

Métaux traces des sols et chimie analytique

Alain Bermond

- Résumé** La présence de métaux traces (ETM) dans les sols, qu'elle soit d'origine naturelle ou anthropique, pose le problème de leur devenir dans l'environnement, c'est-à-dire finalement de leur passage dans les eaux souterraines et/ou les cultures. On sait aujourd'hui que la concentration totale en ETM dans les sols n'est pas l'indicateur le plus pertinent pour prévoir ces risques, il faut au contraire s'intéresser à leurs formes dans les sols. Lorsque les méthodes physiques ne sont pas suffisamment sensibles, cette détermination des formes (souvent appelée spéciation de façon impropre) est menée à l'aide de réactifs chimiques utilisés pour extraire, sélectivement ou non, une partie des ETM du sol. L'utilisation de deux réactifs classiquement utilisés dans cette optique, l'eau oxygénée et l'EDTA, est présentée ici.
- Mots-clés** **Spéciation, métaux traces, extractions chimiques, eau oxygénée, EDTA.**
- Abstract** **Soil trace metals and analytical chemistry**
The hazard due to the presence of large amounts of trace metals in some soils is strongly related to what we call the speciation of these metals. This so-called speciation is usually performed with extracting reagents, that is to say corresponds to the use of chemical reagents in order to extract metallic cations from a soil sample and to quantify the extracted metals in the solution when equilibrium is reached. This paper is more particularly devoted to the use for this purpose of two reagents, hydrogen peroxide and EDTA.
- Keywords** **Speciation, soil trace metals, chemical extractions, hydrogen peroxide, EDTA.**

Dès la fin de la dernière guerre, les agronomes français se sont intéressés aux phénomènes de carence en oligoéléments (éléments traces indispensables à la vie et donc à la production végétale) dans différentes plantes cultivées. Mais au fil des années, la tendance s'est inversée et des études sur la toxicité d'éléments traces ont vu le jour à partir de 1970, comme par exemple le cuivre dans les vignobles. Dans les deux cas, le sol est un maillon de cette chaîne auquel il faut s'intéresser pour estimer ses teneurs en éléments traces et leur disponibilité pour les végétaux [1].

Aujourd'hui, le devenir des éléments traces dans les sols contaminés par les activités humaines est un problème environnemental majeur puisque ces éléments risquent d'être accumulés dans les végétaux ou de migrer dans les eaux souterraines. L'utilisation de réactifs chimiques est une voie qui permet, le cas échéant, de prévoir le risque pour l'environnement dû à la présence d'éléments traces dans les sols : on extrait à l'aide d'un réactif chimique, choisi pour ses propriétés, une partie des éléments traces de l'échantillon qui doit (en principe) être indicatrice de la quantité d'élément potentiellement biodisponible (pour le végétal) ou mobile (passage dans les eaux souterraines).

Nous nous intéresserons dans cet article à l'apport de la chimie et des modes de raisonnement, et plus particulièrement à la démarche nécessaire pour le choix d'un réactif d'extraction et les difficultés rencontrées. Les méthodes de dosage, nécessaires pour quantifier les éléments extraits, ne seront pas traitées. On peut en effet considérer que ces dosages ne posent pas de problèmes fondamentaux même si les deux méthodes les plus courantes dans ce domaine comme l'absorption atomique ou la spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP) risquent d'être

soumises à de nombreuses interférences dues à la complexité des milieux d'extraction. Enfin, les développements qui seront présentés ici ne peuvent réellement s'appliquer qu'à des métaux traces comme le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, le nickel et quelques autres cations divalents que nous appellerons ETM. Pour l'arsenic, et même probablement le mercure, qui présentent une réactivité différente dans les sols, les conclusions devraient être réévaluées même si la démarche reste la même.

Les métaux traces dans les sols – notions de spéciation

Les métaux traces dans les sols

Avant de nous intéresser au rôle de la chimie tel que nous l'avons défini, il est nécessaire d'examiner rapidement le devenir des ETM dans les sols. Ces métaux peuvent être soit sous forme libre, complexée ou colloïdale dans la solution du sol – la solution en équilibre avec la phase solide du sol –, mais ils sont le plus souvent et très largement liés à la phase solide du sol. Le schéma présenté dans la figure 1, quoique discutable, donne une idée approximative de la répartition des ETM dans un sol entre différents compartiments. On voit qu'ils peuvent se trouver sous différentes formes. On dit souvent qu'ils sont localisés dans six compartiments différents. Du point de vue des liaisons contractées par les ETM dans les sols, il est habituel pour simplifier de considérer les grands types de réactions suivants :

- **L'adsorption non spécifique** : les cations métalliques sont fixés de façon électrostatique à la surface des colloïdes chargés négativement. Ces liaisons sont faibles et réversibles.

