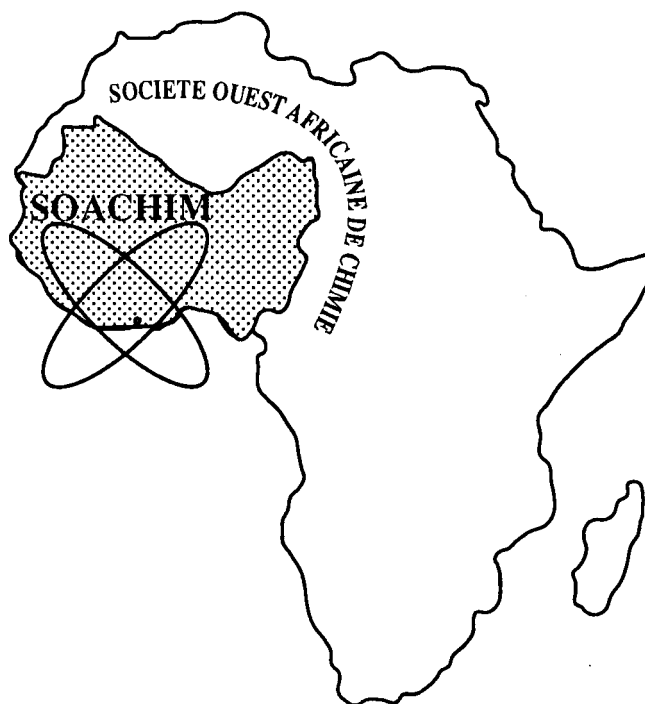


Extraction simple de métaux lourds des sols aux alentours de l'usine de traitement de phosphate de Kpémé.

**Etsè Aziablé, Magnoudéwa B. Bodjona,
Sanonka Tchéguéni, Koffi A. Kili,
Gado Tchangbédji, Mohammed El Meray.**

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

J. Soc. Ouest-Afr. Chim.(2016), 041 : 28 - 34
21^{ème} Année, Juin 2016



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2
Cote INIST (CNRS France) : <27680>
Site Web: <http://www.soachim.org>

Extraction simple de métaux lourds des sols aux alentours de l'usine de traitement de phosphate de Kpémé.

Etsè Aziablé^{1*}, Magnoudéwa B. Bodjona¹, Sanonka Tchégouéni¹, Koffi A. Kili¹, Gado Tchagnbédji¹, Mohammed El Meray².

1. Laboratoire de Gestion, Traitement et Valorisation des Déchets (G.T.V.D.), Faculté des Sciences, Université de Lomé, BP : 1515 Lomé -Togo

2. Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux et Environnement(LPCME), Faculté des Sciences Semlalia de l'Université Cadi Ayyad, Boulevard le prince Moulay Abdallah, BP : 2390-40000, Marrakech, Maroc.

(Reçu le 11/03/2016 – Accepté après corrections le 17/10/ 2016)

Résumé : L'exploitation du phosphate à Kpémé au Togo, contribue énormément à l'économie du pays. Cependant, cette exploitation n'est pas sans conséquence sur l'environnement.

Le présent travail a pour objectif d'évaluer la teneur en métaux lourds et la biodisponibilité de ces métaux dans les sols aux alentours de l'usine de traitement de phosphate de Kpémé. La technique d'extraction simple est utilisée pour évaluer la biodisponibilité des métaux. Quatre extractants tels que l'EDTA, CH₃COONH₄, HCl et CaCl₂, 2H₂O ont été utilisés pour effectuer l'extraction simple des métaux. Les résultats montrent l'EDTA comme l'extractant le plus agressif. En effet, l'extractibilité à l'EDTA a permis de mettre en évidence la fraction potentiellement biodisponible qui est de 2,03% pour le Pb, 27,91% pour le Cd, 10,42% pour le Cu et 20,11% pour le Zn pour le site d'Aglomé II et, pour le site de Kpémé, de 20,45% pour le Pb, 10,52% pour le Cu et 28,52% pour le Zn. Cette fraction potentiellement biodisponible peut avoir comme conséquence, à terme, des risques pour le développement des plantes voire la santé des hommes et des animaux.

Mots clés : Métaux lourds; Extraction simple; mobilité; biodisponibilité.

