



Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

C. R. Geoscience 336 (2004) 1007–1015



Géosciences de surface (Pédologie)

Comparaison d'extractions séquentielles et cinétiques pour la spéciation de As dans des sols sableux contaminés

Sophie Cornu ^{a,*}, David Montagne ^a, Pierre Conil ^b

^a *Unité de recherche en science du sol, Inra Orléans, av. de la Pomme-de-Pin, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France*

^b *BRGM Pays de la Loire, 1, rue des Saumonières, 44000 Nantes, France*

Reçu le 12 janvier 2004 ; accepté après révision le 16 mars 2004

Disponible sur Internet le 10 juin 2004

Présenté par Georges Pédro

Résumé

Des extractions séquentielles couplées à des fractionnements physiques et des extractions cinétiques à l'EDTA ont permis de déterminer différents compartiment d'As pour trois échantillons de surface de sols ayant subi dix ans d'irrigation par des eaux de nappe naturellement riches en As et sur un échantillon témoin. Les échantillons ont été tamisés à 50 µm et les matières organiques particulières triées manuellement et incluses dans la fraction < 50 µm. Sur cette dernière fraction, des extractions séquentielles en trois étapes (phosphates, NaOH, hydroxylamine + acide acétique à 90 °C) ont été réalisées. Parallèlement, des extractions cinétiques à l'EDTA sur les échantillons totaux ont été suivies. Quelle que soit la méthode utilisée, les résultats montrent que l'arsenic apporté par l'eau d'irrigation est relativement mobile. Il apparaît également que les compartiments labile, non labile et non extractible définis par les cinétiques d'extraction à l'EDTA correspondent grossièrement, respectivement, aux compartiments extrait par les phosphates, extrait par NaOH et extrait à l'hydroxylamine et contenu dans le résidu et les fractions grossières. **Pour citer cet article :** *S. Cornu et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Comparison of sequential and kinetic extractions for As speciation in contaminated soils. We compared the results obtained by sequential extraction combined with physical fractionation to those obtained by kinetics for As speciation in slightly polluted soils through irrigation. The soil samples were sieved through a 50-µm mesh. Particulate organic matter was manually sorted and joined to the less than 50-µm fractions. This last fraction was sequentially extracted with phosphates, NaOH and hydroxylamine + acetic acid at 90 °C. Kinetic extractions by EDTA were also performed on whole samples. Results show that As originating from irrigation was rather mobile. The different compartments defined by the sequential extraction were in agreement with those defined by kinetics. **To cite this article :** *S. Cornu et al., C. R. Geoscience 336 (2004).*

© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : arsenic ; extractions séquentielles ; extractions cinétiques ; spéciation ; sols contaminés

Keywords : arsenic ; sequential extraction ; kinetic extractions ; speciation ; contaminated soils

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : Sophie.Cornu@orleans.inra.fr (S. Cornu).

Abridged English version

1. Introduction

Arsenic occurs naturally in soils with a content ranging from 1 to 25 mg kg⁻¹ [1]. At that content level, As is generally governed by adsorption phenomenon onto soil solid phases [12]. It mainly sorbs on iron oxides, clay minerals, carbonates [12] and, to a lesser extent, on organic matter [19], but not on quartz [20].

Through its activities, man generates As accumulations in soils, as for example through irrigation with naturally As rich water in Bangladesh [9]. While used in agriculture for irrigation, these waters induce As accumulation in soils. Fixation and long-term fate of the accumulated As fraction are badly known.

It is thus necessary to determine the As speciation in soils. Cornu and Clozel [3] showed that for low-trace element content in soils, only the chemical speciation methods were suitable.

Despite criticisms [6], sequential extractions are the most frequently used method for trace element location in soils with two main protocols [16,17]. These protocols were developed for metals. In case of As, Gleyzes et al. [7] showed that the Tessier's protocol over-estimates the residual fraction. These authors proposed a simplified protocol dedicated to As. This protocol was adapted here. In addition, physical fractionations were combined to the sequential extraction [4,18].

Kinetic extractions are generally performed for metals using EDTA [2]. Gleyzes et al. [7] also used EDTA to extract As linked to iron oxides.

We compared here the results obtained by sequential extraction combined with physical fractionation to those obtained by kinetics for As speciation in soils slightly polluted through irrigation.

