- Maanan M, Zourarah B, Carruesco C, Aajjane A, Naud J (2004). Distribution of heavy metals in Sidi Moussa lagoon sediments (Atlantic Moroccan Coast). *J. Afr. Earth Sci.* 39: 473-484.
- MacFarlane GR, Burchett MD (1999). Zinc distribution and excretion in the leaves of the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk) Vierh. *Environmental and Experimental Botany*; 41: 167-175.
- MacFarlane GR, Burchett MD (2000). Cellular distribution of Cu, Pb and Zn in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk) Vierh. *Aquatic Botany*; 68: 45-59.
- Magni P (2003). Biological benthic tools as indicators of coastal marine ecosystems health. *Chemestry and ecology*; 19: 363-372.
- Mamoudou M (2008). Dynamique de transfert des matières organiques et inorganiques le long du continuum fluvial de la Garonne : Impact de la retenue de Malause. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 276p.
- Manceau A, Marcus MA et Tamura N (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils an sediments by synchrotron x-ray techniques. *Mineralogy and Geochemistry*; 49(1): 341-428.

- Marcato E (2007). Origine, devenir et impact du cuivre et du zinc des lisiers porcins : rôle de la digestion anaérobie. Thèse de l'institut national polytechnique de Toulouse ; France, 199p.
- Marchand C, Lallier-Verges E, Baltzer F, Alberic P, Cossa D, Baillif P (2006). Heavy metals distribution in mangrove sediments along the mobile coastline of French Guiana. *Marine Chemistry*; 98 (1): 1-17.
- Marchand C, Lallier-Verges E, Disnar JR, Kéravis D (2008). Organic carbon sources and transformations in mangrove sediments: a rock eval pyrolysis approach. *Organic Geochemistry*, 39: 408-421.
- Markiewicz-Patkowska J, Hursthouse A, Przybyla-Kij H (2004). The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brown field deposit. *Environ Int*, 31: 513-21.
- Marot F (1997). Caractérisation et traitement de sédiments de dragage contenant des polluants métalliques. Thèse de doctorat, Université du Havre, France ; 184p.
- Martin JM et Meybeck M (1979). Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine chemistry* ; 7(3): 173-206.
- Mason Y, Ammann AA, Ulrich A, Sigg L (1999). Behavior of heavy metals, nutrients and major components during roof runoff infiltration. *Environmental Science and Technology*, 33: 1588-1597.
- Masse JP (1968). « Contribution à l'étude des sédiments actuels du plateau continental de la région de Dakar (République du Sénégal) », Rapport du Laboratoire de Géologie, n° 23, Faculté des Sciences, Université de Dakar, 81 p.
- Matobola JM (2013). Biogeochemistry of micro-pollutants in sediments of Mtoni estuary, Tanzania. M. Sc. Thesis ; University Brussel.
- McBride MB (1989). Reaction controlling heavy metals solubility in soils. In *Advances in soil science*. Edition Springer-Verlag, p1-56.
- McKenzie RM (1980). The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*; 18: 61-73.
- Memet V et Bülent S (2012). Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*; 92 : 1-10.
- Merle J (1978). Atlas hydrologique saisonnier de l'océan Atlantique intertropical. Trav Doc. ORSTOM, 82 p.
- Meybeck M, Lestel L, Bonté P, Moilleron R, Colin JL, Rousselot O, Hervé D, De Pontevès C, Grosbois C and Thévenot DR (2007) Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Science of the Total Environment*; 375: 204-231.
- Meybeck M, Marsily G, Fustec E (1998). La Seine et son bassin: fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier Paris, 749p.
- Meyers PA (1994). Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter. *Chemical Geology*, 114: 289-302.
- Michel P (1967). Les dépôts du Quaternaire récent dans la basse vallée du Sénégal. Bull. IFAN, série A, n° 2, 853-860 p.

- Michel P (1973). Les bassins des fleuves Sénégal et Gambie. Etude géomorphologique. Mémoire ORSTOM, Paris, 63, 752 p.
- Michel P (1993). Partie inférieure de la vallée alluviale du Sénégal: le milieu naturel et sa dégradation. In : Projet CAMPUS: L'Après barrage dans la vallée du Sénégal. Rapp. Synth., Perpignan, 1-2 p.
- Miller J and Orbock Miller S (2007). Sediment-Trace Metal Interactions. In: Contaminated Rivers: an overview, 33-67.
- Monleau M, De Méo M, Paquet F (2006). Genotoxic and inflammatory effects of depleted uranium particles inhaled by rats. *Toxicological Sciences*; 89 (1): 287-295.
- Morel FMM (1983). Principles of aquatic chemistry: New York, Wiley-Intersciences, 301p.
- Morse JW and Cooper DC (1998). Extractability of metal sulfide minerals in acidic solutions : application to environmental studies of trace metal contamination within anoxic sediments. *Environmental Science and Technology*; 32: 1076-1078.
- Mortimer RJG, Davey JT, Krom MD, Watson PJ, Frinkers PE and Clifton RJ (1999). The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrients fluxes in the intertidal zone of the Humber estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 48: 683-699.
- Mustafa G, Singh B, and Kookana RS (2004). Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite at low equilibrium concentrations: effects of ph and index cations. *Chemosphere*; 57(10): 1325-1333.
- Naidu R, Krishnamurti GSR, Smith LH (2000). Method for assessing plant-available cadmium in soils. *Aust J Soil Res*; 38: 823-836.
- Nardari B (1993). Analyse de la houle sur les côtes du Sénégal. Application à la pointe de Sangomar, rapport de stage U.T.I.S., ISRA/ORSTOM, Dakar, 31 p.
- Ndiaye A (2004). Dynamique fluviale et évolution morpho sédimentaire de l'estuaire du fleuve Sénégal après la mise en eau du barrage de Diama. Thèse de Doctorat, UCAD, Dakar, Sénégal, 149 p.
- Newman MC et Jagoe CH (1994). Ligands and the bioavailability of metals in aquatic environments, in L. Hamelick, P. F. Bergman, H. L. Bergman, and W. H. Benson, eds., Bioavailability: physical, chemical and biological interactions. Boca Raton, USA, Lewis Publishers, p 39-61.
- Niang Diop I (1995). L'érosion de la Petite Côte du Sénégal, l'exemple de Rufisque : passé, présent, futur. Thèse de doctorat, université d'Angers, 318 p.
- Niang I, Dansokho M, Faye S, Gueye K, Ndiaye P (2010). Impacts of climate change on the Senegalese coastal zones: Examples of the Cap Vert peninsula and Saloum estuary. *Glob. Planet. Change*, 72: 294-301.
- Nimmo M, Fones GR, Chester R (1998). Atmospheric deposition: a potential source of trace metal organic complexing ligands to the marine environment. *Croat. Chem. Acta*; 71: 323-229.
- Nobi EP, Dilipan E, Thangaradjou T, Sivakumar K, Kannan L (2010). Geochemical and geo-statical assessment of heavy metal concentration in the sediments of different coastal ecosystems of Andaman Islands, India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*; 87: 253-264.

- Novotny V (1995). Diffuse Sources of Pollution by Toxic Metals and Impact on receiving Waters. In: Heavy Metals, (Ed. by S. Verlag), p 33-52, Berlin, Allemagne.
- Nriagu JO et Pacyna JM (1988). Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*; 333: 134-139.
- Olivié-Lauquet G, Allard T, Benedetti M, Muller JP (1999). Chemical distribution of trivalent iron in riverine material from a tropical ecosystem: A quantitative EPR study. *Water Research*; 33: 2726-2734
- ONAS (Office National de l'Assainissement du Sénégal) (2005). Rejet en mer des eaux usées à Dakar. http://www.onas.sn/joomla/index.php?option=com_content&view=article&id=1%3A presentation-de-la-step-decamberene&Itemid=48&lang=fr (consulté le 25/02/2010).
- Osán J, Kurunczi S, Török S, and Van Grieken R (2002). X-ray analysis of riverbank sediment of the tisza (hungary) : identification of particles from a mine pollution event. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*; 57(3): 9-15.
- Osman AA et Kelderman P (2007). Effect of redox potential on heavy metal binding forms in polluted canal sediments in delft (the netherlands). *Water Research*; 41(18): 4251-4261.
- Ostergren JD, Brown GE, Parks GA, Tingle TN (1999). Quantitative speciation of lead in selected mine tailings from Leadville, CO. *Environmental Science and Technology*, 33 (10): 1627-1636.
- Ouddane B (1990). Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physicochimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de Doctorat, Université Lille 1, Lille, France, 227 p.
- Ouddane B, Abbasse G, Halwani J, Fischer JC (2004). Determination of metal partitioning in porewater extracted from the Seine river estuary sediments (France). *Journal of Environmental Monitoring*; 6: 1-12.
- Ouddane B, Boust D, Martin E, Fischer J, Wartel M (2001). The post depositional reactivity of iron and manganese in the sediments of macrotidal estuarine system. *Estuaries and Coasts*, 24: 1015-1028.
- Pédro G (2007). Cycles biogéochimiques et écosystèmes continentaux
- Pernet-Coudrier B, Clouzot L, Varraud G, Tusseau-Vuillemin MH, Verger A, Mouchel JM (2008). Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere*, 73 (4): 593-599.
- Peterson GS, Ankley GT, Leonard EN (1996). Effects of bioturbation on metal-sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environ Toxicol Chem* 15: 2147-2155.
- Piou S, Bataillard P, Laboudigue A, Férand JF and Masfaraud JF (2009). Changes in the geochemistry and ecotoxicity of a zn and cd contaminated dredged sediment over time after land disposal. *Environmental Research*; 109: 712-720.
- Power EA et Chapman PM (1992). Assessing sediment quality. In Burton, GAJ (Eds). *Sediment Toxicity Assessment*, Lewis, Chelsea, MI, USA. 1-18.
- Praveena SM, Aris AZ, Radojevic M (2010). Heavy metals dynamics and source in intertidal mangrove sediment of Sabah, Borneo Island. *Environment Asia*; 3: 79-83.

