



LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

TECHNIQUES D'EXTRACTION UNIQUES OU SÉQUENTIELLES

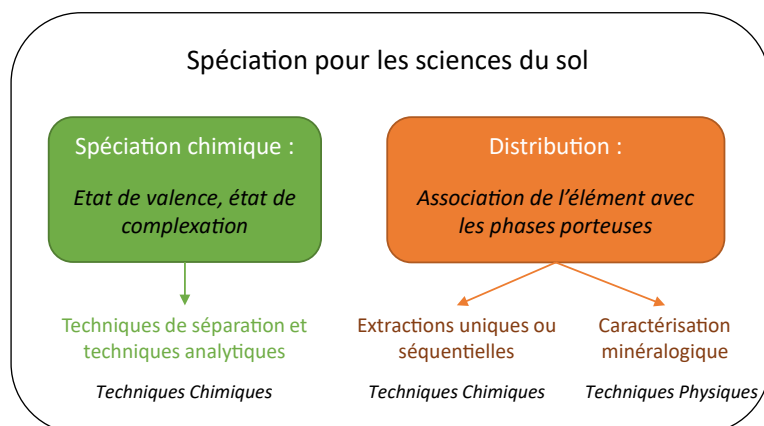
DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour la chimie, la spéciation définit l'**état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III et V, antimoine III et V, chrome III et VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure...) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de l'**association des métaux et métalloïdes** (cations ou anions) avec les **différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein des phases porteuses.

Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir fiche « Caractérisation minéralogique »),
- techniques chimiques (voir présente fiche et fiche « spéciation chimique »).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.



Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes

Les extractions uniques ou séquentielles sont un ensemble de techniques chimiques qui permettent de comprendre la distribution des métaux et métalloïdes dans les sols, sur différentes **phases porteuses**.

Les métaux ont une affinité pour les différentes phases porteuses du sol qui dépend de leurs propriétés chimiques et atomiques (rayon, charge...), mais aussi des conditions physico-chimiques du milieu. Les techniques d'extraction consistent à extraire en solution les fractions solides en utilisant un réactif spécifique à cette fraction. Les techniques d'extraction unique se focalisent sur une ou des fractions particulières alors que les techniques d'extractions séquentielles consistent à mettre en solution l'une après l'autre les fractions solides par l'utilisation d'une séquence de réactifs spécifiques. Les éléments métalliques reliés aux fractions solides sont libérés lorsque ces dernières sont extraites. L'extraction, plus ou moins sélective, des différentes fractions solides du sol participant à la rétention des métaux permet ainsi d'**évaluer la distribution des métaux dans les sols**.

Les résultats peuvent être interprétés en termes de **mobilité potentielle** dans l'environnement de ces métaux ou métalloïdes ou de redistribution potentielle vers d'autres phases porteuses. Les résultats des techniques d'extractions séquentielles peuvent également permettre d'appréhender la variabilité de **biodisponibilité/bioaccessibilité** de ces éléments.

Il existe un grand nombre de techniques (ou protocoles) d'extractions uniques ou séquentielles, dont le nombre d'étapes, la nature des réactifs utilisés et leurs dosages sont variables. Actuellement, une seule technique est normalisée (norme NF EN ISO 12782, parties 1 à 5 [4]). Les résultats de ces extractions sont destinés à être utilisés comme données d'entrée dans des modèles géochimiques pour prédire le comportement des métaux et métalloïdes. Une autre technique n'est pas normalisée, mais harmonisée au niveau européen (Bureau Communautaire de Référence – BCR : Quevauviller et al., 1993). Une troisième technique plus complète (Leleyter et Prosbt en 1999 ; adaptée du protocole de Tessier et al. (1979)) comporte neuf étapes d'extraction. Ce sont ces trois techniques qui sont présentées ci-après.

LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

CONTEXTE D'UTILISATION

Les techniques d'extractions séquentielles présentées sont utilisées sur des sols pollués par des métaux et métalloïdes uniquement. Elles ne sont pas faites pour évaluer la spéciation des polluants organiques.

Ces techniques permettent d'estimer **la distribution des métaux et métalloïdes** dans les différentes phases du sol. Il est possible d'atteindre des teneurs très faibles pour chacun des métaux ou métalloïdes considérés (de l'ordre du centième de mg/kg au mg/kg selon les éléments), correspondant aux limites de quantification couramment admises par des analyses effectuées par ICP-AES. L'information fournie est ainsi **quantitative**.