2. Material and methods

2.1. Site and sampling

The studied site comprises 2 ha of gardens located in the main bed of the River Loire. The gardens were irrigated with water rich in As since 10 years. The studied soils were developed from recent sandy alluviums and mainly comprise quartz, feldspars, micas, and clay minerals. Surface samples were collected from

three different gardens and from a non-irrigated area located nearby. Soil characteristics are reported in Table 1.

2.2. Physical fractionations and sequential extractions

Samples were fractionated at 50 µm according to Ducaroir et al.'s [5] protocol. Organic matters of the fractions > 50 µm were water floated and added to the finer fractions. Total samples and obtained fractions were analysed for As content after *aqua regia* dissolution.

Sequential extractions in four steps were performed on the organo-mineral fractions (i.e. < 50 µm + coarse organic matter). Step 1: 20 ml of KH₂PO₄ and K₂HPO₄ 0.1 mol l⁻¹ at pH = 7.2 for 16 h. Step 2: 20 ml of NaOH 0.5 mol l⁻¹ for 16 h. Step 3: 30 ml of hydroxylamine 1 mol l⁻¹ in 25% acetic acid at 90 °C for 3 h [8]. Step 4: *aqua regia*. As was analysed in all the solutions by atomic absorption with hydride generation.

2.3. Kinetic extractions

Kinetic extractions were performed on whole samples. A 0.1-mol l⁻¹ EDTA solution was used with 15 contact times ranging from 15 min to 72 h and a solid/liquid ratio of 1:20 [2,13]. The obtained solutions were analysed for As (as described above) and Fe by atomic absorption in flame. Kinetic curves were modelled using a double exponential function. Three compartments were defined: a labile one, a non-labile one and a non-extractable one [2].

3. Results and discussion

3.1. Sequential extractions

They were performed for the unpolluted sample and for the polluted samples 1 and 2 only.

Mineral fractions > 50 µm represent between 50 and 65% in mass of the considered horizon and comprise between 20 to 30% of As (Table 2). As concentrations in mineral coarse fractions are comparable to that encountered for the non-polluted soils at different depth and are thus considered as natural. In addition, mineral coarse fractions mainly comprise quartz, feldspars and micas, which are As poor [15, 20]. Binocular observation showed that grains con-

tained in coarse fractions were uncoated. No As could thus be fixed on these fractions.

Fine fractions represent 87%, 86% and 68% of the As content for the unpolluted sample and the polluted soils 1 and 2 respectively (Table 2).

For the unpolluted sample, As is mainly located in the fractions extracted by hydroxylamine and phosphates, followed by the residue and at last by the fraction extracted by NaOH. In sample 1, the fractions extracted by hydroxylamine, NaOH and phosphates increase highly. In sample 2, the residual fraction is clearly richer in As than in sample 1.

Enrichment factors were calculated as follows: concentration in the polluted sample/concentration in the unpolluted one. Differences were considered as significant when higher than 20%. These results show that the residual fraction in polluted samples does not differ from the unpolluted sample. Extracted fractions increase highly with enrichment factors ranging from 2 to 5. Anthropogenic As is thus fixed mainly on oxides, organic matter and as exchangeable anions.

3.2. Kinetic extractions

The As and Fe proportions contained in the different compartments as defined by kinetics extractions are reported in Table 3. The kinetic constant associated to the 'labile' and 'non-labile' fractions differ from two orders of magnitude but are equivalent for the different studied samples. Less than 20% of As is extracted by EDTA for the non-polluted sample. For the polluted ones, extracted As reaches 40 to 65%. In addition, the Q_{NL}/Q_L ratio decreases as As content in polluted sample increases. Thus the anthropogenic As is fixed in soils mainly under labile forms, easily extracted by EDTA. A large proportion of As is not extracted from sample 2, which is in agreement with the large residual fraction obtained by sequential extraction for this particular sample.

For Fe, the EDTA extracted fraction increases in polluted samples for both labile and non-labile fractions. EDTA is a complexing agent that releases Fe associated to organic matter, clay minerals [13], or non-crystalline oxides [10]. Thus the Fe fraction extracted by Mehra–Jackson but not by EDTA comprises crystalline oxides. Iron in the non-polluted sample is therefore mainly occluded in crystalline oxides, when in polluted samples it is mainly occluded in non-crystalline ones.