Simple extraction of heavy metals in soils around the phosphate processing plant of Kpémé.

Abstract: The phosphate mining at Kpémé in Togo contributes greatly to the economy of the country. However, this mining has some consequences on the environment.

This work aims to evaluate the content of heavy metals and bioavailability of these metals in soils around the phosphate processing plant of Kpémé. Simple extraction technique, are used to evaluate the bioavailability of metals. Four extracting agents such as the EDTA, the CH₃COONH₄, the HCl and CaCl₂, the 2H₂O were used to perform simple extraction of metals. The results showed that EDTA is the most aggressive extracting agent. Indeed, the extractability to EDTA allowed to highlight the potentially bioavailable fraction that is 2.03% for Pb, 27.91% for Cd, 10.42% for Cu and 20.11 % for Zn for the site of Agglomé II and for the site Kpémé, 20.45% for Pb, 10.52% for Cu and 28.52% for Zn. In the end, this potentially bioavailable fraction can result in risks for the development of plants or even the health of human beings and animals.

Keywords: Heavy metals; extractants; mobility; bioavailability.

* **Auteur de correspondance :** E-mail : meaziablé@yahoo.fr Tél : (00228)92404725

1. Introduction

Les métaux lourds dans les sols résultent non seulement des processus naturels ^[1], mais aussi aux entrées potentiellement anthropiques ^[1]. Le devenir de ces métaux dans l'environnement dépend de plusieurs facteurs tels que les propriétés des sols ou sédiments (exemple : la source du métal, le taux de chargement, le pH du sol, le potentiel redox, la texture, la matière organique et la composition minérale), ainsi que des facteurs externes, tels que des processus chimiques et biologiques ^[1]. Les métaux peuvent être liés de diverses manières ^[1]. Par exemple, ils peuvent être adsorbés sur des surfaces d'argile, ou des oxyhydroxydes de fer et de manganèse, et/ou, présents également dans le réseau des phases primaires résiduelles des minerais (par exemple des silicates) et/ou, des phases secondaires des minerais, comme des carbonates, des sulfates et des oxydes. Les métaux peuvent également être liés aux matériaux amorphes, ou complexés avec la matière organique ^[2]. Selon la répartition du métal, la fraction labile peut être dissoute, en raison des changements des conditions physico-chimiques environnementales, ou des réactions résultant des activités biologiques, relatives aux micro-organismes ou aux racines des plantes ^[3]. Cela signifie que les fractions mobiles (dans les sédiments) ne concernent que des métaux qui pourraient être solubilisés en raison des changements des propriétés physico-chimiques du milieu et, dans le cas contraire, sur les métaux résiduels associés aux fractions très stables des sédiments, qui peuvent ne jamais être solubilisés naturellement. Par conséquent, la connaissance de la concentration totale en métal n'est pas suffisante pour évaluer la mobilité du métal. La détermination de leur fractionnement est connue pour être utile pour prévoir leur réelle mobilité et leur devenir dans l'environnement ^[4].

Plusieurs procédures d'extraction chimiques ont été proposées, pour estimer la mobilité des métaux dans le sol et les sédiments, ou leur biodisponibilité ^[5]. Les diverses procédures d'extractions décrites dans la littérature diffèrent principalement par le nombre d'étapes d'opération. Les extractions simples (une étape) sont utilisées dans cette étude. Ce sont des méthodes peu coûteuses et rapides d'évaluation. Selon la nature du réactif utilisé, on peut distinguer trois catégories ^[6] : l'extraction par utilisation des sels, des acides et des complexants ou agents réducteurs ^[7-10, 2].

Le présent travail a pour objectif d'évaluer, d'une part, la teneur en métaux lourds des sols aux alentours de l'usine de traitement de phosphate de

kpémé par des techniques d'extractions et, d'autre part, d'évaluer la biodisponibilité de ces éléments.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage

L'échantillonnage a été effectué sur deux sols S₁ (Aglomé II) et S₂ (Kpémé), qui sont soumis à des pressions anthropiques (activités industrielles) mais diffèrent l'un de l'autre de leur position par rapport à l'usine.

Les Coordonnées géographiques de ces sites d'étude sont : Kpémé N 06° 12'53'' E 001°30'40'', Aglomé II N 06° 13'0'' E 001°31'0''.