La distribution des métaux et métalloïdes au sein des phases du sol étant souvent identifiée comme un paramètre influençant l'exposition des organismes à ces éléments et donc la bioaccessibilité, les techniques d'extractions séquentielles peuvent également permettre d'**expliquer des variations de bioaccessibilité** des métaux et métalloïdes dans les sols (voir fiche sur la bioaccessibilité UBM).

Il est nécessaire au préalable de déterminer le ou les métaux et métalloïdes qui sont rencontrés et pour lesquels un enjeu particulier est constaté, en termes de risque de transfert dans l'environnement car les techniques d'extractions séquentielles permettent d'**affiner l'analyse en contenu total** pour un métal ou métalloïde donné. Si une analyse en contenu total permet de répondre aux questionnements de l'étude, il n'est

pas nécessaire d'aller jusqu'à la mise en œuvre des techniques d'extractions séquentielles qui peuvent être complexes.

Ces techniques peuvent s'utiliser **en compléments des techniques de caractérisation minéralogique** (à chaque étape de l'extraction) **ou des analyses de spéciation chimique** (voir fiches associées), ce qui permet dans certains cas de lever les incertitudes d'interprétation des résultats. En effet, différents constituants peuvent être dissous lors d'une même étape et libérer en même temps les métaux et métalloïdes associés.

À quelle étape ?

Les techniques d'extraction uniques ou séquentielles sont utilisables principalement :

- Lors de l'étape de **diagnostic** afin d'obtenir des informations plus détaillées sur la distribution des métaux et métalloïdes dans les différents constituants du sol, et ainsi **d'anticiper leur redistribution dans le sol et/ou leur mobilité dans l'environnement**,
- Au stade de certains plans de gestion (PG), lors du **choix de la méthode de dépollution et de son suivi** et éventuellement pendant la **surveillance environnementale** afin **d'évaluer si la spéciation des métaux et métalloïdes a évolué vers des formes plus stables (forme chimique ou comportement)** dans l'environnement.

POLLUANTS CONCERNÉS

Les polluants concernés par les techniques présentées sont des **métaux et métalloïdes**. Certaines techniques ont seulement été validées pour des éléments particuliers; c'est

le cas de la technique du BCR validée pour le Cd, le Cr, le Cu, le Ni, le Pb et le Zn.

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

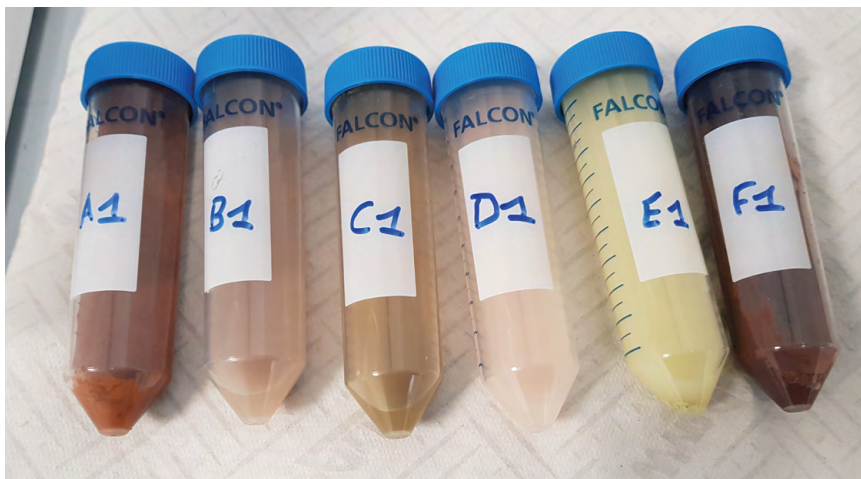
Le matériel pour le prélèvement des échantillons est identique à celui pour un prélèvement d'analyse chimique classique.

Le matériel déployé est composé :

- du matériel de laboratoire nécessaire à la réalisation de l'extraction, qui dépend des essais réalisés et de l'étape d'extraction (bouteilles, flacons, tubes à centrifuger,

agitateur mécanique, centrifugeuse, bain thermostaté, pH-mètre,...),

- de réactifs spécifiques pour chaque technique et chaque étape d'extraction,
- de dispositifs analytiques pour analyser les différents extraits (par ICP-AES pour la plupart des métaux et métalloïdes).



Différents sols à la première étape du protocole de Tessier – A1 : Haussmannite (Mn_3O_4), B1 : sol argileux, C1 : argile à fort taux de FeIII, D1 : kaolinite, E1 : argile à fort taux de FeII, F1 : Pyrolusite (MnO_2)

MÉTHODOLOGIE

Le principe pour chaque technique présentée est de soumettre un échantillon à un réactif spécifique ou à une série ordonnée de réactifs de capacité d'extraction croissante pour dissoudre les différentes phases d'un métal. L'échantillon utilisé pour les analyses chimiques classiques peut être utilisé car les prises d'essais sont très faibles (de quelques grammes à dizaines de grammes).