Fe and As EDTA extracted quantities are positively linked ($R^2 > 0.93$). Most EDTA-extracted As is therefore associated to non-crystalline Fe forms. As irrigation induces an increase of both labile and non-labile Fe forms, it increases mainly the labile As form. It seems thus that the most labile forms of Fe occlude more As.

3.3. Comparison of sequential and kinetic extractions

Results obtained by both methods were compared in Table 4. Labile As quantities and those extracted by phosphates are of the same order of magnitude as are non-labile As quantities and those extracted by NaOH. This means that As occluded in organic matter is slowly released. At last, non-extractible As quantities and As from mineral coarse fractions + residues + As extracted by hydroxylamine are of the same order of magnitude. EDTA dissolves neither silicate phases nor crystalline Fe oxides. Thus the extracted Fe is mainly exchangeable, associated to organic matter or non-crystalline oxides. Fe losses as small colloids are also possible [4]. The As bioavailable fraction may be estimated through As EDTA extraction [11]. Less than 20% and 60% of As is bioavailable for non-polluted and the polluted soils, respectively. On a long-term scale, As mobility will be linked to the oxide fate. These phases are stable under oxidised conditions but may dissolve in case of long period of water logging.

4. Conclusion

Sequential extractions associated to physical fractionation and kinetic EDTA extraction were compared for As speciation of slightly contaminated soils.

Anthropogenic As was fixed under mobile forms mainly occluded in Fe oxides and organic matters. Mineral coarse fractions were not enriched in As. Kinetic extractions showed that labile and non-labile fractions increased with pollution.

In addition, labile, non-labile and non extractible fractions are of the same order of magnitude than 'exchangeable', 'sorbed plus organic-matter-occluded' and 'mineral fractions > 50 μm plus residue plus occluded fractions' respectively, as defined by sequential extractions. As occluded in organic matter was slowly released.

Sequential and kinetic extractions are thus concordant and give complementary information on As speciation in slightly polluted soils.

1. Introduction

L'arsenic se rencontre naturellement dans les sols à des concentrations couramment comprises entre 1 et 25 mg kg⁻¹ [1]. À ces teneurs, le devenir de As est principalement régi par des phénomènes de sorption, spécifiques ou non [12]. Aux pH des sols, As est sous forme d'oxyanion et s'adsorbe pour des pH inférieurs au point de charge nulle sur les surfaces minérales [12] et organiques [19], sa sorption étant négligeable sur le quartz [20].

Les activités anthropiques conduisent à l'accumulation de As dans l'environnement, notamment par l'irrigation par des eaux riches en As [9]. Le mode de fixation et le comportement à long terme de cet As apporté sont mal connus.

Pour connaître le devenir de cet élément dans l'environnement, il importe de déterminer sa localisation dans les différentes phases solides. Cornu et Clozel [3] montrent que, pour des sols non ou peu contaminés, les principales méthodes utilisables de spéciation sensu lato sont, du fait des faibles teneurs, des extractions chimiques. Il en existe quatre principaux types : les extractions simples, cinétiques, séquentielles et l'échange isotopique. À notre connaissance, aucune méthode d'échange isotopique n'a été développée pour As. Dans ce travail, nous comparerons des extractions séquentielles et cinétiques, afin de mettre en évidence leurs concordances et leurs divergences et d'identifier les apports respectifs de ces méthodes pour la spéciation d'As. À notre connaissance, de telles comparaisons existent peu dans la littérature.

Les extractions séquentielles, bien que controversées [6], restent la méthode la plus utilisée pour localiser les éléments traces dans les sols. Les protocoles les plus classiques sont celui de Tessier et al. [17] ou, ces dernières années, le protocole simplifié normalisé du BCR [16]. Ces protocoles ont cependant été mis au point pour l'extraction des métaux, même s'ils ont aussi été utilisés par certains auteurs pour l'As [14]. Gleyzes et al. [7] ont montré que le protocole de Tessier surestime la fraction résiduelle de As ; ils ont proposé un protocole simplifié pour As, légèrement adapté dans ce travail. Des fractionnements physiques ont été couplés à ces extractions séquentielles, de façon à améliorer la spéciation [4,18].

Les extractions cinétiques les plus courantes utilisent l'EDTA, complexant puissant, et sont générale-

ment décrites pour l'extraction de cations [2]. Gleyzes et al. [7] ont réalisé une extraction simple de As par l'EDTA pour caractériser la fraction associée aux oxyhydroxydes de fer.