Pour obtenir les échantillons composites, nous avons prélevés vingt échantillons élémentaires. Sur chaque site, les prélèvements ont été faits entre 0 et 15 cm de profondeur. Tous les échantillons de sols ont été séchés au laboratoire à l'air libre, broyés dans un mortier en céramique puis tamisés à 2 mm.

2.2. Extractions simples

Un mélange sol/solution a été effectué dans un rapport de 1/10. Les solutions utilisées pour l'extraction sont les suivantes : EDTA 0,1 mol/L ; CH₃COONH₄ 0,3mol. L⁻¹HCl 0,1 mol. L⁻¹ ^[11,12] et CaCl₂, 2H₂O 0,1 mol. L⁻¹. Le mélange obtenu, est agité à la température ambiante pendant 2 heures à l'aide d'un agitateur magnétique. Ce mélange est centrifugé à 4000t/min pendant 10 min puis filtré sur un filtre de porosité de 0,45µm et l'extrait analysé au spectrophotomètre d'absorption atomique.

Par ailleurs, afin de déterminer le pourcentage d'extraction des métaux lourds à travers l'extraction simple, les teneurs totales des éléments recherchés ainsi que celles des macroéléments (le calcium, le magnésium, le sodium, le phosphore total et le potassium) ont été déterminées au spectrophotomètre d'absorption atomique à plasma micro-onde après minéralisation par attaque acide à chaud des échantillons à l'eau régale (1/3 de HNO₃, 2/3 de HCl).

2.3. Caractérisation des sols

La caractérisation du sol a été faite en déterminant les paramètres physico-chimiques suivants : pH, conductivité électrique(CE), matière organique (MO) et le calcaire total.

2.3.1. Mesure du pH

Le pH mesuré est celui d'une suspension d'échantillon sol dissout dans l'eau distillée (pH-eau) dans un rapport 2/5 ^[13]. Après trente minutes agitation et deux heures de repos, la mesure a été faite à l'aide d'un pH-mètre multifonctionnel du type HANNA HI 9812-5.

2.4. Mesure de la conductivité électrique(CE)

La mesure de la conductivité électrique (CE) a été faite sur un échantillon de sol présentant un rapport sol/eau distillée de 1/5 par un pH-mètre multifonctionnel du type HANNA HI 9812-5.

2.4.1. Matière organique

La teneur en matière organique est déterminée par calcination de la matière à 550°C ^[14-16]. Une masse de 10g est calcinée à 550°C pendant 4 heures au four électrique de type Nabertherm contrôleur P 320.

2.4.2. Calcaire total

Les teneurs en carbonate (CaCO₃) ont été déterminées par la méthode de calcimètre de Bernard suivant la norme (XPP 94-011).

3. Résultats et discussion

3.1. Caractérisation des sols

Les résultats du **tableau I** présentent les valeurs issues de la caractérisation physico-chimique de deux types de sols étudiés.

Tableau I : Composition chimique en g/kg, la CE en µs/m, la MO et CaCO₃ en pourcentage.

Sols	pH	MO	CaCO ₃	CE	P	K	Ca	Mg	Na
S1	6,6	2,98	2,33	0,89	81,6	0,42	199	1,05	1,56
S2	8,5	2,69	3,26	1,72	30	0,80	27,8	0,29	0,93
*	/	/	/	/	0,03	0,01	0,69	0,05	/
**	/	/	/	/	0,03	0,05	1,01	0,21	/

*Sol d'apport colluvionnaire de la ferme agronomique de l'Université de Lomé ^[13],

**Sol ferrallitique de Tabligbo (Togo) ^[13] et les échantillons étudiés (S₁Agloméré et S₂ Kpémé).

Ces valeurs sont similaires à ceux des travaux d'Alvarez et al., 2002 ^[17].

Les résultats montrent que les deux sols sont

faiblement organiques avec des teneurs en MO respectivement égales à 2,98 et 2,69%. Ces teneurs en matière organique sont faibles par rapport à celles rencontrées dans la littérature ^[18,19]. Ceci est dû essentiellement à la faible présence de carbonates (2,33 et 3,26% respectivement pour S₁ et S₂) et de dioxyde de carbone dont les équilibres de dissolution contrôlent partiellement le pH. Ce taux en matière organique, malgré qu'il soit faible, est plus de quatre fois celui déterminé par Clément Mathieu et Françoise Pieltain sur les sols ferrallitiques du Togo ^[20]. Ces, faibles teneurs en matière organique n'amélioreraient pas les propriétés du sol (pH; CE; CEC (Capacité d'Echange Cationique); Eh (Potentiel rédox); CaCO₃; structure; porosité; éléments nutritifs des plantes) et ne favoriseraient pas l'ensemble des modes de fixation des métaux.