Il convient de réaliser la technique en triplicat sur certains échantillons, *a minima* un triplicat par lot de 10 échantillons, à titre de contrôle qualité des résultats.

Extraction en une seule étape (NF EN ISO 12782)

Chaque norme de la série NF EN ISO 12782 propose un protocole composé d'une seule d'extraction avec un extractant spécifique. Les 3 premiers protocoles visent à extraire les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium présents dans l'échantillon solide sous différentes phases minéralogiques alors que les 2 derniers visent à caractériser la quantité et la nature de la matière organique de l'échantillon solide (partie 4) et liquide (partie 5). Le protocole est choisi selon l'objectif de l'étude.

Les résultats obtenus sont des paramètres d'entrée de modèles géochimiques. Ils permettent de prendre en compte le rôle des différents constituants sur la distribution des métaux et métalloïdes dans l'échantillon si la base de données du modèle géochimique dispose de constantes de solubilités et de réactions de chimisorption (ou complexation) adaptées.

Extractions BCR en trois étapes successives

La technique BCR permet de mettre en évidence la distribution des métaux et métalloïdes dans le sol selon trois fractions distinctes, chacune extraite par un extractant différent :

Étape 1 : La fraction **échangeable** est la partie soluble des métaux et métalloïdes dissous ou adsorbés sur les minéraux argileux, les (hydr)oxydes de fer et d'aluminium et la matière organique avec lesquels les métaux et métalloïdes ont de faibles interactions électrostatiques.

Étape 2 : La fraction **réductible** correspond aux métaux

et métalloïdes associés aux (hydr)oxydes cristallisés (principalement de fer, d'aluminium et de manganèse).

Étape 3 : La fraction **oxydable** représente les métaux et métalloïdes complexés à la matière organique.

À l'issue de ces trois étapes, il est possible de déterminer la fraction **résiduelle**, c'est-à-dire le ou les constituants qui n'ont pas été attaqués par les étapes précédentes. Elle est majoritairement composée de minéraux silicatés.

Extractions en neuf étapes successives selon Leleyter et Probst (1999), adapté de Tessier et al.

Ce protocole permet de détailler la phase oxydante en distinguant les oxydes de manganèse, les oxydes de fer amorphes et les oxydes de fer cristallins. Il est composé de plusieurs étapes avec plusieurs extractants pour connaître 9 fractions : solubles, échangeables, acido-solubles, liées aux oxydes de Mn, aux oxydes de Fe amorphes, aux oxydes de Fe cristallins, à la matière organique, aux sulfures et la fraction résiduelle.

Points de vigilance pour les 3 techniques :

- Importance du mode de conservation des échantillons afin de ne pas modifier les équilibres chimiques ([1], [4], [6]).
- Transformation possible des phases labiles lors de la préparation des échantillons (séchage notamment).
- Manque de sélectivité des réactifs utilisés : les réactifs peuvent dissoudre plusieurs phases en même temps ou la solubilisation d'une espèce peut être incomplète.
- Redistribution possible des métaux ou métalloïdes sur les résidus d'extraction au cours du processus. La ré-adsorption des espèces solubilisées sur d'autres phases solides peut entraîner une sous-estimation de la fraction recherchée.
- Pour certaines techniques, le pH doit être vérifié de manière précise en raison de son importance sur les résultats ([4],[6]).
- Les techniques d'extraction permettent une identification des phases porteuses de manière indirecte, à travers leur dissolution, à confirmer par des techniques minéralogiques.