Nous avons confronté ces méthodes sur des sols ayant subi 10 ans d'irrigation par des eaux de nappe riches en As et sur un sol témoin.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Description du site et échantillonnage

Le site étudié est une zone périurbaine inondable de 2 ha, utilisée en jardins irrigués pendant une dizaine d'années par des eaux issues d'un forage profond. Ces eaux présentent des teneurs en As et Fe pouvant atteindre respectivement 7 et 24 mg l⁻¹.

Les sols sont développés dans des alluvions sableuses récentes non carbonatées du lit majeur de la Loire. Ces alluvions présentent des passées plus argileuses, vers 1 m de profondeur. Les horizons supérieurs sableux se composent principalement de quartz, feldspaths, micas, illite, smectites, chlorite et kaolinite.

Dans cette étude, seuls les horizons de surface (0–30 cm) ont été échantillonnés. Les échantillons ont été prélevés pour le témoin dans un bosquet résiduel et, pour les trois autres, dans des parcelles présentant des teneurs en As variées et des pH autour de 6,5. Leurs caractéristiques sont reportées dans le **Tableau 1**.

Les extractions séquentielles sont utilisées pour localiser le mieux possible As sur les phases porteuses et sont donc réalisées sur les fractions potentiellement porteuses, i.e. < 50 µm. En revanche les extractions cinétiques sont utilisées pour appréhender la mobilité d'As et sont donc réalisées sur l'échantillon total.

2.2. Fractionnements physiques et extractions séquentielles

Des fractionnements physiques avaient été réalisés pour simplifier le mélange minéralogique avant extraction séquentielle. 50 g d'échantillon ont été dispersés par agitation avec des billes de verre pendant 16 h dans 180 ml d'eau milliQ, puis tamisés à 50 µm [5]. Les matières organiques particulières (MOP) des fractions > 50 µm ont été séparées par flottation dans l'eau et tri manuel. Deux fractions sont ainsi obtenues : une

Tableau 1
Teneurs en As, Fe libre (Mehra–Jackson), carbone organique, et composition granulométrique des échantillons étudiés

Table 1
As, free Fe and organic carbon contents and particle size fractions in the studied samples

	As (mg kg ⁻¹)	Fe libre (‰)	C org. (‰)	< 2 µm (%)	2–50 µm (%)	> 50 µm (%)
Témoin	24	14	21	4	53	43
1	59	8	12	4	38	58
2	66	8	26	4	45	51
3	217	8	26	5	37	58

fraction minérale (> 50 µm) et une fraction organo-minérale (< 50 µm), à laquelle ont été ajoutées les MOP. As a été analysé dans ces deux fractions, après attaque à l'eau régale.

Des extractions séquentielles en trois étapes ont été réalisées sur 1 g de fraction organo-minérale. (1) : Extraction par 20 ml de KH₂PO₄ et K₂HPO₄ 0,1 mol l⁻¹ à pH = 7,2 pendant 16 h sous agitation. (2) : Extraction par 20 ml de NaOH 0,5 mol l⁻¹ pendant 16 h sous agitation. (3) : Extraction dans 30 ml d'hydroxylamine 1 mol l⁻¹ + 25 % d'acide acétique à 90 °C pendant 3 h sous agitation [8]. Cette étape est répétée, puis suivie d'une étape de désorption par NaOH comparable à celle de l'étape 2.

La séparation liquide–solide est réalisée par centrifugation et filtration du surnageant à 0,2 µm.

Chaque étape est suivie d'un rinçage dans 20 ml d'eau milliQ sous agitation pendant 1 h. Les solutions de rinçage sont ajoutées aux solutions extractantes correspondantes avant analyse.

Les produits utilisés sont de qualité Suprapur pour l'acide acétique et pour analyse pour les autres réactifs, pour lesquels les qualités supérieures n'existaient pas. Ces extractions ont été réalisées en duplicats réunis avant analyse, acidifiés à HNO₃ Suprapur et conservés à 4 °C. Des blancs ont été réalisés pour chaque étape d'extraction.

As a été analysé dans les solutions par génération d'hydrures en absorption atomique (limite de détection 5 µg l⁻¹).

Les résidus d'extraction (fraction résiduelle) ont été analysés après attaque à l'eau régale.