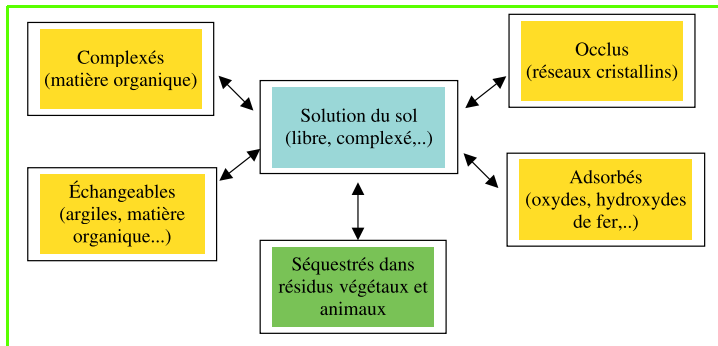


Figure 1 - Représentation schématique de la répartition des ETM dans le sol.

Les cations métalliques fixés sur la phase solide peuvent être échangés et passer en solution dans des réactions d'échange d'ions.

- **L'adsorption spécifique** : elle consiste en l'établissement de liaison forte et peu réversible de type covalent. On parle de complexe de sphère interne. L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH. Il est vraisemblable que certains complexes des ETM avec la matière organique relèvent de ce type de liaison.

- **La précipitation et co-précipitation** : elle résulte de la précipitation simultanée d'un composé chimique avec un autre élément. Par ailleurs, certains ETM vont être directement inclus dans les réseaux de structures minérales complexes (argiles, silicates...).

Dans tous les cas, la mobilité et la biodisponibilité des métaux traces dépendent étroitement de ces différentes formes physico-chimiques. Ce n'est donc pas la concentration totale d'un métal qui est importante en terme de prévision de son devenir dans l'environnement, mais bien les concentrations de certaines formes physico-chimiques du composé. La détermination de ces formes est – *comme pour les eaux* – appelée spéciation.

Notions de spéciation des ETM dans les sols

Dans le cas des sols, la spéciation des éléments traces peut être approchée par des méthodes physiques [2] ou chimiques. Nous verrons alors que le terme de spéciation prend en fait de nouvelles acceptions qui dépassent la définition proposée par Florence [3] et que l'on peut trouver abusives. Dans la mise en œuvre de l'approche chimique de la spéciation des métaux traces des sols, il est commode de distinguer deux façons de procéder : on peut utiliser un seul réactif chimique ou plusieurs, associés dans ce qu'on appelle un protocole d'extractions séquentielles.

Tableau I - Quelques réactifs utilisés pour extraire les métaux traces des sols (une seule extraction), d'après Lebourg [5].

Réactifs	« Formes » des métaux
Nitrate d'ammonium (1 M)	métaux mobiles
EDTA (0,01 M) + acétate d'ammonium (1 M) pH = 7	Cu, Zn et Mn « assimilables »
DTPA (0,02 M) + TEA (0,1 M) pH = 7,3	Cu, Zn, Fe et Mn biodisponibles
Chlorure de calcium (0,01 M)	métaux biodisponibles et mobiles
Nitrate de sodium (0,1 M)	métaux solubles
EDTA (0,05 M), pH = 4	cuivre biodisponible

Dans le premier cas, la spéciation recherchée est essentiellement fonctionnelle [4] ; on parlera des métaux traces échangeables ou bien de ceux biodisponibles. De nombreux réactifs chimiques ont été proposés dans la littérature et quelques exemples sont donnés dans le *tableau I*.

Dans le second cas, un échantillon de terre est soumis successivement à l'action de ces différents agents d'extraction pour extraire les métaux traces qu'il contient [6-8]. On peut alors dire que l'objectif de spéciation correspond plutôt à la localisation des métaux dans les différents compartiments du sol susceptibles de les fixer (matière organique, oxy-hydroxydes de fer, carbonates, etc.). Quelques-uns des réactifs les plus souvent utilisés dans des protocoles d'extractions séquentielles sont rappelés dans le *tableau II*.

Tableau II - Quelques réactifs chimiques utilisés dans différents protocoles d'extractions séquentielles.

Réactif chimique	Compartiments du sol attaqués	Réaction chimique
Réactifs oxydants ◇ H ₂ O ₂ ◇ NaClO	Matière organique	Oxydation et dissolution de la matière organique
Réactifs complexants ◇ EDTA ◇ acide citrique	Matière organique ; hydroxydes de fer	Complexation en solution
Réactifs réducteurs ◇ hydroxylamine ◇ acide oxalique	Hydroxydes de Fe, de Mn	Acidification et réduction des oxydes (dissolution)

On voit qu'il est fait appel dans ce cas aux différents types de réactions de la chimie des solutions pour permettre la dissolution et/ou la destruction des éléments qui constituent certains compartiments du sol (réduction pour les oxy-hydroxydes de fer, oxydation pour la matière organique). Les réactions de complexation (EDTA, pyrophosphate, etc.) provoquent aussi, plus ou moins complètement, la dissolution de certains de ces compartiments et permettent en même temps la complexation en solution des métaux qui sont, le cas échéant, extraits d'autres éléments constitutifs du sol. On remarque de plus que certains de ces réactifs figurent parmi les réactifs proposés pour la « spéciation opérationnelle » (*tableau I*).