- Priadi CR (2010). Caractéristique des phases porteuses : métaux particulaires en Seine. Thèse de Doctorat ; Université Paris Sud 11, France.
- Prokop Z, Vangheluwe ML, Van Sprang PA, Janssen CR, Holoubek I (2003). Mobility and toxicity of metals in sandy sediments deposited on land. Ecotoxicol Environ Saf, 54: 65-73.
- Qin F, Shan XQ and Wei B (2004). Effects of low-molecular-weight organic acids and residence time on desorption of cu, cd, and pb from soils. Chemosphere; 57(4): 253-263.
- Quantin C (2001). Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière. Thèse de Doctorat, Université Henry Poincaré - Nancy I, France. 251p.
- Quantin C, Becquer T and Berthelin J (2002). Mn-oxide: a major source of easily mobilisable Co and Ni under reducing conditions in New Caledonia Ferrasols. Surface Geosciences, 334: 273-278.
- Quevauviller P, Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Rubio R, Ure A, Muntau H (1997). The certification of the EDTA-extractable contents of Cd, Cr, Ni, Pb and Zn in sediment following a three-step sequential procedure extraction CRM 601. European Commission, BCR information series; 59pp.
- Quintela MJ, Gallego M, Valcarcel M (1993). Flow injection spectrophotometric method for the speciation of aluminium in river and tap waters. Analyst; 118: 1199-1203.
- Ragnarsdottir KV et Charlet L (2000). Uranium behaviour in natural environments, in Mineral society of Great Britain & Ireland, ed., Environmental mineralogy : Microbial interactions, anthropogenic influences. Contaminated land and waste management, p 333-377.
- Raju K, Vijayaraghavan K, Seshachalam S, Muthumanickam J (2010). Impact of anthropogenic input on physicochemical parameters and trace metals in marine surface sediments from the Ayeyarwady (Irrawaddy) continental shelf, northern Andaman Sea. Marine Chemistry; 111: 137-150.
- Ramade F (1998). Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience Paris, FRA ; 785p.
- Ramade F (2001). L'avenir environnemental de la Méditerranée. Paris; France: Encyclopaedia universalis; p 77-83
- Ramel R (2005). Impact des processus de surface sur le climat en Afrique de l'Ouest. Thèse Université Joseph Fourier de Grenoble, France.
- Rand GM., Wells PG. and McCarthy LS. (1995) Introduction to Aquatic Toxicology. In: Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate, and Risk Assessment, (Ed. by G. M. Rand). Taylor & Francis, Etats-Unis.
- Ranu G, Tandon SN, Mathur RP, Singh OV (1993). Speciation of metals in Yamuna river sediments. The Science of the Total Environment, 136: 229-242.
- Rao CRM, Sahuquillo A et Lopez Sanchez JF (2007). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. Wat Air Soil Poll; 189 (1-4): 291-333.

Rasmussen AD et Andersen O (1999). Cadmium transfer between water and sediments studied in laboratory experiments and with a computer model. Bull Environ Contam Toxicol; 63: 720-727.

Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Barahona E, Lachica M, Ure AM, Davidson CM, Gomez A, Luck D, Bacon J, Yli-Halla M, Muntau H, Quevauviller M (2000). Application of a modified BCR sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metals contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483). Journal of Environmental Monitoring, 2: 228-233.

Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rubio R, Davidson C, Ure A, Quevauviller P (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. Journal of Environmental Monitoring; 1(1): 57-61.

Razak IAA, Li A et Christensen ER (1996). Association of PAHs, PCBs, ^{137}Cs , and ^{210}Pb with clay, silt, and organic carbon in sediments. Water Science and Technology; 34 (7): 29-35.

Rebert JP (1977). Aperçu sur l'hydrologie du plateau continental ouest-africain de la Mauritanie à la Guinée, rapport COPACE/PAGE, série 78/10, 4 p.

Rebert JP et Prive M (1974). Observations de courant au voisinage du Cap-Vert. Note sur les courants de marée. Doc. CRODT, Arch. 3.

Reeburgh WS (1983). Rates of biological processes in anoxic sediments. Annual Review of Earth and Planet Science; 11: 269-298.

Reeder RJ (1996). Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60: 1543-1552.

Reizer C (1974). Définition d'une politique d'aménagement des ressources halieutiques d'un écosystème aquatique complexe par l'étude de son environnement abiotique, biotique et anthropique. Thèse de Doctorat, ARLON FUL, 6, 525 p.

Reyms-Keller A, Olson E, McGaw M, Oray C, Carlson O et Beaty B (1998). Ecotoxicol Environ Saf; 39: 41-47.

Ribera D, Labrot F, Tisnerat G (1996). Uranium in the environment: occurrence, transfer, and biological effects. Reviews in Environmental Contamination and Toxicology; 146: 53-89.

Rickard D and Morse JW (2005). Acid volatile sulfide (AVS). Marine Chemistry, 97(3-4): 141-197.

Rifault A (1980). Les environnements sédimentaires actuels et quaternaires du plateau continental sénégalais (Sud de la presqu'île du Cap Vert). Thèse de troisième cycle, Université de Bordeaux I, 145 p.

Rocher V (2003). Introduction et stockage des hydrocarbures et des éléments métalliques dans le réseau d'assainissement unitaire parisien. Thèse de Doctorat, Université Paris XII - Val de Marne, France ; 231p.

Romani JO, Piñeiro AM, Barrera AB, Barrera PB (2005). Evaluation of commercial C18 cartridges for trace elements solid phase extraction from seawater followed by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry determination. Anal. Chim. Ac. 536: 213-218.

- Ross SM (1994). Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley & Sons ltd.
- Roux M, Servant-Vildary S et Servant M (1991). Inferred ionic composition and salinity of a Bolivian quaternary lake, as estimated from fossil diatom flora in the sediments. *Hydrobiologia*; 210: 3-18.
- Roy C (1989). Fluctuation des vents et variabilité de l'upwelling devant les côtes du Sénégal. *Oceanologica Acta*, 12: 361-369.
- Ruffman A, Meagher LJ, Stewart JMG (1977). Bathymétrie du talus et du plateau continental du Sénégal et de la Gambie, Afrique de l'Ouest, in Le Baffin. Levé au large. Sénégal et la Gambie, vol. 1, Ministère des pêches et de l'environnement, Ottawa, pp. 23-90.
- Sakho I (2011). Evolution et fonctionnement hydro-sédimentaire de la lagune de la Somone, Petite Côte, Sénégal. Thèse de doctorat Université Rouen/UCAD, Dakar, 252p.
- Sall MM (1982). Dynamique et morphogenèse actuelle au Sénégal occidental. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, 604 p.
- Salomons W et Förstner U (1984). Metals in the hydrocycle. Berlin, New-York, Springer-Verlag; 349 p.
- Saulnier I and Mucci A (2000). Trace metal remobilization following the resuspension of estuarine sediments: Saguenay Fjord, Canada. *Applied Geochemistry*, 15 (2): 203-222
- Schecher WD et McAvoy DC (1992). MINEQL+: a software environment for chemical equilibrium modeling. *Computers, Environment and Urban Systems*; 16(1): 65-76.
- Schmidt S, Jouanneau JM, Weber O, Lecroart P, Radakovitch O, Gilbert F and Jezequel D (2007). Sedimentary processes in the Thau Lagoon (France): From seasonal to century time scales. *Estuarine Coastal and Shelf Science*; 72 (3): 534-542.
- Schultz P et Urban NR (2008). Effects of bacterial dynamics on organic matter decomposition and nutrient release from sediments: A modeling study. *Ecological Modelling*; 210: 1-14.
- SHOM (1997). La marée. Les guides du Service Hydrographique et Océanographique de la Marine, 941-MOG, 75 p.
- Shulkin VM, Presley BJ, Kavun VI (2003). Metal concentrations in mussel *Crenomytilus grayanus* and oyster *Crassostrea gigas* in relation to contamination of ambient sediments. *Environ. Int.* 29: 493-502.
- Sies H (1991). Oxidative stress introduction. In : Sies H. (ed.), Oxidative stress oxidants and antioxidants, Academic Press, San Diego, p. 1-15.
- Sigg L, Black F, Buffle J, Cao J, Cleven R, Davison W, Galceran J, Gunkel P, Kalis E, Kistler D (2006). Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental Science and Technology*; 40: 1934-1941.
- Sigg L, Stumm W et Behra P (1992). « Chimie des milieux aquatiques », *Chimie des Eaux Naturelles et des Interfaces dans l'Environnement*, Masson, Paris.
- Silva LFO, Fdez-Ortiz de Vallejuelo S, Martinez-Arkarazo I, Castro K, Oliveira MLS, Sampaio CH (2013). Study of environmental pollution and mineralogical characterization of sediments rivers from Brazilian Coal Mining Acid Drainage. *Sci Total Environ.*, 447: 169-78.

- Simpson SL, Apte SC, Batley GE (2000). Effect of short term resuspension events on the oxidation of cadmium, lead and zinc sulfide phases in anoxic estuarine sediments. *Environmental Science and Technology*, 34: 4533-4537.
- Sipos L, Valenta P, Nurnberg HW, Branica M (1977). Applications of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry: IV. A new voltammetric method for the study of mercury traces in sea water and inland waters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 77: 263-266.
- Smolders R, Bervoets L, Wepener V et Blust R (2003). A conceptual framework for using mussels as biomonitor in whole effluent toxicity. *Human and ecological risk assessment*; 9: 741-760.
- Soares HMVM et Vasconcelos MTSD (1995). Potentiometric stripping analysis vs. Differential pulse anodic stripping voltammetry for copper (II) analysis at relatively positive deposition potential. *Analytica Chemica Acta*; 303: 255-263.
- Sokolowski A, Wolowicz M, Hummel H (2007). Metal sources to the Baltic clam *Macoma balthica* (Mollusca: Bivalvia) in the southern Baltic Sea (the Gulf of Gdansk). *Mar. Environ. Res.* 63: 236-256.
- Sparks DL (1999). Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. In: *Soil physical chemistry* (Ed n.e. D.L. Sparks editor), pp. 135-191. CRC Press, Boca Raton.
- Sparks DL, Scheidegger AM, Strawm DG and Scheckel KG (1999). Kinetics and mechanisms of metal sorption at the mineral-water interface. In: *Mineral-water interfacial reactions: kinetics and mechanisms* (Ed A.C. Society) American Chemical Society Washington D.C. edn, pp. 108-135. ACS Symposium Series 715, Washington D.C.
- Spencer KL, MacLeod CL (2002). Distribution and partitioning of heavy metals in estuarine sediment cores and implications for the use of sediment quality standards. *Hydrology and Earth System Sciences*; 6 (6): 989-998.
- Sposito G (1989). *The chemistry of soils*. Oxford, Oxford University Press. 277p.
- Sprovieri M, Feo ML, Prevedello ML, Manta DS, Sammartino S, Tamburrino S, Marsella E (2007). Heavy metals, HAPs and PCB in surface sediments of the Naples harbor (Southern Italy). *Chemosphere*; 67: 998-1009.
- Stearns DM, Yazzie M, Bradley AS (2005). Uranyl acetate induces hprt mutations and uranurium-DNA adducts in Chinese hamster ovary EM9 cells. *Mutagenesis*; 20 (6): 417-423.
- Stumm W (1992). *Chemistry of the solid-water interface: Process at the mineralwater and particle-water interface in natural systems*. New York, NY, John Wiley&Sons, 428p.
- Stumm W et Morgan JJ (1996). *Aquatic Chemistry*, 3rd edition., Wiley-Interscience Publication, New York.
- Swanson SM (1982). Levels and effects of radionuclides in aquatic fauna of the Beaverlodge Area (Saskatchewan), in S. Publication, ed., No. C-806-5-E-82, Saskatoon, Saskatchewan Research Council, p. 187.
- Swanson SM (1983). Levels of 226Ra, 210Pb and total U in fish near a Saskatchewan uranium mine and mill. *Health Physics*; 45 (1): 67-80.