2.3. Extractions cinétiques

Les extractions cinétiques ont porté sur des échantillons totaux séchés à l'air, et broyés à 50 µm. Elles

ont été réalisées pour quinze temps de contact, compris entre 15 min et 72 h, avec une concentration de 0,1 mol l⁻¹ d'EDTA pour analyse et un rapport solide/liquide de 1:20 [2,13]. La séparation liquide–solide est effectuée comme précédemment.

Les extractions ont été réalisées en duplicats ; elles ont été mélangées et conservées à 4 °C avant analyse. Des blancs ont été réalisés.

Les solutions sont analysées en As comme décrit précédemment et en Fe par absorption atomique flamme.

Les courbes de cinétique d'extraction sont modélisées à l'aide d'une double réaction d'ordre 1. On définit trois compartiments, associés à deux vitesses de réaction : un compartiment dit labile Q_L , de constante cinétique k_L , un compartiment dit non labile Q_{NL} , de constante cinétique k_{NL} , et un compartiment non extractible Q_{NE} [2].

3. Résultats et discussion

3.1. Extractions séquentielles

Elles ont été réalisées sur l'échantillon témoin et sur les échantillons contaminés 1 et 2 uniquement.

3.1.1. Qualité des extractions

Les teneurs en arsenic des blancs sont inférieures à la limite de détection (5 µg l⁻¹). Les bilans de masse en As reportés dans le Tableau 2 permettent d'évaluer les erreurs liées aux diverses opérations de fractionnement physique et chimique. Lors du fractionnement granulométrique, 10 à 20 % d'As ont systématiquement été perdus, sans doute sous forme soluble et/ou colloïdale. L'eau utilisée pour ce fractionnement granulométrique n'a pas été analysée. Les er-

Tableau 2
Bilans en As (mg kg^{-1}) des fractionnements granulométriques et des extractions séquentielles
Table 2
As mass balance calculation for physical fractionations and sequential extractions (in mg kg^{-1})

		Témoïn	1	2
Fractionnement granulométrique	Fractions minérales	6,6	12	30
	Fractions organo-minérales	35	93	116
	Total calculé 1*	22	46	57
	Total mesuré	24	59	66
Extractions séquentielles sur fractions organo-minérales	$\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$	11	21	27
	NaOH	8,3	26	30
	Hydroxylamine	11	50	37
	Résidu	8,9	7,9	42
	Total calculé 2	39	105	136
	Total fraction < 50 μm	35	93	116

* Concentrations obtenues en pondérant les concentrations en As par le poids de la fraction considérée dans l'échantillon total.

reurs liées aux extractions séquentielles sont de l'ordre de 15 %. Du fait de la complexité de ces extractions, on peut considérer qu'une erreur de 10 à 20 % est acceptable [16].

3.1.2. Distribution de As dans les différentes fractions

Les fractions minérales représentent 20 à 30 % de l'arsenic total de l'horizon considéré (Tableau 2), alors qu'elles constituent de 50 à 65 % en masse de l'horizon (Tableau 1). Les teneurs en As dans ces fractions sont comprises entre 8 (échantillon témoin) et 30 mg kg^{-1} (échantillon 2). Des teneurs comparables sont observées pour des horizons profonds du profil témoin (données non présentées ici). L'As de cette fraction est considéré comme étant d'origine naturelle. Cette fraction se compose essentiellement de quartz, feldspaths et micas, minéraux peu susceptibles de contenir As [15,20]. Des observations à la loupe binoculaire montrent que les grains présentent peu de revêtements organiques ou d'oxydes. Les sites potentiels d'adsorption d'As sont donc peu nombreux, ce qui explique la différence peu marquée entre témoin et sol pollué.

Les fractions organo-minérales représentent, pour l'échantillon témoin et les échantillons 1 et 2, respectivement, 87 %, 86 % et 68 % de la teneur en As des échantillons totaux (Tableau 2).

Dans le témoin, As est principalement contenu dans les fractions extraites à l'hydroxylamine et aux phosphates, puis dans la fraction résiduelle, puis dans celle extraite par NaOH. Dans l'échantillon 1, la fraction extraite à l'hydroxylamine augmente fortement, comme les fractions extraites à NaOH et aux phosphates. L'échantillon 2 présente une contribution de la fraction résiduelle nettement plus forte, résultat cohérent avec les concentrations d'As plus élevées, observées dans la fraction minérale pour cet échantillon. Les contributions des autres fractions sont comparables à celles obtenues pour l'échantillon 1.