| PHASE PORTEUSE | NORME NF EN ISO 12782 (parties indépendantes) | BCR EN 3 ÉTAPES | TECHNIQUE DE LELEYTER ET PROBST (1999) adaptée du protocole de Tessier |
|---|--|---|---|
| Fraction soluble | | | Étape 1 à l'eau ultra pure |
| Éléments échangeables | | Étape 1 à l'acide acétique | Étape 2 au nitrate de magnésium |
| Fraction acido-soluble | | | Étape 3 à l'acétate de sodium et l'acide acétique |
| Fraction liée aux oxydes de manganèse | | | Étape 4a au chlorure d'hydroxylammonium |
| Fraction liée aux oxydes de fer amorphes | NF EN ISO 12782-1 à l'acide ascorbique | | Étape 4b à l'oxalate d'ammonium et l'acide oxalique |
| Fraction liée aux oxydes de fer cristallins | NF EN ISO 12782-2 au dithionite | Étape 2 au chlorure d'hydroxylammonium | Étape 4c à l'oxalate d'ammonium, l'acide oxalique et l'acide ascorbique |
| (Hydr)oxydes d'aluminium | NF EN ISO 12782-3 à l'acide oxalique et oxalate d'ammonium | Étape 2 au chlorure d'hydroxylammonium | |
| Fraction liée à la matière organique | NF EN ISO 12782-4 (sol) NF EN ISO 12782-5 (eau) à partir d'une résine spécifique (DAX-8) | Étape 3 au peroxyde d'hydrogène | Étape 5a à l'eau oxygénée |
| Fraction liée aux sulfures | | | Étape 5b à l'acide nitrique |
| Fraction résiduelle | | Par différence entre la teneur totale et les résultats des étapes 1 à 3 | Étape 6 à l'acide nitrique et l'acide fluorhydrique |

Synthèse des 3 protocoles : phase porteuse extraite à chaque étape

AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

AVANTAGES

Échantillonnage

- Identique à celui des prélèvements usuels, **Laboratoire, analyses**

- Matériel d'analyse classique de laboratoire, **Investigations**

Investigations

- Choix de la technique (coût et délais) selon les enjeux associés au site, **Résultats d'analyse**

Résultats d'analyse

- Robuste et reproductible,

- Quantitatifs, **Résultats d'interprétation**

Résultats d'interprétation

- Meilleure compréhension des phénomènes actuels et futurs sur le site,

- Permet la sélection et le suivi de techniques de dépollution appropriées.

INCONVÉNIENTS

Échantillonnage

- Réalisable uniquement sur la matrice sol, **Laboratoire, analyses**

Laboratoire, analyses

- Peu de laboratoires réalisant ces analyses en routine,
- Nombre de réactifs, fonction des protocoles, **Polluants**

Polluants

- Métaux ou métalloïdes uniquement et présents dans la matrice sol, **Résultats d'interprétation**

Résultats d'interprétation

- Interprétation complexe,
- Besoin de personnel compétent et expérimenté,
- Traitement avec modélisation chimique long.

MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, technique utilisée sur le terrain

DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Les délais d'extraction sont relativement longs et dépendent du protocole retenu et du nombre d'échantillons. Il faut compter un à plusieurs jours pour la réalisation des différentes étapes d'extraction avec les analyses associées et le traitement des données par un expert. Si le traitement

comporte une modélisation géochimique, il peut nécessiter plusieurs jours voire plusieurs semaines, selon la complexité de l'étude et le degré de connaissance à apporter. Le faible nombre de laboratoires réalisant ce type d'extractions et d'experts qualifiés peut ajouter une contrainte temporelle.

PHASE

EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

TRAITEMENT

INTERPRÉTATION DES DONNÉES

Délai associé



⌚ : jour / ⌚⌚ : semaine / ⌚⌚⌚ : mois

ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût d'une extraction en laboratoire dépend du protocole choisi et est compris entre 800 et 1 300 € par échantillon. Ce prix inclut les différentes étapes d'extraction, les analyses, la vérification de la qualité et le rapport analytique. Il est

dégressif avec le nombre d'échantillons car il correspond essentiellement à du temps passé par l'opérateur. À ce coût s'ajoute le prix de traitement des résultats de modélisation obtenus par un expert.

PHASE

EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

TRAITEMENT

INTERPRÉTATION DES DONNÉES

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ > 1 000 €

POUR EN SAVOIR PLUS - RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Cornu S., Clozel B. *Extractions séquentielles et spéciation des éléments traces métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. Étude et Gestion des sols*, 2000
- [2] Galvez-Cloutier R., Dubé J.S. *An evaluation of fresh water sediments contamination : The Lachine canal sediments case. Montreal, Canada. Part II. Heavy metal particulate speciation study. Water, Air, and Soil Pollution*, 1998
- [3] Leleyter L., Probst J.L. *A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments. International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1999
- [4] Norme NF EN ISO 12782 - *Qualité du sol - Paramètres pour la modélisation géochimique de la lixiviation et de la spéciation des constituants des sols et des matériaux - Parties 1 à 5 - 2012*
- [5] Quevauviller Ph. et al. (1993). *Improvement of analytical measurements within the BCR-programme : Single and sequential extraction procedures applied to soil and sediment analysis. Int J Environ Anal Chem.*
- [6] Tessier A. et al. (1979) *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. Analytical Chemistry*.