Les valeurs de la conductivité de nos sols sont respectivement 96,67 et 165 µS/cm. Ces valeurs révèlent un taux peu important en sels solubles dans les deux sols et par conséquent sont moins riches en sels minéraux. Cette différence entre les valeurs est probablement due à la différence de rapport solide/liquide, à la quantité, à la concentration et à la nature des substances dissoutes (les sels minéraux).

Les pH mesurés sont respectivement 6,7 et 8,5 pour les sols S₁ et S₂. Ces résultats indiquent que le sol S₁ a un pH acide. Cela suggère une faible teneur en carbonate. Par contre, le sol S₂ a un pH alcalin, ce qui suggère une teneur en carbonate un peu plus élevée dans ce sol par rapport à celle de S₁. Ce pH élevé de S₂ favoriserait la dissolution des acides humiques et augmenterait la concentration dissoute du métal en raison de la formation de complexes métal-organique en solution ^[21].

Les poussières de phosphate, à travers leur pouvoir fertilisant entraînent une augmentation des éléments nutritifs du sol qui stimulent l'activité microbologique ^[22], ce qui favorise la minéralisation de la matière organique.

Nos valeurs, dépassent ceux trouvées par Aziablé et al., 2014 ^[13], pour le phosphore, le calcium, le magnésium, le potassium. Ces teneurs en ces éléments (phosphore, calcium, magnésium et potassium) sont très élevées dans les sols étudiés. Cette présence importante de ces éléments serait probablement due à l'activité de l'usine de phosphate dont la composition chimique en phosphore, calcium, magnésium et potassium de minerai brut de phosphate naturel de Hahoetoe-Kpogamé (Togo) est respectivement 123,14; 255,90; 22,92 et 21,58 g/Kg ^[23].

3.2. Teneurs totales en métaux lourds (En mg/Kg)

Sur la **figure 1** sont représentées les teneurs totales en métaux lourds des stations étudiées (S₁ et S₂). La répartition des teneurs métalliques dans les différentes stations est dispersée. En effet, l'analyse de ces résultats nous permet de faire le classement suivant par ordre décroissant des teneurs métalliques dans les sols S₁: Zn > Cu > Pb > Cd et S₂: Zn > Pb > Cu > Cd. Les teneurs totales en Pb, Cd, Cu et Zn de S₁ et S₂ sont, non seulement supérieures aux valeurs moyennes du monde pour des sols, rapportés par [24], mais aussi dépassent très largement les teneurs naturelles locales estimées comprises entre 9,75 - 12 mg/Kg pour Pb ; 0,05 - 0,45 mg/Kg pour le Cd [25, 26], 2 - 20 mg/Kg pour le Cu et 10 - 100 mg/Kg pour le Zn [27]. Ces teneurs élevées, dépassent pour certains éléments les normes canadiennes et AFNOR. Ainsi pour S₂, la teneur en Pb est supérieure aux recommandations canadiennes pour la qualité des sols agricoles qui sont de 70mg/kg [28].

Par contre, les teneurs en Zinc des sols des sites 1 et 2 sont supérieures au seuil de contamination 70 mg/Kg proposé par AFNOR (1996). De même, pour ces sols, les teneurs en cadmium dépassent aussi les valeurs des normes canadiennes et AFNOR NFU44-041 qui fixent respectivement la valeur limite en cadmium à 1,4mg/kg et à 2 mg/Kg. Ceci montre que la contamination des sols est importante, et présenterait de risques

potentiels pour les hommes, les animaux et les récoltes. Par conséquent, cette contamination pourrait être aggravée si le métal toxique est mobile, favoriserait une importante accumulation par les plantes [29]. Ces teneurs élevées pourraient être liées à l'activité de l'usine puisque notre phosphate naturel contient de fortes teneurs en éléments traces métalliques et en particulier le cadmium (49 mg/Kg du minerai brut de phosphate naturel de Hahoetoe-Kpogamé [23]). Par conséquent, nous dirons que les sols S₁ et S₂ sont pollués. Ces résultats viennent confirmer ceux des travaux antérieurs [30].