Afin de quantifier l'impact des apports d'arsenic par l'eau d'irrigation, des facteurs d'enrichissement (teneur de l'échantillon contaminé/teneur du témoin) ont été calculés. On considérera une différence comme significative lorsqu'elle excède 20 %. La contribution de la fraction résiduelle diffère peu de celle du profil témoin pour l'échantillon 1. Les contributions des fractions extraites par les différents réactifs augmentent très fortement (facteur d'enrichissement allant de 2 à 5). Ainsi, l'arsenic d'origine anthropique se fixe essentiellement sur les fractions extraites par l'hydroxylamine (i.e. inclus au sein d'oxyhydroxydes), par NaOH (c'est-à-dire lié aux matières organiques et adsorbé) et par les phosphates (c'est-à-dire échangeable). À l'inverse, les teneurs dans les fractions résiduelles semblent être indépendantes des apports d'arsenic. La présence importante d'arsenic au sein des

oxyhydroxydes pourrait trouver son origine dans la co-précipitation de l'arsenic avec le fer, également apporté par l'eau d'irrigation.

3.2. Extractions cinétiques

Les teneurs en As des blancs sont inférieures à la limite de détection de $5 \mu\text{g l}^{-1}$ et celles en Fe sont très inférieures à 1 mg l^{-1} et donc négligeables par rapport aux valeurs obtenues pour les différents échantillons, comprises entre 30 et 150 mg l^{-1} .

Le **Tableau 3** donne les quantités Q_L , Q_{NL} et Q_{NE} ainsi que les constantes de vitesse obtenues pour chacun des échantillons et des éléments étudiés.

Les constantes de vitesses associées aux fractions « labile » et « non labile » diffèrent par deux ordres de grandeur. En revanche, pour une fraction donnée, elles sont comparables entre échantillons pour les deux considérés (**Tableau 3**).

La proportion d'As extrait de l'échantillon témoin ne dépasse pas 20%. Elle est faible par rapport aux proportions extraites pour les sols contaminés, comprises entre 40 et 65%. Par ailleurs, le rapport Q_{NL}/Q_L diminue lorsque la teneur en arsenic des échantillons augmente (**Tableau 3**). Ainsi, l'arsenic apporté par l'eau d'irrigation est fixé sous forme « labile », facilement extraite par l'EDTA. Une forte proportion d'As n'est pas extraite de l'échantillon 2 (60% contre seulement 50% et 35% pour les échantillons 1 et 3, respectivement). Ce résultat s'explique probablement par la forte proportion de la fraction résiduelle mise en évidence par les extractions séquentielles.

Pour Fe, la proportion extractible à l'EDTA augmente avec la teneur en As (**Tableau 3**), avec une

augmentation plus marquée de la fraction non labile. L'EDTA extrait les cations associés aux matières organiques ou aux argiles [13] et dissout les oxyhydroxydes amorphes [10]. Le Fe non extrait par l'EDTA, mais extrait par la méthode Mehra–Jackson, est donc sous forme d'oxyhydroxydes cristallisés. Ainsi, dans l'échantillon témoin, Fe est principalement sous forme d'oxyhydroxydes cristallisés, alors que, dans les échantillons contaminés, il est surtout sous forme non cristallisée. Par ailleurs, la proportion de Fe non cristallisé augmente avec la contamination.

Les quantités de Fe et As extraites à l'EDTA sont corrélées ($R^2 > 0,93$ pour les échantillons étudiés). L'essentiel de As extrait par l'EDTA est donc associé aux formes non cristallisées de Fe extraites par l'EDTA. Avec l'irrigation, les deux formes labile et non labile de Fe augmentent, alors que seule la fraction labile de As augmente. Il est donc probable que les formes les plus labiles de Fe renferment le plus d'As.

3.3. Comparaison des extractions séquentielles et des extractions cinétiques

Le **Tableau 4** compare les compartiments d'As issus des extractions séquentielles et cinétiques. Ces extractions ont été réalisées après différents prétraitements des échantillons. Cependant, les pertes d'As induites par le fractionnement granulométriques sont partiellement compensées par les défauts de bilan des extractions séquentielles. Ces erreurs sont en outre relativement faibles. Ainsi, elles peuvent être négligées lors de la comparaison entre les deux types d'extraction.