- Swanson SM (1985). Food-chain transfer of U-series radionuclides in a northern Saskatchewan aquatic system. *Health Physics*; 49 (5): 747-770.
- Tack FMG et Verloo MG (1995). Chemical speciation and fractionation in soil and sediment heavy metal analysis: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*; 59 : 225-238.
- Tada F, Suzuki S (1982). Adsorption and desorption of heavy metals in bottom mud of urban rivers. *Water Res*; 16: 1489-1494.
- Tam NYF and Wong YS (1999). Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities. *J Environ Qual.*, 28: 556-64.
- Temminghoff EJM, Plette ACC, Van Eck R, Van Riemsdijk WH (2000). Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique. *Analytica Chimica Acta*; 417: 149-157.
- Tessier A, Campbell PG, Bisson M (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry*, 51(7), 844-851.
- Tessier A, Carignan R, Belzile N (1994). Processes occurring at the sediment-water interface: emphasis on trace metals. In *Chemical and biological regulation of aquatic systems*. Edited by J. Buffe and R. De Vitre. Lewis Publishers, Boca Raton, Fla. p. 139-175.
- Tessier A, Couillard Y, Campbell PGC, Auclair JC (1993). Modeling Cd partitioning in oxic lake sediments and Cd concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta Grandis Limnol*. *Oceanogr*; 38:1-17.
- Tessier F (1952). Contribution à la stratigraphie et à la paléontologie de la partie ouest du Sénégal (Crétacé et Tertiaire). *Bull. Dir. Mines AOF*, 14, 2T, 571 p.
- Thornton E (Ed.) (1999). *Applied Environmental Geochemistry*, Academic Press, London, p 395.
- Town RM, Van Leeuwen HP (2001). Fundamental features of metal ion determination by stripping chronopotentiometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 509: 58-65.
- Town RM, Van Leeuwen HP (2002). Effects of adsorption in stripping chronopotentiometric metal speciation analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*; 523: 1-15.
- Tranchina L, Basile S, Brai M, Caruso A, Cosentino C, Miccichè S (2008). Distribution of heavy metals in marine sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy). *Water, Air Soil, Pollution*; 191: 245-256.
- Tusseau-Vullemain MH, Gourlay C, Lorgeoux C, Mouchel JM, Buzier R, Gilbin R, Seidel JL, Elbaz-Poulichet F (2007). Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine River basin. *Science of the Total Environment*, 375 (1-3): 244-256.
- Ure AM, Davidson CM (2002). *Chemical speciation in the environment*. Blackwell Publishing, Oxford, England.
- Uré AM, Quevauviller P, Muntau H, Griepink B (1993). Speciation of heavy metals in solid and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 51: 135-151.

- Van Damme A, Degryse F, Smolders E, Sarret G, Dewit J, Swennen R and Manceau A (2010). Zinc speciation in mining and smelter contaminated overbank sediments by exafs spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 74(13): 3707-3720.
- Van Leeuwen HP, Town RM, Buffle J, Cleven R, Davison W, Puy J, Van Riemsdijk WH, Sigg L (2005). Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems *Environmental Science and Technology*; 39: 8545-8556.
- Vansimaeys C (2011). Comportement à long terme de dépôts de sédiments de curage Approche mécanistique du transfert de métaux en milieux poreux non saturé. Thèse Université des sciences et technologies de Lille, Lille, France, 215p.
- Vasconcelos MTSD, Leal MFC (1997). Speciation of Cu, Pb, Cd and Hg in waters of the Oporto coast in Portugal, using pre-concentration in a Chelamine resin column. *Analytica Chimica Acta* ; 353: 189-198.
- Waite DT, Joshi SR et Sommerstad H (1988). The effect of uranium mine tailings on radionuclide concentrations in Langley Bay, Saskatchewan, Canada. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*; 17 (3): 373-380.
- Werner O, Espin RMR, Bopp M et Atzorn R (1991). Abscicic-acid-induced drought tolerance in *Funaria hygrometrica* Hedw. *Planta*; 186: 99-103.
- WHO (World Health Organization) (2001). Depleted uranium: Sources, exposure and health effects.
- Woods A (2009). Tracing the distribution of heavy metals in the sediments of the Pearl River Estuary. M. Sc. Thesis; Durham University.
- Wooster WS, Bakun A et McLain DR, 1976. The seasonal upwelling cycle along the eastern boundary of the North Atlantic. *J. mar. Res.*, 34 : 131-141.
- Worms IAM, Wilkinson KJ (2008). *Anal. Chim. Acta* 616: 95.
- Xia K, Bleam W et Helmke PA (1997). Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and soil humic substances using x-ray absorption spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*; 61(11): 2223-2235.
- Xu H, Zhang J, Ren JL, Liu CL (2006). Aluminum in the macrotidal Yalujiang estuary: Partitioning of Al along the estuarine gradients and flux. *Estuaries* ; 25: 608-621.
- Xuelu G et Chen-tung AC (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Research* ; 46 : 1901-1911.
- Yong RN, Mohamed AMO, Warkentin BP (1992). Principles of contaminant transport in soils. Edition Elsevier, 327p
- Yuan C, Shi J, He B, Liu J, Liang L, Jiang G (2004). Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with the sequential extraction. *Environment International*, 30: 769-783.
- Yuan CG, Schi JB, He B, Liu JF, Liang LN et Jiang GB (2004). Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction. *Environ Int*; 30 (6): 769-783.
- Zhang H, Davison W (1995). Performance Characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in Situ Measurement of Trace Metals in Aqueous Solution. *Analytical Chemistry*; 67: 3391-3400.

- Zhao S, Feng C, Wang D, Liu Y, Shen Z (2013). Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere*, 91: 977-84.
- Zoller WH (1984). Anthropogenic perturbations of metal fluxes into the atmosphere. In *Changing metal cycles and human health*, édité par J.O. Nriagu. Dahlem Konferenzen. Berlin, Springer, pp 27-34
- Zoumis T, Schmidt A, Grigorova L, Calmano W (2001). Contaminants in sediments: remobilization and demobilisation. *Sci Total Environ.*, 266: 195-202.

Annexes

Annexe 1 : Concentration en ETM des matières en suspension ($\mu\text{g}/\text{L}$)

Annexe 2 : Concentration des métaux traces dissous ($\mu\text{g}/\text{L}$) de la colonne d'eau

Annexe 3 : Distribution granulométrique des sédiments et des matières en suspension

Annexe 4 : Distribution géographique de la teneur en ETM ($\mu\text{g}/\text{g}$) des sédiments

Annexe 5 : Variation des AVS et des SEM (mmole/kg) dans les différents sites

Annexe 6: Diop C, Déwaelé D, Toure A, Cabral M, Cazier F, Fall M, Ouddane B, Diouf A. *Study of sediment contamination by trace metals at wastewater discharge points in Dakar (Senegal).* Revue des Sciences de l'Eau, 2012, 25(3) : 277-285.

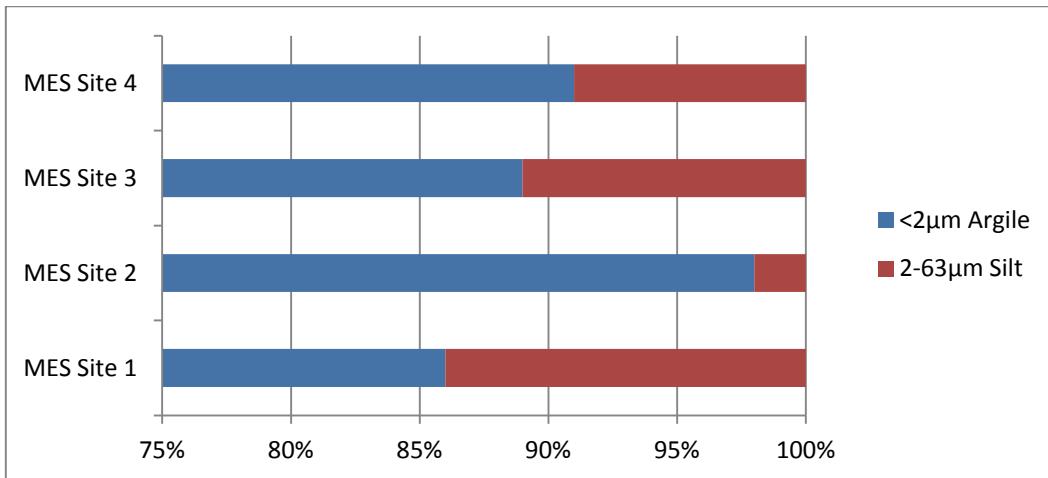
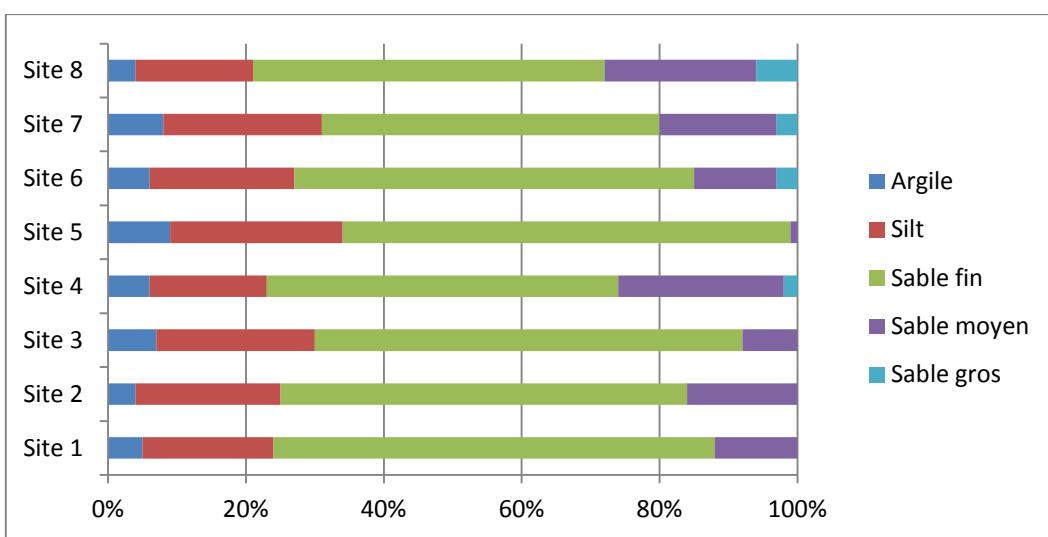
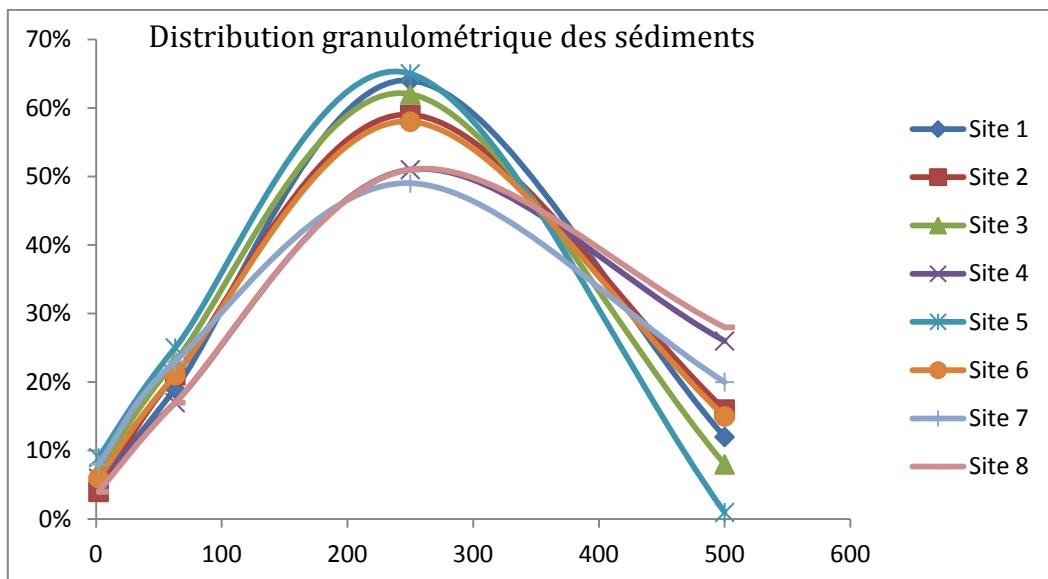
Annexe 1 : Concentration en ETM des matières en suspension ($\mu\text{g/L}$)