3.3. Extraction simple

Les teneurs de l'extraction simple sont représentées sur la **figure 2**. L'EDTA extrait plus le Zn, Cu, Cd et le Pb dans S₁ et S₂ par rapport aux autres extractants sauf dans S₂ où le CH₃COONH₄ extrait plus le Cd. Cette efficacité de l'EDTA à extraire plus les éléments traces métalliques serait due au fait que c'est un complexant organique qui mettrait en solution les éléments échangeables ainsi que ceux complexés principalement par les matières organiques et ceux fixés sur les oxydes de Fe, Mn, Al, susceptibles d'être eux-mêmes mis en solution par le réactif. De nombreuses études confirment d'ailleurs l'efficacité de l'EDTA pour l'extraction d'espèces cationiques telles que le plomb, le cadmium, le cuivre et le zinc, présents dans des sols contaminés [31].

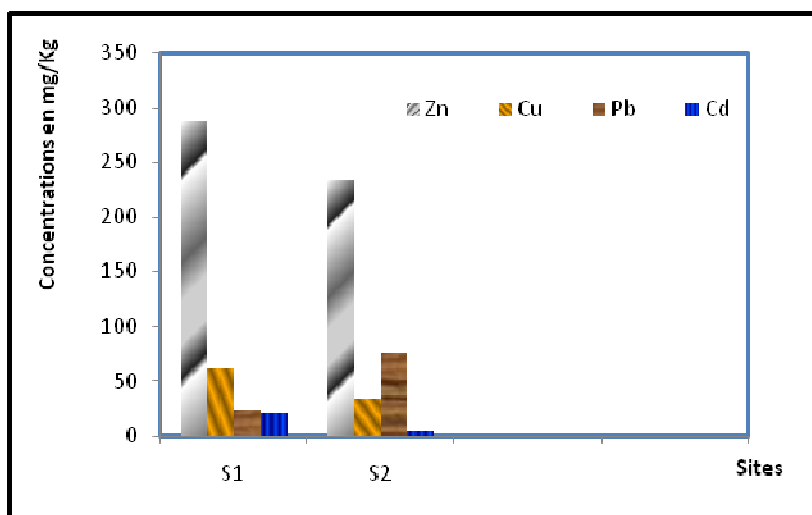


Figure 1: Teneurs totales en métaux lourds des sites étudiés

Globalement, l'échelle de classement du meilleur extractant par ordre décroissant est comme suit : EDTA > CH₃COONH₄ > CaCl₂ > HCl (**Figure 2**). Dans le sol S₁ (d'Aglomé II), l'ordre d'extraction du Zn et du Cu sont respectivement EDTA > HCl > CH₃COONH₄ > CaCl₂ et EDTA > CaCl₂ > CH₃COONH₄ > HCl. Dans le sol S₂ (Kpémé), cet ordre se présente respectivement comme suit : EDTA > CaCl₂ > HCl > CH₃COONH₄ et EDTA > CH₃COONH₄ > HCl > CaCl₂. Cette différence serait probablement due aux propriétés du sol, spécifiquement la teneur en matière organique et le pH. La plus grande quantité de Zn extrait par l'EDTA dans le sol S₂ a été comparée à celles extraites par CH₃COONH₄, CaCl₂ et HCl. Cette grande quantité de Zn extrait par l'EDTA peut être attribuée à la sensibilité du Zn à l'acidité du sol, le facteur également impliqué dans la différence de l'efficacité d'extraction de l'EDTA dans les deux sols. L'extraction du Cd a montré la tendance similaire que celles du Zn et du Cu. Ce constat est en accord avec ceux de Qiao et al.,^[32]. Cependant, étant donné que l'EDTA est le réactif ayant plus d'agressivité sur les métaux étudiés, l'extractibilité à l'EDTA a permis de mettre en évidence la fraction potentiellement biodisponible. Cette fraction peut ainsi être considérée en quelque sorte comme la fraction maximale extractible du sol. A cet effet, sur le site d'Aglomé II (S₁), le plomb est extrait à 2,03%, le cadmium à 27,91%, le cuivre à 10,42% et le zinc à 20,11% de leur fraction totale. Par contre sur le site de Kpémé(S₂), l'extractibilité se présente comme suit : le plomb