Les quantités d'As labile et celles extraites par les phosphates sont du même ordre de grandeur. Il en est

Tableau 3

Différents compartiments de As (en mg kg^{-1}) et Fe (en %) définis par les cinétiques d'extraction à l'EDTA et constantes de vitesse associées (en min^{-1})

Table 3

Different As (mg kg^{-1}) and Fe (%) compartments as defined by EDTA kinetic extractions and associated kinetic constants (min^{-1})

	As					Q_{NE}	Fe				
	Q_L	Q_{NL}	Q_{NL}/Q_L	k_L	k_{NL}		Q_L	Q_{NL}	k_L	k_{NL}	Q_{NE}
Témoin	1,1	3,0	2,6	6,7	0,03	20	1,0	2,3	3,7	0,03	11
1	9,3	19	2,1	9,4	0,04	30	1,8	3,2	4,4	0,04	3,0
2	12	14	1,1	6,8	0,11	40	1,5	2,8	5,5	0,07	
3	94	48	0,5	7,6	0,08	75	1,9	4,6	3,6	0,03	1,5

Tableau 4
Confrontation des compartiments de l'As obtenus par extraction séquentielle et par extraction cinétique (en mg kg^{-1})

Table 4
Comparison of results obtained by the two chemical speciation methods (in mg kg^{-1})

	Résidu + > 50 μm + hydroxylamine	Q_{NE}	Phosphates	Q_{L}	NaOH	Q_{NL}
Témoin	14	20	6,0	1,2	4,4	3,0
1	31	30	9,0	9,3	11	19
2	45	40	8,7	12	9,3	14

de même pour les quantités d'As non labiles et celles extraites par NaOH, c'est-à-dire liées aux matières organiques. Ainsi, la fraction non labile correspondrait au compartiment organique qui aurait une cinétique de libération de As lente.

Enfin, les quantités d'As non extractibles et celles contenues dans l'ensemble « fractions minérales + résidu + quantités extraites à l'hydroxylamine » sont du même ordre de grandeur. L'EDTA n'attaque pas les phases silicatées du sol, ni les oxyhydroxydes cristallisés. Ainsi le Fe extrait est principalement échangeable, adsorbé et/ou lié aux matières organiques. Des pertes de fer lors des premières étapes des extractions séquentielles, sous forme de petits colloïdes d'oxyhydroxydes, sont aussi possibles [4]. La quantité de As extractible par les plantes peut être, en première approche, grossièrement estimée par la quantité extractible à l'EDTA [11]. Elle est au plus égale à 60 % de la teneur totale en As pour les parcelles les plus contaminées. À plus long terme, la mobilité de As sera liée au devenir des oxyhydroxydes de fer. Ces derniers sont relativement stables en conditions oxydantes. En revanche, en cas d'inondations ou d'engorgements des sols prolongés, des conditions réductrices pourraient s'établir et s'accompagner d'une dissolution partielle des oxyhydroxydes et de la libération en solution de As associé. En outre, dans de telles conditions, As(V) peut être réduit en As(III), plus toxique.

4. Conclusion

Dans ce travail nous avons comparé les compartiments d'As définis par des extractions séquentielles couplées à des fractionnements physiques et par des extractions cinétiques à l'EDTA sur des échantillons provenant de sols ayant subi 10 ans d'irrigation par

des eaux de nappe naturellement riches en As et d'un sol témoin.

Les deux types de méthodes d'extraction utilisées montrent que l'As apporté par l'eau d'irrigation est relativement mobile. En effet, les extractions séquentielles couplées au fractionnement granulométrique indiquent que les fractions grossières ne sont pas affectées par les apports d'As exogène qui se fixent essentiellement dans les compartiments « oxyhydroxydes » extrait à l'hydroxylamine et « adsorbé et lié aux matières organiques » extrait par NaOH. Les extractions cinétiques mettent en évidence le fait que les fractions labile et non labile augmentent avec le degré de pollution, la fraction non labile étant la plus modifiée par l'apport d'As exogène.

Enfin, les compartiments labiles, non labiles et non extractibles définis par les cinétiques d'extraction à l'EDTA correspondent respectivement aux compartiments « échangeable » extrait par les phosphates, « adsorbé et lié aux matières organiques » extrait par NaOH et « oxyhydroxydes et silicates » extrait à l'hydroxylamine et contenu dans le résidu et les fractions minérales > 50 μm . Ainsi, la cinétique de libération de As fixé par les matières organiques semble être lente.