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Zn	Pb
Saison sèche et froide 2013								
Site 1	6,364	1,465	0,037	1,207	5,474	0,102	9,518	0,469
Site 2	1,877	0,541	0,044	0,247	1,416	0,022	1,177	0,073
Site 3	1,976	1,022	0,188	0,335	1,652	0,027	0,554	0,471
Site 4	1,377	0,462	0,040	0,218	1,088	0,030	0,546	0,223
Site 5	2,063	2,880	0,070	0,556	1,152	0,044	0,846	0,168
Site 6	3,517	1,150	0,075	0,935	2,100	0,240	2,052	0,177
Site 7	3,504	15,322	0,511	1,374	2,064	0,081	3,566	5,844
Site 8	1,713	2,755	0,088	0,514	1,071	0,064	0,390	0,180
Saison sèche et chaude 2012								
Site 1	1,808	1,471	0,089	0,371	2,985	0,026	4,010	0,716
Site 2	2,520	2,012	0,205	0,711	3,975	0,050	7,048	1,206
Site 3	0,094	0,095	0,004	0,009	0,035	0,000	0,203	0,014
Site 4	3,164	0,810	0,099	0,341	2,737	0,035	12,074	0,772
Site 5	0,112	0,061	0,008	0,021	0,095	0,001	0,309	0,005
Site 6	0,364	0,095	0,023	0,070	0,285	0,005	1,074	0,018
Site 7	2,418	3,895	0,102	0,750	1,505	0,019	0,061	0,200
Site 8	3,138	4,064	0,337	1,423	2,429	0,109	4,526	0,546
Saison humide et chaude 2012								
Site 1	3,641	3,076	0,238	0,985	3,661	0,036	7,391	0,825
Site 2	2,512	1,745	0,160	0,408	1,793	0,005	3,231	0,499
Site 3	0,301	0,284	0,013	0,045	0,106	0,001	0,249	0,056
Site 4	3,103	1,621	0,157	0,517	3,563	0,023	18,315	1,414
Site 5	3,906	4,751	0,169	0,441	4,551	0,041	4,971	0,199
Site 6	4,633	8,941	0,517	2,550	2,832	0,080	4,689	0,635
Site 7	3,215	6,448	0,232	1,736	1,994	0,056	2,219	0,184
Site 8	5,181	8,052	0,405	1,974	2,781	0,081	4,458	0,583

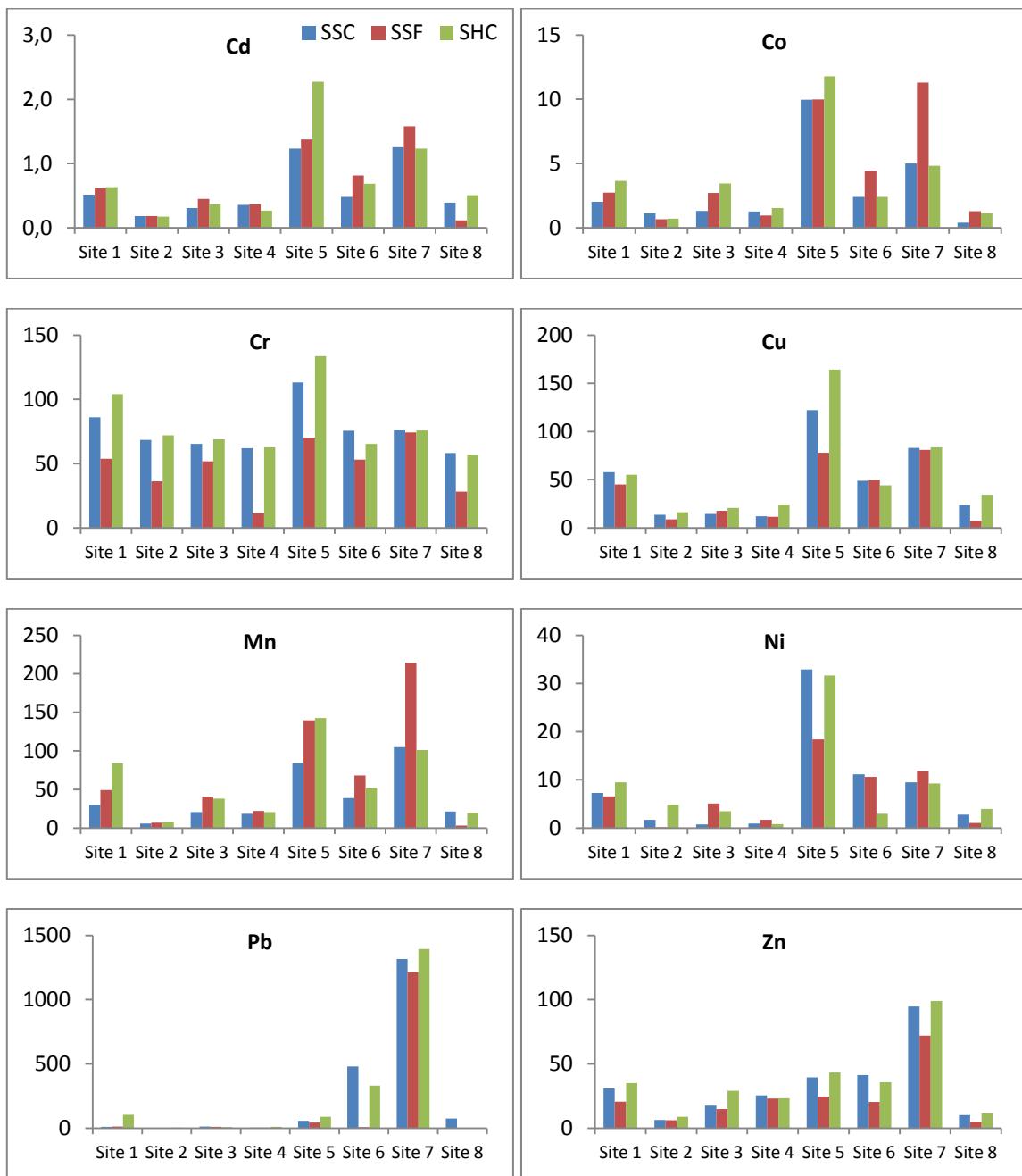
Annexe 2 : Concentration des métaux traces dissous ($\mu\text{g/L}$) de la colonne d'eau

	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Zn	Pb
Saison sèche et froide								
Site 1	0,647	9,904	0,143	1,193	4,502	0,076	34,373	0,991
Site 2	0,282	0,660	0,078	0,042	0,564	0,098	5,364	0,276
Site 3	0,360	0,192	0,096	0,120	0,780	0,006	6,384	0,360
Site 4	0,332	1,881	0,088	0,068	0,624	0,008	5,052	0,284
Site 5	0,360	0,744	0,120	0,180	0,906	0,012	58,810	0,354
Site 6	0,340	3,748	0,104	0,100	0,872	0,012	20,320	0,296
Site 7	0,312	1,152	0,096	0,164	0,612	0,008	13,660	0,288
Site 8	0,384	0,354	0,114	0,042	0,630	0,018	14,032	0,330
Saison sèche et chaude								
Site 1	0,288	7,981	0,189	1,938	3,648	0,211	39,271	0,264
Site 2	0,331	0,876	0,098	1,488	1,578	0,302	6,786	0,222
Site 3	0,288	1,104	0,043	1,716	1,968	0,268	16,674	0,252
Site 4	0,438	8,042	0,113	1,68	2,022	0,205	17,628	0,258
Site 5	0,378	2,054	0,134	0,324	5,268	0,017	57,01	0,69
Site 6	0,546	6,336	0,094	2,94	2,724	0,016	23,13	2,106
Site 7	0,444	4,878	0,107	4,344	1,11	0,012	26,686	2,034
Site 8	0,414	2,142	0,154	1,458	1,05	0,023	17,472	0,264
Saison humide et chaude								
Site 1	0,936	9,668	0,214	3,504	1,602	0,260	45,672	1,56
Site 2	0,384	0,612	0,191	1,11	1,254	0,726	4,206	0,336
Site 3	0,396	0,822	0,057	0,474	1,524	0,301	12,546	0,27
Site 4	0,768	12,126	0,203	1,656	3,096	0,373	21,54	0,756
Site 5	0,354	1,872	0,161	0,612	1,758	0,053	42,91	0,264
Site 6	0,276	1,95	0,117	0,39	2,442	0,095	31,95	0,372
Site 7	0,318	1,71	0,129	0,402	1,902	0,064	16,582	0,42
Site 8	0,432	2,352	0,173	0,528	2,232	0,091	4,566	0,612