De nombreux protocoles d'extractions séquentielles ont été proposés depuis une vingtaine d'années [9-10]. Le plus utilisé est celui proposé par Tessier [6], rappelé dans le *tableau III*. On voit que ce protocole distingue, de façon univoque, cinq étapes et cinq fractions ou compartiments : à chaque compartiment ou fraction est associé un réactif chimique dont l'action est assurée par des conditions physico-chimiques précises (pH, oxydoréduction, complexation). Si on prend l'exemple du compartiment « carbonate », c'est-à-dire des métaux traces associés au carbonate de calcium, il

Tableau III - Protocole de Tessier : réactifs et formes des métaux traces.

Chlorure de Mg (pH 7)	« échangeable »
Acétate de sodium (pH 5)	« liés aux carbonates »
Hydroxylamine (pH 2)	« liés aux oxydes »
Eau oxygénée (pH 2)	« liés à la matière organique »
HCl + HClO ₄	« fraction résiduelle »

est supposé dans ce protocole que le réactif acétate de sodium à pH 5 permet de dissoudre totalement les carbonates et conduit donc au passage quantitatif en solution des métaux traces qui étaient initialement associés à ce compartiment.

Cependant, dans le même temps, de nombreuses critiques ont vu le jour, qui conduisent à remettre en cause la notion même de localisation des métaux traces dans les différents compartiments du sol, et finalement nous amènent à ne retenir comme intérêt de l'application de ces protocoles qu'une spéciation opérationnelle (qui résulte de l'application d'un protocole donné) [11]. Quel que soit le mode de spéciation (fonctionnelle ou localisation) chimique, le choix d'un réactif d'extraction, les conditions opératoires retenues et, le cas échéant, les limites de cette approche font partie des questions qu'il faut se poser. Nous examinerons ici plus particulièrement les deux derniers points en analysant quelques résultats obtenus avec l'EDTA et l'eau oxygénée.

Le réactif EDTA

Le réactif EDTA est un réactif classiquement utilisé en science du sol pour une spéciation fonctionnelle et plus rarement dans un protocole d'extractions séquentielles. On connaît son pouvoir complexant des cations métalliques pour les solutions aqueuses. A titre d'exemple, le *tableau IV* présente quelques constantes thermodynamiques et conditionnelles, notées K' , de métaux traces et du fer et du calcium, éléments qu'on trouve à des concentrations nettement supérieures à celles des ETM et qui représentent deux compartiments fixateurs du sol de ces mêmes ETM (oxohydroxydes de fer et carbonate de calcium). Comme on le sait, le pouvoir complexant de l'EDTA dépend des conditions physico-chimiques du milieu, et en particulier du pH. C'est ce que l'on observe en comparant constantes thermodynamiques et constantes conditionnelles [12]. Dans tous les cas, on remarque, dans le domaine de pH proposé ici, la grande stabilité des complexes fer-EDTA et celle plus faible des complexes avec le calcium. Il faut aussi remarquer que ce réactif ne sera pas un réactif spécifique d'un compartiment du sol : en effet, il peut solubiliser les hydroxydes de fer, le calcaire et partant les métaux traces qui leur sont associés. Cependant, on voit dans le *tableau V* que cette réactivité dépend aussi du pH. Une solution d'EDTA à pH alcalin ne solubilisera que peu de fer compte tenu de l'acidité du cation Fe^{3+} .

Une étude du réactif EDTA comme réactif d'extraction des ETM des sols devra donc prendre en compte l'acidité et s'intéresser à certains cations majeurs (fer et calcium en

Tableau IV - Constantes (logarithmes de la constante de stabilité) de quelques complexes cations métalliques-EDTA.

	Fe	Cu	Pb	Cd	Ca
K	25,1	18,8	18	16,5	10,7
K' (pH 3,5)	15,4	9,1	8,3	6,8	1
K' (pH 6,5)	21	14,7	13,9	12,4	6,6

Tableau V - pH correspondant au maximum de la constante de stabilité conditionnelle de quelques complexes cations métalliques-EDTA.