Ce travail montre donc que les extractions séquentielles et extractions cinétiques sont, dans le cas de As, concordantes et complémentaires, et que la confrontation des deux permet de pousser plus loin les conclusions en terme de spéciation et de devenir de As dans des sols naturels ou peu pollués.

Remerciements

Nous remercions la mairie de Nantes d'avoir soutenu financièrement et logistiquement cette étude.

Références

- [1] D. Baize, Interpréter les teneurs totales en micropolluants minéraux : fonds pédo-géochimiques locaux et contaminations modérées, in: G. Thevenet, P. Riou (Eds.), 3^{es} rencontres de la fertilisation raisonnée et de l'analyse de terre, Direction de l'espace rural et de la forêt, Blois, 1997, pp. 181–182.
- [2] A. Bermond, I. Yousfi, J.-P. Ghestem, Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils, *Analyst* 123 (1998) 785–789.
- [3] S. Cornu, B. Clozel, Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique, *Étude et Gestion des Sols* 7 (3) (2000) 179–189.
- [4] S. Cornu, S. Salvador-Blanes, M. Hardy, B. Clozel, C. Crouzet, N. Proix, A. Guerin, Advantages and limits of a chemical speciation method combined with physical fractionation for trace element in non polluted soils, *Eur. J. Soil Sci.* (soumis).
- [5] J. Ducaroir, P. Cambier, J.-P. Leydecker, R. Prost, Application of soil fractionation methods to the study of the distribution of pollutant metals, *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 153 (1990) 349–358.
- [6] H. Etcheber, A.C.M. Bourg, O. Donard, Critical aspects of selective extractions of trace metals from estuarine suspended matter. Fe and Mn hydroxides and organic matter interactions. *Heavy metals in the environment*, Amsterdam, 1983, pp. 1200–1203.
- [7] C. Gleyzes, S. Tellier, R. Sabrier, M. Astruc, Arsenic characterisation in industrial soils by chemical extractions, *Environ. Technol.* 22 (2001) 27–38.
- [8] G.E.M. Hall, J.E. Vaive, R. Beer, M. Hoashi, Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction, *J. Geochem. Explor.* 56 (1996) 59–78.
- [9] M. Jahiruddin, H. Harada, T. Hatanaka, M.R. Islam, Status of trace elements in agricultural soils of Bangladesh and relationship with soil properties, *Soil Sci. Plant Nutr.* 46 (4) (2000) 963–968.
- [10] E. Jeanroy, B. Guillet, P. Delcroix, C. Janot, Les formes du fer dans les sols : confrontation des méthodes chimiques avec la spectrométrie Mössbauer, *Sci. Sol* 3–4 (1983) 185–194.
- [11] A. Lebourg, T. Sterckeman, H. Ciesielski, N. Proix, Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol, *Agronomie* 16 (1996) 201–215.
- [12] N.T. Livesey, P.M. Huang, Adsorption of arsenate by soils and its relation to selected chemical properties and anions, *Soil Sci.* 131 (2) (1981) 88–94.
- [13] I.M.C. Lo, X.Y. Yang, EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils, *Water, Air Soil Pollut.* 109 (1999) 219–236.
- [14] V. Matera, I. Le Hecho, A. Laboudigue, P. Thomas, S. Tellier, M. Astruc, A methodological approach for the identification of arsenic bearing phases in polluted soils, *Environ. Pollut.* 126 (2003) 51–64.
- [15] M.B. McBride, in: *Environmental Chemistry of Soils*, vol. 3, Oxford University Press, 1994, 406 p.
- [16] P. Quevauviller, G. Rauret, H. Muntau, A.M. Ure, R. Rubio, J.F. Lopez-Sanchez, H.D. Fiedler, B. Griepink, Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments, *Fresen. J. Anal. Chem.* 349 (1994) 808–814.
- [17] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844–850.
- [18] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration, *J. Geochem. Explor.* 16 (1982) 77–104.
- [19] P. Thanabalasingam, W.F. Pickering, Arsenic sorption by humic acids, *Environ. Pollut.* 12 (1986) 233–246.
- [20] C.Y. Xu, B. Allard, A. Grimvall, Influence of pH and organic substance on the adsorption of As(V) on geologic materials, *Water Air Soil Pollut.* 40 (1988) 293–305.