est extrait à 20,45%, le cuivre à 10,52% et le zinc à 28,52% de leur fraction totale. Le cadmium dans ce cas a une teneur inférieure à la limite de détection de l'appareil. Toutefois selon ces résultats au niveau du sol S₁, on constate que le Cd et le Zn sont des éléments les plus biodisponibles suivi par le Cu et le Pb et, au niveau du sol S₂, on constate que c'est le Zn et le Pb qui sont des éléments les plus biodisponibles suivi par le Cu et le Cd. En revanche le Cu présente une biodisponibilité moyenne pour les deux sols. Ainsi, on peut classer ces éléments dans l'ordre de biodisponibilité décroissante: Pour le sol S₁: Cd > Zn > Cu > Pb et pour lesol S₂ : Zn > Pb > Cu > Cd. Les fractions potentiellement biodisponibles peuvent avoir pour conséquence, des risques pour le développement des plantes, la santé des hommes et des animaux. Les travaux antérieurs ont montré une bioaccumulation de ces éléments métalliques dans les produits agricoles et la consommation de ces produits expose l'homme à des conséquences pathologiques graves (en occurrence la fluorose dentaire, l'émail creusé et corrodé), pathologie bien connue dans cette localité, due essentiellement à la respiration des particules fines de poussières et surtout à la consommation des produits contaminés^[33]. Ces éléments métalliques seraient accumulés par l'absorption racinaire et foliaire avant leur translocation (la migration du polluant présent sur la masse foliaire des feuilles ou sur les racines) vers les parties consommables des plantes (graines, fruits, feuilles, tubercules).