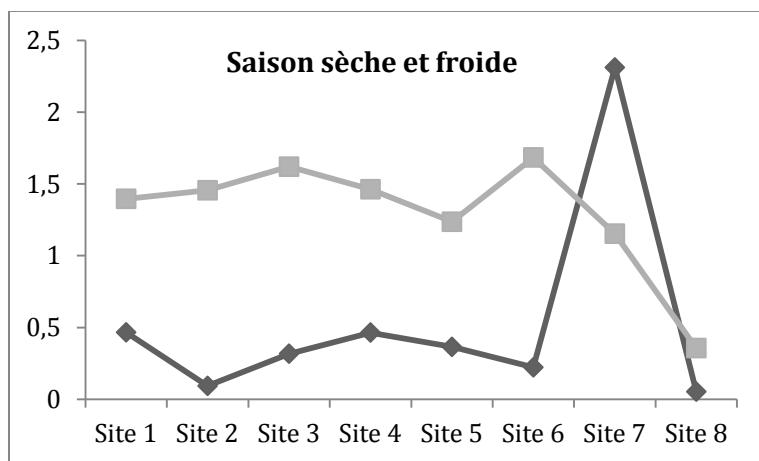
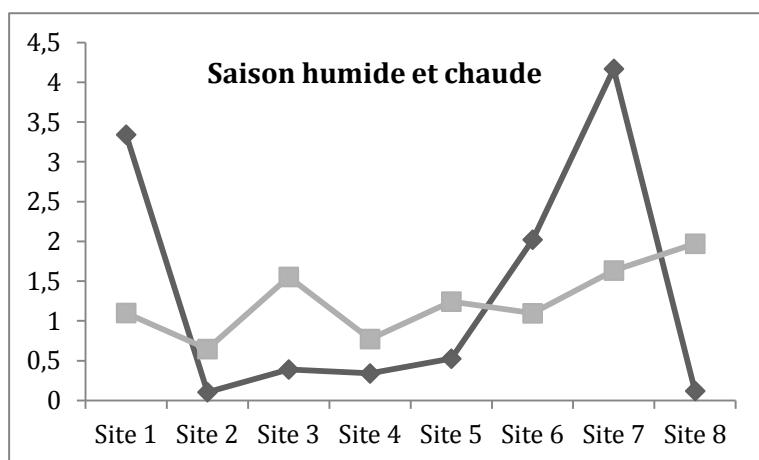
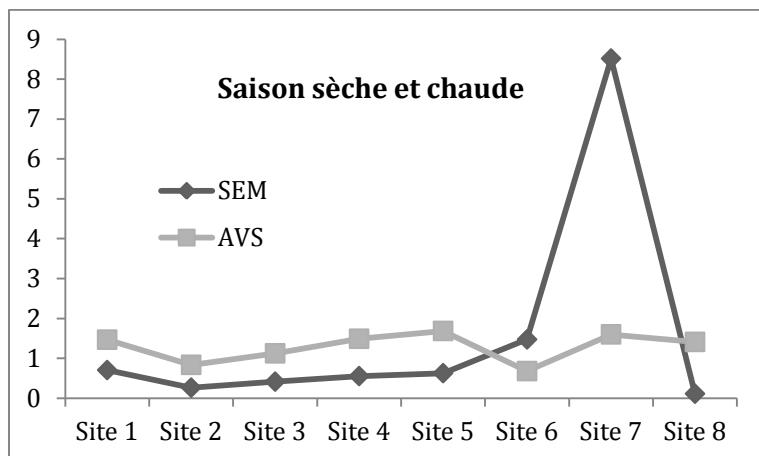
Annexes 3 : Distribution granulométrique des sédiments et des matières en suspension



Annexe 4 : Distribution géographique de la teneur en ETM ($\mu\text{g/g}$) des sédiments



Annexe 5 : Variation des AVS et des SEM (mmole/kg) dans les différents sites



ÉTUDE DE LA CONTAMINATION PAR LES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DES SÉDIMENTS COTIERS AU NIVEAU DES POINTS D'ÉVACUATION DES EAUX USÉES À DAKAR (SÉNÉGAL)

Study of sediment contamination by trace metals at wastewater discharge points in Dakar (Senegal)

CHEIKH DIOP^{1,2,3*}, DOROTHÉE DEWAELE², AMINATA TOURE³, MATHILDE CABRAL³, FABRICE CAZIER², MAMADOU FALL³, BAGHDAD OUDDANE¹, AMADOU DIOUF³

¹Laboratoire Géosystèmes, UMR 8217, CNRS-Lille 1 de l'Université de Lille, France.

²Centre Commun de Mesures, Université du Littoral Côte d'Opale de Dunkerque, 145, Avenue Maurice Schuman
59140 Dunkerque, France.

³Laboratoire de Toxicologie et Hydrologie, Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, BP 5246, Dakar Fann, Sénégal.

Reçu le 6 juillet 2012, accepté le 25 octobre 2012

RÉSUMÉ

Les écosystèmes marins côtiers sont des milieux de plus en plus affectés par l'activité humaine à cause des rejets urbains et l'utilisation de l'océan comme dépotoir pouvant mener à de hauts niveaux de pollution. L'objectif de cette étude était de déterminer les profils de concentration en éléments traces métalliques (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb et Zn) des sédiments dans des zones présumées être contaminées par les rejets des eaux usées à Dakar et d'évaluer leur qualité. Pour ce faire, des échantillons de sédiments ont été prélevés au niveau de cinq points d'évacuation des eaux usées vers la mer à Dakar (Sénégal). Les résultats montrent des caractéristiques géochimiques (granulométrie, alcalinité, teneur en carbone organique et en soufre) comparables. L'évaluation de la qualité des sédiments a été effectuée par le calcul de divers indices. Un enrichissement important des sédiments en cadmium et en plomb a surtout été noté. L'Indice de Pollution Sédimentaire (IPS), qui

estime le degré de contamination d'un site en fonction de la toxicité relative de chaque métal considéré, fait état d'une forte pollution, voire même d'une dangerosité des sédiments étudiés. En effet, le cadmium et le plomb, présents en fortes teneurs dans les sites, contribuent respectivement à l'ordre de 94 % et 5 % à la dangerosité potentielle des sédiments (selon le classement de l'indice de pollution sédimentaire) alors que le zinc, le cuivre, le nickel et le chrome, également présents en fortes concentrations, ne représentent que 1 % de la pollution globale. Des corrélations positives élevées et modérées sont observées entre Pb/Cd, Pb/Co, Cr/Cu, Cr/Zn, Cr/Fe, Cr/Mn, Cu/Ni, Cu/Fe, Cu/Mn et Zn/Mn, indiquant leurs sources communes possibles à partir des activités industrielles et/ou urbaines ainsi que des comportements comparables dans le sédiment.

Mots clés : Métaux lourds, pollution sédimentaire, activités urbaines, eaux usées, Dakar.

Auteur pour correspondance :

Téléphone : (221) 33 824 65 39

Télécopieur : (221) 33 824 65 39

Courriel : cheikh.diop@ed.univ-lille1.fr

ABSTRACT

Coastal marine environments are increasingly affected by human activity because of urban waste, and use of the ocean as a dumping ground could lead to high levels of pollution. The objective of this study was to determine the concentration profiles of trace metals (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb and Zn) in sediments in areas suspected to be contaminated by discharges of wastewater from Dakar, and to evaluate the quality of the sediments. To do this, sediment samples were collected at five points of sewage discharge into the sea near Dakar (Senegal). The results show comparable geochemical characteristics (size, alkalinity, organic carbon content and sulfur content) at the different sites. The assessment of sediment quality was performed by calculating various indices. A substantial enrichment of sediment cadmium and lead was especially noted. The Sediment Pollution Index (SPI), which estimates the degree of contamination of a site based on the relative toxicity of each metal in question, indicated a high degree of pollution or even an environmental hazard for the sediments studied. Indeed, cadmium and lead are present at high concentrations at the sites, each contributing about 94% and 5% to the potential hazard of the sediments (ranked by the SPI index), whereas zinc, copper, nickel and chromium, also present at high concentrations, contribute only about 1% to the overall pollution. High and moderate positive correlations are observed between Pb/Cd, Pb/Co, Cr/Cu, Cr/Zn, Cr/Fe, Cr/Mn, Cu/Ni, Cu/Fe, Cu/Mn and Zn/Mn, indicating their possible common origin from industrial and/or urban sources, and their comparable behavior in the sediment.

Key words: *Trace metals, Sediment pollution, Urban activities, Wastewaters, Dakar.*

1. INTRODUCTION

Les écosystèmes marins côtiers sont des milieux de plus en plus affectés par l'activité humaine. L'industrialisation et le développement urbain, agricole ou touristique des villes en zone côtière sont les principales causes de l'augmentation de la pression exercée sur ces milieux (DABY, 2006; HUANG *et al.*, 2007; MEMET et BÜLENT, 2012; RAO *et al.*, 2007; SULTAN *et al.*, 2011; XUELÜ et CHEN-TUNG, 2012). Les industries métallurgiques et minières connues être des sources de contamination métallique de l'environnement sont généralement implantées dans des zones côtières (AHN *et al.*, 2005; LEE et CORREA, 2005; ROYCHOUDHURY et STARKE, 2006). De plus, les rejets urbains et l'utilisation de l'océan comme dépotoir peuvent mener à de hauts niveaux de pollution dans les écosystèmes marins côtiers (D'ADAMO *et al.*, 2008; RAO *et al.*, 2007; SMOLDERS *et al.*, 2003). En effet, les

eaux usées qui, dans de nombreux pays, ne sont que peu ou pas traitées, transportent et déversent de nombreux polluants dans les eaux côtières favorisant ainsi la bioaccumulation d'éléments toxiques dans les organismes marins dont le transport le long de la chaîne alimentaire représente un danger pour la santé humaine (BOENING, 1999; DABY, 2006).

Au Sénégal, la région de Dakar, qui représente 0,3 % de la superficie du pays, concentre plus de 80 % des industries au plan national (OIS, 2010) et plus de 25 % de la population. Malgré cette pression humaine et industrielle, Dakar ne dispose que d'un réseau d'évacuation des eaux usées et pluviales de 623 km avec une seule station d'épuration et de traitement des eaux usées. Cette station, qui a un débit moyen journalier de 9 600 m³, ne traite que 13 % du volume d'eaux usées produit à Dakar (ONAS, 2005). De plus, 70 % des effluents collectés proviennent des industries (raffinerie, huilerie, poissonnerie, brasserie) (GAYE et NIANG, 2002). Dès lors, d'importantes quantités d'eaux usées domestiques et industrielles contenant divers polluants (métaux lourds, colorants, polluants organiques etc.) sont ainsi rejetées en permanence dans la mer, ce qui s'est traduit par une dégradation de la qualité du milieu aquatique.