	Fe	Cu	Pb	Cd	Ca
pH	5,6	9,2	9	9,5	11,5

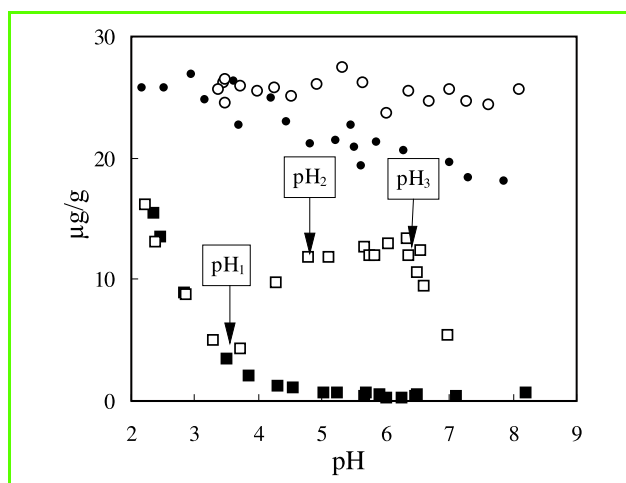


Figure 2 - Quantité de cuivre extrait du sol de Couhins* en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.

■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

*Le sol de Couhins est un sol du sud de la France ayant reçu des quantités importantes de boues de station d'épuration. Par exemple, la concentration totale en cuivre y est de $45,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

particulier). La concentration du réactif doit aussi être prise en compte. Cette étude a été réalisée sur différents échantillons de terre [13]. Un exemple des résultats obtenus pour le cuivre est présenté sur la *figure 2*. Les résultats correspondant au fer et au calcium sont présentés respectivement sur les *figures 3* et *4*. Par ailleurs, les cinq métaux traces étudiés (Pb, Cu, Cd, Ni et Zn) présentent des courbes d'extraction assez semblables quel que soit l'échantillon étudié, alors que celles du fer et du calcium sont différentes.

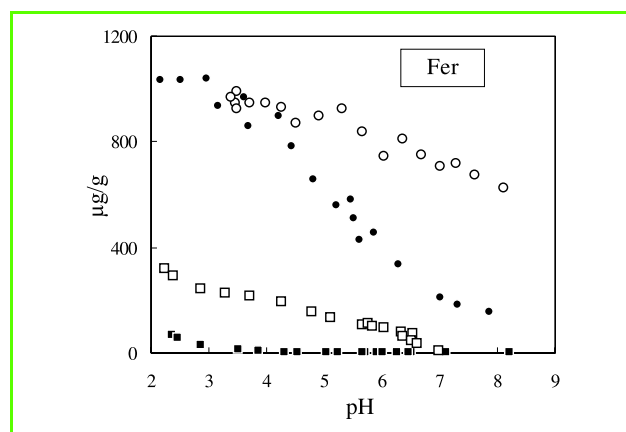


Figure 3 - Quantités de fer extrait du sol de Couhins en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.

■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

Avant de discuter l'extraction des cations métalliques par l'EDTA et puisque nous travaillons à différents pH, il est nécessaire de s'intéresser à l'extraction des cations métalliques par les ions H^+ (symboles ■). L'allure des courbes obtenues (*figures 2, 3* et *4*) pour ce type de cations est tout à fait classique. De manière générale dans les sols, une augmentation de l'acidité entraîne une augmentation de

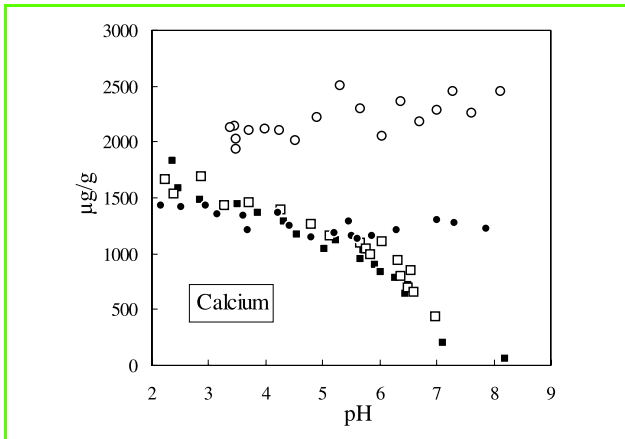
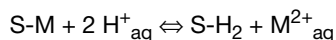


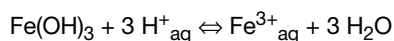
Figure 4 - Quantités de calcium extrait du sol de Couhins en fonction du pH par des solutions d'EDTA de concentration 0, 0,0001, 0,001, 0,05 M.
 ■ = 0 M ; □ = 0,0001 M ; ● = 0,001 M ; ○ = 0,05 M.

la quantité de cations mis en solution par l'intermédiaire des deux types de réactions suivants :

- des réactions d'échange de cations sur les sites (S) du sol entre protons de la solution et cations du sol (M^{2+}) :



- des réactions de dissolution de fractions acido-solubles du sol (hydroxydes, carbonates, etc.), comme nous l'avons déjà dit, qui peuvent libérer des cations occlus au sein de ces fractions :