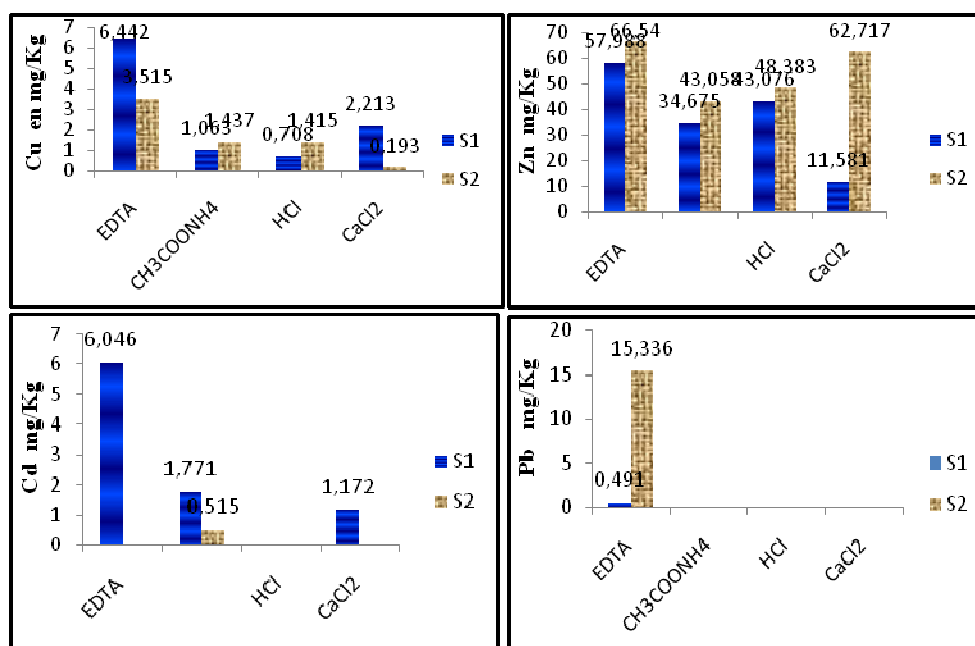


Figure 2: L'extraction du Cu, Zn, Cd et Pb par les quatre extractants

4. Conclusion

La détermination des teneurs en métal permet de nous renseigner sur le degré de pollution des sols des différents sites étudiés. L'évolution des concentrations moyennes des métaux dans S_1 suit l'ordre décroissant : $Zn > Cu > Pb > Cd$ et dans S_2 , cet ordre se présente comme suit : $Zn > Pb > Cu > Cd$. La plupart des différences dans les résultats de l'extraction simple des quatre métaux dans les deux sols peuvent être expliquées par des différences dans le contenu de la matière organique du sol, le pH mais aussi l'influence de ces propriétés du sol sur le comportement des métaux dans le sol. Cependant, afin de comparer les différents résultats, il convient d'employer exactement le même extractant (à la même concentration et pH) pour tous les échantillons étudiés. Par conséquent, cette étude suggère l'emploi de 0.1 mol. L^{-1} EDTA à pH 4, plutôt que le HCl soit employé comme réactif pour les extractions simples. L'extractibilité à l'EDTA a permis de mettre en évidence la fraction potentiellement biodisponible. Cette fraction potentiellement biodisponible peut avoir comme conséquence, à terme, des risques pour le développement des plantes, la santé des hommes et des animaux. Cette étude, suite aux résultats obtenus, suggère d'une part la sensibilisation de la population riveraine et d'autre part menée des réflexions et mise en place des procédés de dépollution des sites (technique de bioremédiation et de phytoremédiation).

4. Références bibliographiques

- [1] Leleyter L., Rousseau C., Birée L., Baraud F. Comparison of EDTA, HCl and sequential extraction procedures, for selected metals (Cu, Mn, Pb, Zn), in soils, riverine and marine sediments. *Journal of Geochemical Exploration* (2012) 116(117), 51-59.
- [2] Gismera M.J., Lacal J., da Silvera P., Garcia R., Sevilla M. T., Procopio J.R. Study of metal fraction in river sediments. A comparison between kinetic and sequential extraction procedures. *Environmental Pollution* (2004) 127, 175-182.
- [3] Albollino O., Aceto M., Malandrino M., Mentasti E., Sarzanini C., Barberis R. Distribution and mobility of metals in contaminated sites, Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution* (2002) 119,177-193.
- [4] GiancoliBarreto S.R., Nozaki J., De Oliveira E., Do NascimentoFilho V. F., Aragão P. H. A., Scarminio I.S., Barreto W. J. Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessier extraction methods. *Talanta* (2004) 64,345-354.
- [5] Baize D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA édition, Paris, 410p.
- [6] Sutherland R.A. Comparison between non-residual Al, Co, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry* (2002)17, 353-36.
- [7] An Y.J., Kampell D.H. Total, dissolved and bioavailable metals at lake Texoma marinas. *Environmental Pollution* (2003)122, 253-259.
- [8] Fang J., Wen B., Shan X., Lin J., Owens G. Is an adjusted rhizosphere-based method valid for field assessment of metal phytoavailability? Application non-contaminated soils. *Environmental Pollution* (2007)150, 209-2117.
- [9] Alvarez J. M., Lopez-Valdivia L. M., Novillo J., Obrador A., Rico M.I. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. *Geoderma*(2006)132, 450-463.
- [10] Madrid, F., Reinoso, R., Florido, M.C., Díaz, Barrientos, E., Ajmone-Marsan, F., Davidson, C.M., Madrid, L. Estimating the extractability of potentially toxic metals in urban soils: a comparison of several extracting solutions. *Environmental Pollution* (2007) 147, 713-722.
- [11] Yu, S., He, Z.L., Huang, C.Y., Chen, G.C., Calvert, D.V. Copper fractionation and extractability in two contaminated variable charge soils. *Geoderma* (2004)123, 163-175.
- [12] Menzies, N.W., Donn, M.J., Kopittke, P.M. Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution* (2007)145,121-130.
- [13] Aziablé E., Tchéguéni S., Sabi K., Bodjona B.M., Djahini K., Kili A.K., Tchchangbédji G.,. Etude de la disponibilité du phosphore assimilable des composts de déchets urbains dans deux sols différents. *E.S.J* (2014) 10 (6), 156-167.
- [14] Bodjona B.M., Kili A.K, Tchéguéni S., Kennou B.,Tchangbédji G., El Meray M. Evaluation de la quantité des métaux lourds dans la décharge d'Agoè (Lomé-Togo): Cas du Plomb, Cadmium, Cuivre, Zinc et Nickel. *Int.J.Chem.Sci.* (2012) 6(3), 1368-1380.
- [15] Charnay F. Compostage des déchets urbains dans les PED : Elaboration d'une démarche méthodologique pour une production pérenne de compost. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. (2005) p. 34, 99-100.
- [16] Alouémine S.O. Méthodologie de caractérisation des déchets ménagers à Nouakchott(Mauritanie): contribution à la gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Thèse de Doctorat, Université de Limoges. (2006) p.119.
- [17] Alvarez E. A., Mochon, M. C., Sanchez. C. J., Rodriguez, M.T. Metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* (2002) 47,765-775.