Ce constat a suscité des interrogations quant à la teneur en éléments chimiques des eaux côtières de Dakar, en particulier en métaux lourds, si l'on sait que ces métaux ne sont pas biodégradables et peuvent entraîner des effets néfastes sur la flore aquatique, les ressources halieutiques et sur les êtres humains. Or, à notre connaissance, aucune étude sur la pollution métallique de l'eau et des sédiments n'a été effectuée pour diagnostiquer la qualité du milieu. L'objectif de cette étude est de déterminer les profils de concentration en éléments traces métalliques (Cd, Cr, Cu, Co, Ni, Pb et Zn) des sédiments dans des zones présumées être contaminées par les rejets des eaux usées à Dakar et d'évaluer leur qualité. En effet, les sédiments contaminés constituent des sources potentielles de pollution de la colonne d'eau suite à des perturbations physiques (dragage) ou biogéochimiques (BOUGHRIET *et al.*, 2007).

2. MATÉRIEL ET MÉTHODE

2.1 Échantillonnage et traitement

Les échantillons de sédiment ont été prélevés au mois d'octobre 2011 le long de la côte de Dakar au niveau de cinq points d'évacuation des eaux usées vers la mer. Les sites 1 et 2 correspondent aux points de rejet d'eaux usées domestiques brutes, les sites 3 et 4 aux points de rejet d'eaux traitées par la station d'épuration et le site 5 au point de rejet d'eaux usées industrielles et domestiques non traitées (Figure 1).

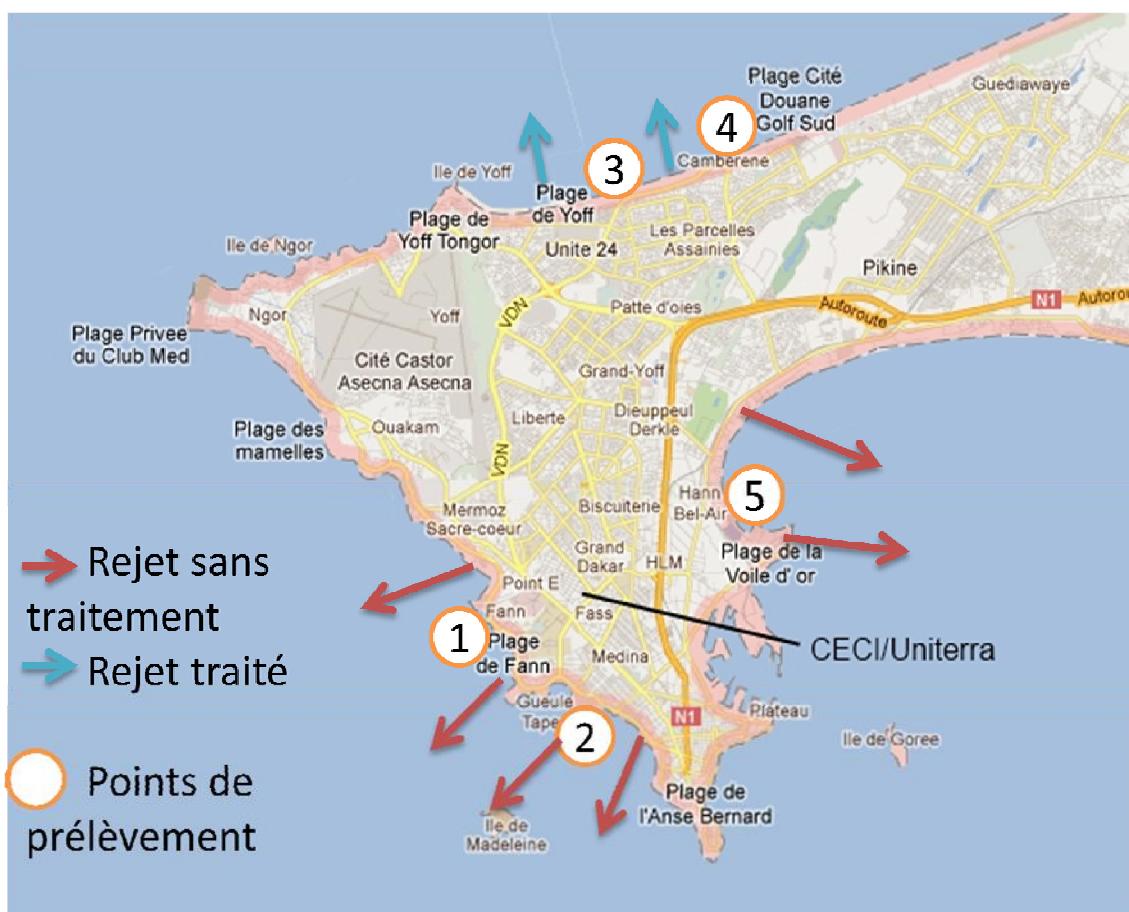


Figure 1. Carte de prélèvement avec les différents points d'évacuation des eaux usées.
Sampling locations and the various points of wastewater discharge.

Les sédiments ont été prélevés en surface par raclage dans des tubes de 200 mL qui sont remplis au plein. Au laboratoire, la couche superficielle du sédiment potentiellement oxydée par l'oxygène est éliminée et une partie du sédiment est séchée sous hotte à flux laminaire puis broyée dans un mortier et tamisée à 63 µm afin d'obtenir la fraction fine. Cette dernière qui contient essentiellement les métaux lourds est utilisée pour la détermination du carbone organique particulaire et des éléments métalliques.

2.2 Techniques analytiques

Le pH a été mesuré *in situ* dans l'eau par potentiométrie à l'aide d'une électrode de verre combinée à une électrode référence Ag/AgCl, [KCl] = 3M. L'électrode de mesure a été introduite dans le sédiment et la lecture est faite après stabilisation de l'appareil. L'alcalinité, qui correspond à la quantité d'acide nécessaire à la neutralisation des bases présentes dans l'échantillon, est déterminée par titrage potentiométrique avec de l'acide chlorhydrique 0,02M à l'aide

d'un titrateur automatique (Metrohm modèle Titrino 736GP) après extraction de l'eau par centrifugation.

L'analyse granulométrique des sédiments est effectuée à l'aide d'un granulomètre laser (Malvern Master-sizer 2000). En fonction de la taille de leurs particules, les sédiments sont classés en deux groupes : les sédiments grossiers (diamètre > 63 µm) constitués de gravier (diamètre > 2 mm) et de sable (63 µm < diamètre < 2 mm) et les sédiments fins (diamètre < 63 µm) composés de silt (2 µm < diamètre < 63 µm) et d'argile (diamètre < 2 µm) (BELLAIR et POMEROL, 1977). La teneur en eau est déterminée par différence pondérale avant et après séchage du sédiment frais sous hotte à flux laminaire à la suite de la stabilisation de la masse. Le carbone total particulaire, l'azote et le soufre sont déterminés sur la fraction 63 µm du sédiment à l'aide d'un analyseur élémentaire (CHNS Thermo Scientific, Flash 2000) équipé d'un détecteur interne TCD. La calibration de l'appareil s'est faite avec un standard de sol et l'oxydation se fait à 950 °C. Le carbone organique est estimé en faisant la différence entre le carbone total et le carbone inorganique obtenu après calcination du sédiment à

450 °C pendant 24 h, ce qui permettait d'éliminer la matière organique.

Les éléments métalliques totaux du sédiment sont analysés à l'ICP-OES (Thermo Scientific, iCAP 6000 Séries) et l'ICP-MS (Varian 820-MS) après minéralisation totale de la fraction sédimentaire 63 µm. Cette attaque est effectuée selon le protocole proposé par OUDDANE (1990) et modifié par BILLON (2001). Environ 200 mg de sédiment sont introduits dans un réacteur en téflon et on a ajouté 5 mL d'acide fluorhydrique 40 %, 5 mL d'acide chlorhydrique 37 % et 2,5 mL d'acide nitrique 69 %. La minéralisation est effectuée au micro onde (CEM Corporation, Mars 5 x-pres) à 180 °C pendant 25 minutes et la neutralisation de l'acide fluorhydrique se fait en ajoutant de l'acide borique 4 %. À la fin de la neutralisation, le minéralisat est versé dans un tube en téflon de 50 mL qui est complété avec de l'eau ultra pure au volume puis filtré. Cette procédure a été validée en pratiquant la même extraction sur un sédiment standard certifié HISS-1 (Conseil national de recherches du Canada, matériaux de référence certifiés, sédiments marins) et les résultats obtenus sont comparés aux valeurs certifiées dans le tableau 1.

inférieure à 63 µm est dominante, variant entre 55 et 65 % en fonction des sites. Nos sédiments semblent donc homogènes de par leur texture, ce qui réduirait les éventuels artefacts d'origine physique.

L'analyse élémentaire montre que nos échantillons sont pauvres en carbone organique avec une teneur moyenne de $0,12 \pm 0,04$ %. La détermination du rapport C/N donne une valeur moyenne de $24,9 \pm 8,4$. À l'équilibre, un rapport C/N compris entre 6 et 7 correspondrait au phytoplancton marin frais. Dans nos sédiments, ce rapport varie entre 12,6 et 33,2, suggérant la présence de matières organiques relativement anciennes et réfractaires comme les substances humiques. Ce rapport élevé indique également une origine de la matière organique probablement terrigène (SUFFET et MCCARTHY, 1987). Le ratio S/C montre une certaine disparité entre les sites avec des valeurs très faibles qui varient de 0,12 (site 3) à 0,69 (site 5) donnant une moyenne de $0,27 \pm 0,24$. Ces données suggèrent, d'une part, que la plupart du temps, le dépôt du sulfure dans nos sédiments se fait en condition oxique (MORSE et BERNER, 1995) et, d'autre part, témoignent d'une oxygénéation suffisante de l'interface eau/sédiment. Par ailleurs, les ratios C/N et S/C obtenus dans notre étude sont comparables à ceux obtenus par MBASSANI *et al.* (2003) au niveau de la plate-forme atlantique sénégalaise avec des valeurs moyennes respectives de 23 et 0,36 avec les mêmes disparités que nous avons notées.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les paramètres mesurés sont résumés dans le tableau 2. Les valeurs de pH dans les cinq sites sont basiques variant de 9,02 à 9,66 avec une moyenne de $9,2 \pm 0,27$. Les eaux interstitielles présentent une alcalinité variant de 7 mmoles•L⁻¹ à 9,6 mmoles•L⁻¹ avec une moyenne de $8,52 \pm 1,02$. Il existe une corrélation positive entre le pH et l'alcalinité.