Ces deux types de réactions s'appliquent *mutatis mutandis* à l'extraction des ETM par l'EDTA. Si l'on considère maintenant l'extraction du cuivre en fonction des différentes concentrations d'EDTA et du pH (figure 2), on observe que pour les deux concentrations les plus élevées, la concentration de cuivre extrait varie peu avec le pH. Au contraire, pour la plus petite concentration d'EDTA étudiée (0,0001 M), l'allure de la courbe d'extraction du cuivre en fonction du pH est plus complexe : la quantité de cuivre extrait passe par un maximum à pH 6. Une première interprétation des résultats relatifs à ces trois concentrations nous amène à introduire la notion d'excès ou de défaut d'EDTA.

Cette notion d'excès et de défaut est difficile à définir. Nous considérerons ici que l'EDTA est en excès quand sa concentration en solution est supérieure à la somme des concentrations des cations extraits. Cette notion peut donc en théorie être variable avec le pH final de la solution puisque les quantités de cations extraits sont également variables avec le pH. Le tableau VI présente le calcul du rapport (R) entre la concentration initiale d'EDTA et la somme des

Tableau VI - Calcul du ratio [EDTA]/[cations extraits] à deux pH et pour quelques concentrations d'EDTA.

EDTA	pH 3,5	pH 6,5
0,0001 M	0,10	0,24
0,001 M	0,96	1,25
0,05 M	29,4	33,5

concentrations des cations dosés en solution (Fe, Cu, Ni, Pb, Zn, Cd, Mn, Ca, Mg) qui représentent vraisemblablement l'essentiel des cations extraits.

On voit alors que la concentration la plus élevée de réactif correspond incontestablement à un excès. C'est, dans une moindre mesure, probablement aussi le cas de la concentration intermédiaire alors que la concentration la plus faible indique un défaut d'EDTA. On peut alors expliquer l'allure des courbes d'extraction du cuivre. Dans la plus grande partie du domaine de pH étudié et lorsqu'on a un excès de réactif, on extrait tout le cuivre qui peut l'être. Pour les pH les plus acides, le cuivre extrait correspond probablement à l'action conjuguée de l'EDTA et des ions H^+ .

La concentration la plus faible d'EDTA (0,0001 M) conduit, comme nous l'avons déjà mentionné, à un maximum d'extraction du cuivre vers pH 6, alors que nous avons déjà indiqué que le maximum de la constante conditionnelle du complexe cuivre-EDTA était observé vers pH 9 (tableau V). Pour expliquer ce résultat, nous examinerons successivement trois zones de pH délimitées par trois valeurs du pH, notées pH_1 , pH_2 , et pH_3 comme indiqué sur la figure 2.

• Zone 1 : $pH_1 < pH < pH_2$

Dans cette zone de pH, les courbes d'extraction avec et sans EDTA se séparent progressivement à partir de pH_1 : la solution d'EDTA extrait donc davantage de cations qu'une solution d'ions H^+ au même pH. Cependant, lorsque le pH diminue, l'EDTA extrait moins de cuivre alors qu'on peut calculer qu'à ces pH, le réactif est encore un complexant efficace ($[CuY]/[Cu]$ voisin à pH 3 de 10^3), même si la constante de stabilité conditionnelle diminue quand le pH diminue. Il faut rapprocher cette observation du fait que dans cette zone, la concentration de fer extrait augmente notablement. On peut alors proposer l'explication suivante : l'EDTA, en faible concentration, extrait et complexe prioritairement le cation qui donne le complexe le plus stable, c'est-à-dire le fer ; et le cuivre, faute d'EDTA en quantité suffisante, n'est alors plus extrait.

• Zone 2 : $pH_2 < pH < pH_3$

Dans cette zone, la quantité de cuivre extrait varie peu. On observe ce comportement pour les différents sols et cations étudiés. Cependant, l'importance de cette zone est variable suivant les cations et le sol considérés. Bien que l'extraction du fer soit moins importante et que par conséquent, la compétition fer-métaux traces vis-à-vis de l'EDTA diminue, il n'y a pas d'augmentation notable des métaux traces extraits ; on atteint alors vraisemblablement un équilibre entre les éléments majeurs et les métaux traces extraits.

• Zone 3 : $pH > pH_3$

A partir de pH_3 , la quantité de cuivre extrait chute assez brutalement alors que la constante conditionnelle augmente jusqu'à pH 9. On peut remarquer que ce comportement n'est pas observé dans le cas d'un excès d'EDTA. Ceci nous conduit à envisager la possibilité d'une nouvelle compétition pour la complexation en solution avec l'EDTA (après celle du fer) entre les métaux traces et un cation majeur. A ces pH, ce dernier est vraisemblablement le calcium dont la constante conditionnelle augmente aussi – même si elle reste plus faible que celle des ETM – et que l'on trouve en solution à des concentrations nettement plus importantes (figure 4) que celles des métaux traces. Pour compléter cette

explication, il faut faire intervenir le sol et son pouvoir fixateur des ETM, particulièrement important à ces pH.