- [18] El Herradi E. H., Soudi B., Naman F. Valorisation des déchets ménagers par extraction des substances humiques J. Mater. Environ. Sci (2014) 5(5) ,1382-1389.
- [19] Braud A. Procédé de phytoextraction couplé à la bioaugmentation d'un sol agricole polycontaminé par du chrome, du mercure et du plomb. Thèse de Doctorat Université de Haute Alsace. (2007), 260 p.
- [20] Clément M., Françoise P., 2003. Analyse chimique des sols. TEC&DOC édition, Paris, 388p.
- [21] Wu J., West L.J., Stewart D.I. Effect of humic substances on Cu (II) solubility in kaolin-sand soil. Journal of Hazardous Materials. (2002) 94(3), 223-238.
- [21] Magesan G. N., Williamson J.C., Yeates G. W., Lloyd-Jones A. Rh., Wasterwater C: N ratio effect soil hydraulic conductivity and potential mechanisms for recovery Bioresource Technology. (2000) 71, 21-27.
- [23] Tchangbédji G., Djétéli G., Kili K.A., Savariault M-J., Lacoutl J. Chemical and structural characterization of natural phosphate of Hahotoé (Togo). Bul. Chim., Ethiop; (2003) 17, 1-8.
- [24] Zwolsman, J. J. G., Van Eck, G.T.M. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. Marine chemistry (1999)66, 91-111.
- [25] Bouchrine M. 1996. Etude de la contamination métallique d'un cours d'eau marocain "cas du bas Sebou". Etude du niveau de contamination des différentes composantes de l'écosystème. Thèse de 3^{ème} cycle, Univ.IbnTofail, Fac.Sci.,Kénitra, 122p.
- [26] Bennasser L. Diagnose de l'état de l'environnement dans la plaine du Gharb: suivi de la macro-pollution et ses incidences sur la qualité hydrochimique et biologique du bas Sebou. Thèse Doctorat d'Etat, Univ. IbnTofail, Fac. Sci., Kenitra, 1997, 174p.
- [27] BRGM, 2008 : données fondamentales pour la qualité des sols. INRA édition, Paris, 28p.
- [28] CCME : Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement: Recommandations canadiennes pour la qualité des sols; Environment et santé humaine. Tableaux sommaires, mis à jour en septembre 2007, dans Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, 1999, Winnipeg, le conseil (2007).
- [29] Baba A. A., Bouhadjera K. Assessment of metals accumulated in Durum wheat (*Triticum durum* Desf.), pepper (*Capsicum annuum*) and agricultural soils. African Journal of Agricultural Research (2010)5(20), 2795-2800.
- [30] Aduayi-Akue A. A., Gnandi K. Evaluation de la pollution par locale du maïs *Zeamays* dans la zone de traitement des phosphates de Kpémé (du Togo). International Journal of Biological and Chemical Sciences (2014) 8 (5), 2347-2355.
- [31] Elliott H. A., Shastri N. L. Extractive decontamination of metal-polluted soils using oxalate J. Water. Air & Soil. Pollution (1999) 110, 335-346.
- [32] Qiao X. L., Luo Y.M., Christie P., Wong M. H. Chemical speciation and extractability of Zn, Cu in two contrasting biosolids-amended clay soils. Chemosphere (2003) 50, 823-829.
- [33] Aduayi-Akue A. A., Gnandi K., Tété-Bénissan A., Dégbé M., Tanouayi G., Gbéassor M. Evaluation des teneurs des métaux lourds dans le sang des sujets de la zone de traitement des phosphates au Sud du Togo. International Journal of Biological and Chemical Sciences (2015) 9(4) 2347-2355.