La distribution granulométrique des sédiments est représentée dans la figure 2. Elle montre que la fraction

Les teneurs en éléments traces métalliques des sédiments par attaque totale montrent que le Cd et le Pb ont des concentrations très fortes par rapport aux valeurs obtenues par KIKOUAMA *et al.* (2009) à Dakar dans le kaolin (Tableau 2). Les autres éléments présentent des teneurs moins importantes. Pour évaluer le niveau de pollution des sédiments, nous avons déterminé un certain nombre de paramètres de qualité qui sont le facteur d'enrichissement, l'indice de pollution sédimentaire (IPS) et l'indice de charge de pollution (PLI).

Tableau 1. Valeurs mesurées et certifiées des éléments traces métalliques ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) du sédiment standard certifié HISS1-1.

Table 1. Measured and certified concentrations of trace metals ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in the sediment standard reference material HISS1-1.

Éléments	Mesurés	Certifiés
Al	7,3+0,5	7,3+0,5
Cd	0,028+0,005	0,024+0,009
Cr	39+8	30+6,8
Cu	2,16+0,56	2,29+0,37
Ni	2,2+0,3	2,16+0,26
Pb	3,25+0,32	3,13+0,4
Zn	4,7+0,6	4,94+0,79

3.1 Facteur d'enrichissement

Les métaux sont principalement associés aux particules fines (argiles, oxydes et hydroxydes de fer, matières organiques, sulfures, etc.), et il serait donc nécessaire d'exprimer les concentrations des éléments traces métalliques (ETM) en fonction d'un paramètre lié à la granulométrie des sédiments. Pour cela, nous avons choisi de normaliser les concentrations des ETM mesurées par rapport à l'aluminium, constituant majeur des minéraux argileux, et qui s'avère être un bon traceur de la fraction fine. De plus, cet élément se trouve en fortes concentrations dans les sédiments de sorte qu'un enrichissement artificiel lié à un apport anthropique est peu probable et étant donné qu'il est un élément réfractaire, sa diffusion massive vers l'eau ne se produit pas. Cette normalisation, qui consiste

Tableau 2. Paramètres physicochimiques et teneur en métaux lourds des sédiments.
Table 2. Physicochemical characteristics and trace metal concentrations in sediment samples.

Sites	pH	Alc (mM)	Éléments traces métalliques ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)						
			Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	9,02	7	600	3 000	35 650	8 800	6 750	53 450	12 800
2	9,66	9,6	673	2 211	46 250	25 673	10 192	77 451	26 730
3	9,07	9	509	7 222	11 343	5 416	9 444	65 509	3 981
4	9,02	8	734	11 376	7 889	5 504	4 908	115 917	2 706
5	9,23	9	727	2 454	38 727	4 500	5 454	61 181	30 818
Moyenne	9,2	8,5	648	5 252	27 972	9 978	7 349	74 701	15 407
KIKOUAMA <i>et al.</i> (2009)			440	6 820	51 400	24 840	12 550	12 685	45 130

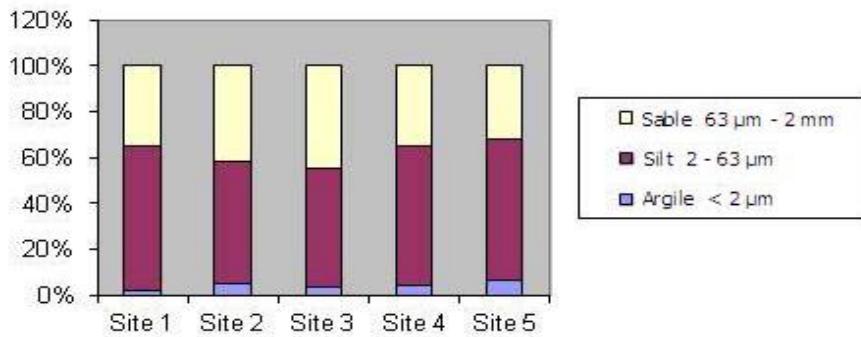


Figure 2. Répartition granulométrique des sédiments.
Size distribution of the sediments.

à exprimer le ratio de la teneur d'une substance donnée par rapport à celle du facteur normalisant, ici Al, permet ainsi de définir le facteur d'enrichissement FE d'un élément trace métallique donné dans le sédiment. Ce facteur d'enrichissement est exprimé par la formule suivante (Équation 1) :

$$\text{FE} = \{\text{Me} / \text{Al}\}_{\text{sediment}} / \{\text{Me} / \text{Al}\}_{\text{reference}} \quad (1)$$

Les facteurs d'enrichissement calculés (Tableau 3) pour nos sites montrent une forte contamination en Cd et en Pb (FEmoyen Cd = 23 et FEmoyen Pb = 86) et un faible enrichissement pour les autres éléments par rapport aux valeurs de fond géologiques produites par KIKOUAMA *et al.* (2009). Selon la classification de SAKAN *et al.* (2009), les sites 1, 2, 3 et 4 sont sévèrement contaminés en Cd ($10 < \text{FECd} < 25$) et le site 5 est très sévèrement enrichi ($25 < \text{FECd} < 50$); pour l'enrichissement en Pb, le site 1 est très sévèrement enrichi ($25 < \text{FEPb} < 50$), les autres sites montrent une contamination extrêmement sévère ($\text{FEPb} > 50$). Cet enrichissement témoigne d'une forte pollution, d'où l'intérêt de faire un carottage pour étudier l'historique de cette pollution. S'agissant du Cu, Cr, Ni et Zn, les sites 1, 2, 3 et 4 présentent un enrichissement modéré ($5 < \text{FE} < 10$); par contre, le site 5 donne une contamination modérément sévère. D'après ZHANG et LIU (2000), un FE

compris entre 0,05 et 1,5 indique que le métal est entièrement cristallisé dans le sédiment alors qu'un FE supérieur à 1,5 suggère une origine anthropique. Dans cette étude, la moyenne des FE de tous les métaux est supérieure à 1,5, suggérant l'origine anthropique des métaux dans le sédiment.

3.2 Indice de pollution sédimentaire

Le calcul des facteurs d'enrichissement a permis d'établir un classement de nos sédiments en fonction de leur contamination métallique mais il ne prend pas en compte la notion de toxicité liée à chaque métal. Ainsi, RUBIO *et al.* (2000) ont introduit l'indice de pollution sédimentaire (IPS) qui est la somme linéaire de FE prenant en compte la toxicité relative de chaque métal en lui affectant un facteur pondérateur. Un poids de 1 est assigné à Cr et Zn, 2 à Cu et Ni, 5 à Pb et 300 à Cd (RUBIO *et al.*, 2000; SINGH *et al.*, 2002). Ainsi, IPS peut être exprimé par la formule suivante (Équation 2) :

$$\text{IPS} = \sum (\text{FE}_m * W_m) / \sum W_m \quad (2)$$

avec :

FEm : facteur d'enrichissement du métal m;

Wm : poids de toxicité ou facteur pondérateur du métal m.

Tableau 3. Facteur d'enrichissement (FE) et Indice de Pollution Sédimentaire (IPS) des sites étudiés.
Table 3. Enrichment factor (EF) and Sediment Pollution Index (SPI) for sediments from the studied sites.

Sites	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Co	IPS
1	14,7	7,5	3,8	5,8	45,9	3,1	4,7	15,1
2	17,7	10,4	11,9	9,4	70,6	6,8	3,7	18,4
3	13,3	2,5	2,5	8,7	59,5	1,1	12,2	13,9
4	20,5	1,8	2,7	4,8	112,2	0,7	20,5	21,6
5	48,8	22,3	5,3	12,8	142,7	20,2	10,6	49,7
Moyenne	23	9	5	8	86	6	10	23,7

L'IPS s'accompagne de cinq classes de pollution qui se repartissent entre le sédiment sain ($0 < \text{IPS} < 2$) et le sédiment dangereux ($\text{IPS} > 20$) (SINGH *et al.*, 2002). Sur la base de cette classification, les sites 1, 2 et 3 sont fortement pollués ($10 < \text{IPS} < 20$) alors que les sites 4 et 5 sont dangereux ($\text{IPS} > 20$) (Tableau 3). Ainsi, nos sites peuvent être classés par ordre croissant de pollution de manière suivante : site 3 – site 1 – site 2 – site 4 – site 5. Ce classement montre que la station d'épuration ne parvient pas à traiter toutes les eaux usées, ce qui peut expliquer l'IPS élevé (21,4) du site 4; par contre, l'IPS 49,7 du site 5 témoigne du déversement des eaux industrielles non traitées dans ce milieu. Les fortes pollutions notées dans les sites 1, 2 et 3 peuvent s'expliquer par le non-traitement des eaux usées urbaines qui y sont rejetées. En outre, le Cd et le Pb contribuent respectivement à l'IPS à l'ordre 93 % et 6 %; les autres éléments ne représentent que 1 % de cet indice.

3.3 Pollution Load Index (PLI)

Pour mettre en exergue l'impact des activités urbaines sur la qualité des sédiments, l'indice de charge de pollution (PLI) introduit par TOMLINSON *et al.* (1980) est déterminé selon la relation suivante (Équation 3) :

$$\text{PLI} = (\text{FE}_{m_1} * \text{FE}_{m_2} * \dots * \text{FE}_n)^{1/n} \quad (3)$$

Dans ce travail, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb et Zn ont fait l'objet d'une évaluation, ce qui fait que $n = 6$. Les valeurs de PLI calculées pour les sites 1, 2, 3, 4 et 5 sont respectivement 8; 14; 6; 6 et 24. Ces résultats sont en corrélation avec les valeurs d'IPS obtenues (Figure 3). Ce graphique suggère que plus la charge de pollution est importante, plus le sédiment est pollué. Cependant, il est judicieux de souligner la valeur élevée de R^2 (0,82) qui est peut-être trompeuse, d'autant plus qu'elle est surtout influencée par la forte valeur de l'IPS notée au site 5 et due aux rejets industriels. Néanmoins, la charge de pollution est proportionnelle à la quantité d'eaux usées rejetées, donc à

l'urbanisation, ce qui confirme les indices obtenus dans nos sites à l'exception du site 5 où on peut constater que l'urbanisation est moins importante mais les activités industrielles sont dominantes.