En conclusion, cette description rapide de l'extraction des métaux traces par l'EDTA montre que les phénomènes mis en jeu peuvent être complexes. Cependant, les connaissances de la chimie des solutions permettent d'expliquer au moins qualitativement l'allure des phénomènes observés. D'un point de vue pratique, nous voyons que le choix d'un protocole pour la mise en œuvre du réactif EDTA pour extraire les ETM des sols peut être complexe et qu'en particulier, le choix de la concentration de réactif impose de prendre en compte les éventuelles compétitions entre éléments traces et cations majeurs.

Le réactif eau oxygénée

L'eau oxygénée est utilisée dans nombre de protocoles d'extractions séquentielles pour détruire, par oxydation, la matière organique des sols. Cette destruction est supposée s'accompagner du passage en solution des cations métalliques qui étaient initialement associés à ce compartiment. Par ailleurs, comme nous l'avons précisé dans le *tableau III*, ce réactif est utilisé après acidification.

Le réactif eau oxygénée est un oxydant fort ; il oxyde une proportion importante de la matière organique des sols [14] (80 % le plus souvent, voire plus), mais puisqu'il est utilisé acidifié, c'est un réactif non spécifique. En effet, les réactions que nous avons déjà indiquées dans le paragraphe consacré à l'EDTA expliquent cette non-spécificité et la dissolution partielle des oxo-hydroxydes de fer et des carbonates qui fixent des ETM. Il est même probable que les ions H^+ extraient, par une simple réaction d'échange d'ions, des métaux traces associés à la matière organique. D'une autre façon, ceci revient à dire que les ions H^+ du réactif sont consommés par l'échantillon de terre et qu'il en résulte une évolution du pH de la solution au cours de la réaction. Nous avons représenté sur la *figure 5* cette évolution pour

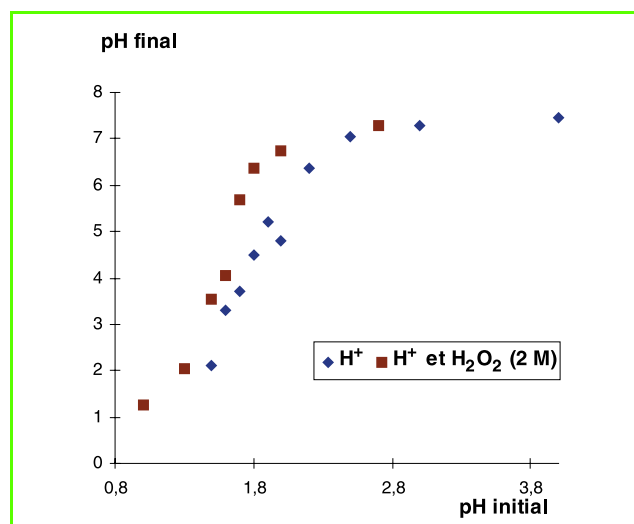


Figure 5 - Comparaison des pH d'équilibre dans les solutions surnageantes en fonction du pH initial et de la nature de l'attaque de l'échantillon de terre (avec ou non de l'eau oxygénée ; échantillon d'Evin).

*L'échantillon d'Evin correspond à un sol du nord de la France situé au voisinage d'un centre métallurgique et soumis à des retombées atmosphériques. Les teneurs totales en cuivre, zinc, plomb et cadmium sont respectivement de 43,5, 1 415, 1 120 et 23 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

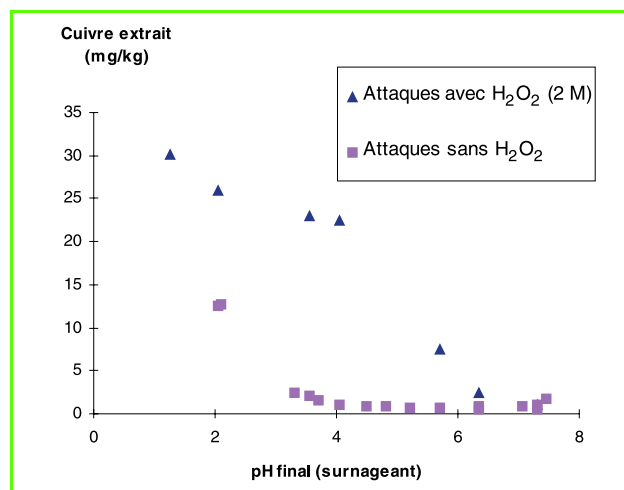
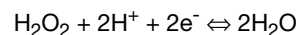


Figure 6 - Comparaison des quantités de cuivre extrait par l'acide ou le mélange acide + H_2O_2 en fonction du pH final des solutions surnageantes (échantillon d'Evin).

l'échantillon d'Evin mis en contact avec une solution d'acide nitrique à différentes concentrations déterminant différents pH initiaux. On voit qu'à un pH initial voisin de 2, correspond un pH final proche de 5. On voit aussi qu'en présence d'eau oxygénée, les variations de pH sont différentes : pour un même pH initial, la solution qui contient l'oxydant aura un pH final plus élevé. Pour un même pH initial de 2, le pH final d'une solution d'eau oxygénée sera voisin de 7 pour l'échantillon d'Evin. Cette différence s'explique par la consommation des ions H^+ par l'oxydant comme l'indique l'équation qui correspond au couple redox ci-dessous :



Si on s'intéresse maintenant aux cations extraits, en fonction du pH final (à l'équilibre), par le réactif eau oxygénée en comparant à l'extraction par une simple solution d'acide et pour les mêmes conditions opératoires (rapport m/v...), on obtient les résultats présentés *figure 6* pour le cuivre et *figure 7* pour le zinc. Dans les deux cas, on voit qu'il existe un domaine de pH pour lequel les deux courbes sont

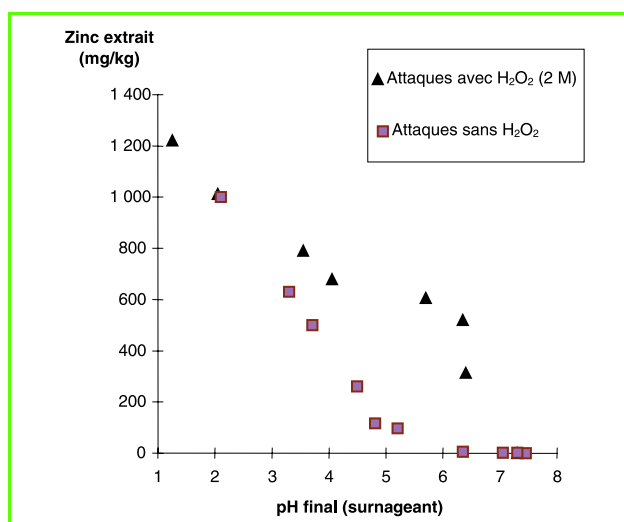


Figure 7 - Comparaison des quantités de zinc extrait par l'acide ou le mélange acide + H_2O_2 en fonction du pH final des solutions surnageantes (échantillon d'Evin).

notablement différentes. Pour les pH acides ou alcalins, les deux courbes se rejoignent et on ne peut plus faire de différence entre l'extraction des ETM par les ions H^+ ou le réactif eau oxygénée acidifié. Quelles raisons expliquent ces observations ?

- Pour les milieux acides, l'oxydant H_2O_2 n'a pas d'effet sur l'extraction des ETM de l'échantillon car les ions H^+ extraient les cations métalliques, y compris ceux liés à la matière organique. On est alors dans une situation où la non-sélectivité prédomine.

- Pour les milieux neutres, qui voient une extraction quasi nulle des ETM, on a pu vérifier que l'oxydation de la matière organique par l'eau oxygénée restait effective et que les cations métalliques qui lui étaient associés étaient extraits. Cependant, l'évolution du pH vers la neutralité conduit à la refixation des cations métalliques comme cela a déjà été mis en évidence [15-16] et comme la courbe témoin (extraction H^+) de la figure 6 le suggère. Ces phénomènes de réadsorption limitent l'utilisation du réactif oxydant à des pH initiaux moyennement acides.

Si on s'intéresse maintenant à la différence, pour un pH donné, entre les deux courbes d'extraction, on peut estimer que lorsqu'elle est significative, la valeur obtenue correspond à une indication de la quantité d'ETM réellement extraits au cours du processus d'oxydation de la matière organique de l'échantillon. On voit que pour les quatre cations étudiés, cette quantité varie en fonction du pH pour atteindre un maximum : à chaque cation correspond un pH propre, comme l'indique la figure 8. Est-ce, à ce pH, la valeur la plus juste qu'on puisse estimer de la quantité d'ETM liés à la matière organique de l'échantillon ? Pas tout à fait puisque les phénomènes de refixation soustraient une partie des ETM mis en jeu ; on obtiendra donc plutôt une limite inférieure de la quantité d'ETM liés à la matière organique. On voit alors que pour le cuivre, par exemple, au moins 50 % environ du cuivre total seraient liés à la matière organique.