3.4 Relation entre éléments

Le tableau 4 présente la matrice des coefficients de corrélation des métaux lourds dans les sédiments de la zone urbaine de Dakar. Des corrélations positives élevées et modérées sont observées entre Pb/Cd, Pb/Co, Cr/Cu, Cr/Zn, Cr/Fe, Cr/Mn, Cu/Ni, Cu/Fe, Cu/Mn et Zn/Mn, indiquant leurs sources communes possibles à partir des activités industrielles et/ou urbaines ainsi que des comportements comparables dans le sédiment. Par ailleurs, en condition oxygénée, les hydroxydes de Fe et de Mn sont sous une forme oxydée influençant de manière importante le comportement de certains métaux dans les écosystèmes aquatiques (HOROWITZ, 1991). Les corrélations négatives notées avec le Fe et le Mn vis-à-vis du Cd, Co et Pb montrent que ces hydroxydes ont précipité ces éléments au sein du sédiment. De plus, les teneurs faibles de nos sédiments en carbone organique peuvent expliquer que les hydroxydes de Fe et de Mn seraient les principales phases fixatrices des métaux d'autant plus qu'il s'agit de sédiment de surface donc les sulfures seront sous forme oxydée ne pouvant pas ainsi piéger les métaux.

4. CONCLUSION

L'évaluation de la qualité des sédiments a été effectuée par le calcul de divers indices. Un enrichissement important des sédiments en cadmium et en plomb a été surtout noté. L'IPS qui estime le degré de contamination d'un site en fonction de la toxicité relative de chaque métal considéré fait état d'une forte pollution, voire même d'une dangerosité des sédiments

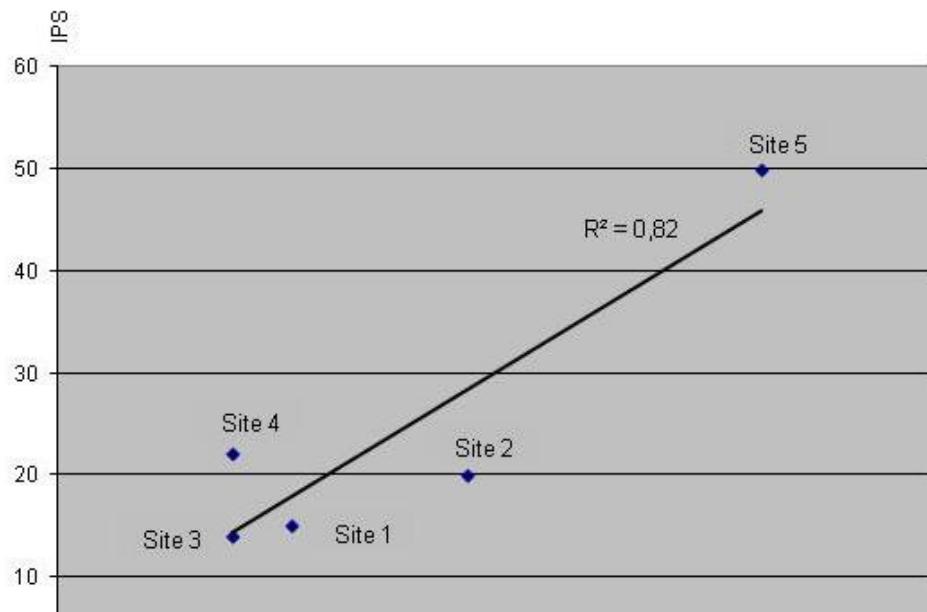


Figure 3. Pollution sédimentaire *vs.* charge de pollution urbaine.
Sediment pollution vs. urban pollution load.

Tableau 4. Corrélation entre les éléments métalliques dans le sédiment.
Table 4. *Inter-element correlation matrix for trace metals in sediments.*

Éléments	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Cd	1								
Co	0,04	1							
Cr	0,23	-0,94	1						
Cu	0,08	-0,46	0,62	1					
Ni	-0,61	-0,34	0,25	0,67	1				
Pb	0,52	0,79	-0,55	-0,01	-0,32	1			
Zn	0,43	-0,83	0,89	0,45	0,09	-0,42	1		
Fe	-0,14	-0,69	0,73	0,65	0,38	-0,47	0,36	1	
Mn	-0,07	-0,84	0,93	0,8	0,44	-0,45	0,67	0,91	1

étudiés. En effet, le cadmium et le plomb, présents en fortes teneurs dans les sites, contribuent respectivement de l'ordre de 94 % et 5 % à la dangerosité potentielle des sédiments (selon le classement de l'indice de pollution sédimentaire) alors que le zinc, le cuivre, le nickel et le chrome, également présents en fortes concentrations, ne représentent que 1 % de la pollution globale. Cet indice élevé, qui a permis de classer les sites par ordre croissant de pollution, n'est pourtant pas forcément un

signe de toxicité réelle vis-à-vis des organismes benthiques présents dans les sédiments. Il s'avère donc nécessaire d'évaluer la toxicité des métaux par des études qui vont prendre en compte leur biodisponibilité, car ils peuvent être piégés par les sulfures, et de confirmer par des bioessais. Par ailleurs, les données du PLI montrent que cette contamination est principalement due aux activités humaines et industrielles.

5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AHN J.S., Y.S. PARK, J.Y. KIM et K.W. KIM (2005). Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environ. Geochem. Health*, 27, 147-157.
- BELLAIR P. et C. POMEROL (1977). *Eléments de géologie*. Armand Colin, Paris, France, 528 p.
- BILLON G. (2001). *Géochimie des métaux et du soufre dans les sédiments des estuaires de la Seine et de l'Authie*. Thèse de Doctorat, Univ. Lille 1, Lille, France, 230 p.
- BOENING D.W. (1999). An evaluation of bivalves as biomonitor of heavy metals pollution in marine waters. *Environ. Monitor. Assess.*, 55, 459-470.
- BOUGHRIET A., N. PROIX, G. BILLON, P. RECOURT et B. OUDDANE (2007). Environmental impacts of heavy metal discharges from a smelter in Deûle-canal sediments (Northern France): concentration levels and chemical distribution. *Water Air Soil Pollut.*, 180, 83-95.
- D'ADAMO R., M. DI STASIO et A. FABBROCHINI (2008). Migratory crustaceans as biomonitor of metal pollution in their nursery areas. The Lesina lagoon (SE Italy) as a case study. *Environ. Monitor. Assess.*, 143, 15-24.
- DABY D. (2006). Coastal pollution and potential biomonitor of metals in Mauritius. *Water Air Soil Pollut.*, 174, 63-91.
- GAYE M. et S. NIANG (2002). *Politique d'assainissement au Sénégal et épuration des eaux usées*. Édition ENDA, Dakar, Sénégal, 42 p.
- HOROWITZ A.J. (1991). A primer on sediment-trace element chemistry. Lewis Publishers, Chelsea, MI, U.S.A., 136 p.
- HUANG H., J.Y. WU et J.H. WU (2007). Heavy metal monitoring using bivalved shellfish from Zhejiang coastal waters, East China Sea. *Environ. Monitor. Assess.*, 129, 315-320.
- KIKOUAMA ODILON J.R., K.L. KONAN, A. KATTY, J.P. BONNET, L. BALDÉ et N. YAGOUBI (2009). Physicochemical characterization of edible clays and release of trace elements. *Appl. Clay Sci.*, 43, 135-141.
- LEE M.R. et J.A. CORREA (2005). Effect of copper mine tailings disposal on littoral meiofaunal assemblages in the Atacama region of Northern Chile. *Mar. Environ. Res.*, 59, 1-18.
- MBASSANI NZOUSSI P., J.R. DISNAR et F. LAGGOUN-DE'ARGE (2003). Organic matter characteristics of Cenomanian-Turonian source rocks: implications for petroleum and gas exploration onshore Senegal. *Mar. Petrol. Geol.*, 20, 411-427.
- MEMET V. et S. BÜLENT (2012). Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *Catena*, 92, 1-10.
- MORSE W.J. et A.R. BERNER (1995). What determines sedimentary C/S ratio. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1073-1077.
- OIS (OBSERVATOIRE DES INDUSTRIES DU SÉNÉGAL) (2010). *Répartition régionale des industries en 2000*. [http://www.obs-industrie.sn/PRI\(extrait\).htm](http://www.obs-industrie.sn/PRI(extrait).htm) (consulté le 27/04/2010).
- ONAS (OFFICE NATIONAL DE L'ASSAINISSEMENT DU SÉNÉGAL) (2005). *Rejet en mer des eaux usées à Dakar*. http://www.onas.sn/joomla/index.php?option=com_content&view=article&id=1%3Aprésentation-de-la-step-de-camberene&Itemid=48&lang=fr (consulté le 25/02/2010).
- OUDDANE B. (1990). *Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine*. Thèse de Doctorat, Univ. Lille 1, Lille, France, 227 p.
- RAO J.V., P. KAVITHA, K. SRIKANTH, P.K. USMAN et T.G. RAO (2007). Environmental contamination using accumulation of metals in marine sponges, *Sigmadocia fibulata* inhabiting the coastal waters of Gulf of Mannar, India. *Toxicol. Environ. Chem.*, 89, 487-498.
- ROYCHOUDHURY A.N. et M.F. STARKE (2006). Partitioning and mobility of trace metals in the Blesbokspruit: impact assessment of dewatering of mine waters in the East Rand, South Africa. *Appl. Geochem.*, 21, 1044-1063.
- RUBIO B., M.A. NOMBELA et F. VILAS (2000). Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar. Pollut. Bull.*, 40, 968-980.
- SAKAN S.M., D.S. DJORDJEVIC, D.D. MANOJLOVIC et P.S. POLIC (2009). Assessment of heavy metal pollutants accumulation in the Tisza River sediments. *J. Environ. Manage.*, 90, 3382-3390.

SINGH M., G. MÜLLE et I.B. SINGH (2002). Heavy metals in freshly deposited stream sediments of rivers associated with urbanisation of the Ganga plain, India. *Water Air Soil Pollut.*, 141, 35-54.

SMOLDERS R., L. BERVOETS, V. WEPENER et R. BLUST (2003). A conceptual framework for using mussels as biomonitoring in whole effluent toxicity. *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 9, 741-760.

SUFFET I.H. et P. MACCARTHY (1987). *Aquatic humic substances*. Vol 219, American Chemical Society, Washington, DC, USA, 864 p.

SULTAN K., A.S. NOOR et P. STEFAN (2011). Distribution of Pb, As, Cd, Sn and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *J. Hydro-Environ. Res.*, 5, 169-176.

TOMLINSON D.C., J.G. WILSON, C.R. HARRIS et D.W. JEFFERY (1980). Problems in the assessment of heavy metals levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Wiss. Meeresunters.*, 33, 566-575.

XUELU G., A.C. CHEN-TUNG (2012). Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Res.*, 46, 1901-1911.

ZHANG J et C.L. LIU (2000). Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 54, 1051-1070.