En résumé, l'utilisation du réactif eau oxygénée pour estimer la teneur en métaux traces du compartiment matière organique d'un sol est délicate. Le pH est certainement la grandeur fondamentale à contrôler. Du côté des milieux acides, la détermination sera biaisée par l'extraction conjointe des ETM par les ions H^+ , alors que du côté des milieux neutres, elle sera faussée par les phénomènes de réadsorption des cations métalliques extraits. Par ailleurs, il sera nécessaire, pour chaque cation, de déterminer le pH final optimal, ce qui risque d'être une opération longue et fastidieuse.

Conclusion

Nous avons vu qu'il existe plusieurs définitions de la spéciation des ETM dans les sols lorsqu'on fait appel à des réactifs chimiques pour l'estimer. Dans tous les cas, ces études de spéciation sont menées pour en principe estimer le risque de passage des cations métalliques dans les végétaux ou les eaux souterraines et reposent sur l'utilisation de réactifs d'extraction.

Le choix d'un réactif d'extraction et des conditions de sa mise en œuvre peut être complexe. On a vu cependant que la chimie – et plus particulièrement la chimie des solutions et ses modes de raisonnement – permet d'expliquer au moins une partie des phénomènes observés, même si elle ne rend pas compte de la complexité de la fixation des ETM dans les différents compartiments du sol.

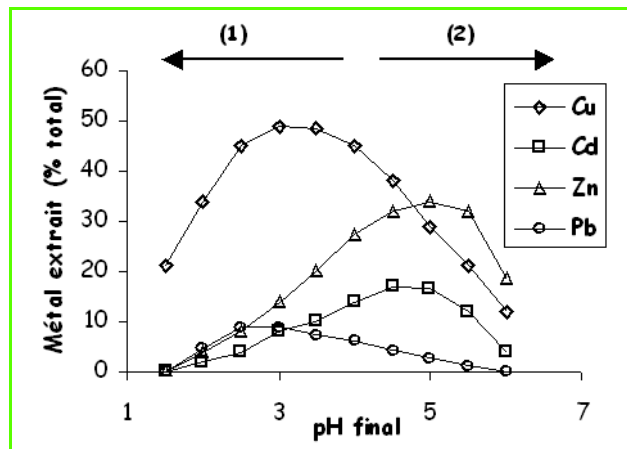


Figure 8 - Évolution, en fonction du pH final, de la quantité d'ETM extraits au cours de la destruction de la matière organique (échantillon Evin).

(1) : non-sélectivité croissante (plus d'extraction H^+) ; (2) : refixation croissante.

Remerciements

Ce texte doit beaucoup aux travaux d'Isabelle Yousfi, de Jean-Philippe Ghestem et de quelques autres. Qu'ils en soient ici remerciés ainsi que nos collègues qui nous ont fourni certains des échantillons décrits ici ou ailleurs.

Références

- [1] *Les éléments traces métalliques dans les sols*, Éd. INRA, Paris, 2002.
- [2] Manceau A., Charlet L., Boisset M.-C., Didier B., Spadini L., *Applied Clay Sc.*, 1992, 7, p. 201.
- [3] Florence J.-M., *Talanta*, 1982, 29, p. 345.
- [4] Uré A.M., *Mikrochimica Acta*, 1991, 2, p. 4.
- [5] Lebourg A., *Étude de l'extraction des métaux en traces de sols pollués en vue de la détermination de leur biodisponibilité*. Thèse de l'Université des sciences et techniques de Lille, 1996.
- [6] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson N., *Anal. Chem.*, 1979, 51, p. 844.
- [7] Sposito G., Lund L.J., Chang A.C., *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46, p. 260.
- [8] Shuman L.M., *Soil Sci.*, 1985, 140, p. 11.
- [9] Lake D.L., Kirk P.W., Lester J.W., *J. Environ. Qual.*, 1984, 13, p. 175.
- [10] Rauret G., Rubio R., Lopez-Sanchez J.F., *Anal. Chim. Acta.*, 1994, 286, p. 423.
- [11] Khebioan C., Bauer C.F., *Anal. Chem.*, 1987, 59, p. 1417.
- [12] Ringbom A., *Les complexes en chimie analytique*, Dunod, Paris, 1967.
- [13] Ghestem J.-P., Bermond A., *Environ. Technol.*, 1998, 19, p. 409.
- [14] Couturas S., Bourgeois S., Bermond A., *Environ. Technol.*, 2000, 21, p. 77.
- [15] Bermond A., Malenfant C., *Science du Sol*, 1990, 28, p. 43.
- [16] Bermond A., Yousfi I., Ghestem J.-P., *Analyst*, 1998, 123, p. 85.

Pour en savoir plus

- *Spéciation des métaux dans les sols*, ECRIN, 1999.
- Baize D., *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*, INRA Éd., Paris, 1997.



Alain Bermond
est professeur à l'INA*.

* Institut National Agronomique, Laboratoire de chimie analytique, 16 rue Claude Bernard, 75231 Paris Cedex 05.
Courriel : bermond@inapg.inra.fr