

Estimation des cations métalliques liés à la matière organique

à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique

Alain BERMOND⁽¹⁾
Claire MALENFANT⁽¹⁾

RESUME

Cette étude est consacrée à la localisation des métaux-traces dans les échantillons de terre et elle envisage plus particulièrement le rôle de la matière organique. Dans la première partie, sont comparés entre eux les réactifs chimiques (H_2O_2 , $P_2O_7^{4-}$, NaOH) utilisés pour quantifier les cations liés à la matière organique ; ces réactifs donnent des résultats très différents. La suite de l'étude est consacrée aux phénomènes mis en jeu au cours de la destruction de la matière organique par l'eau oxygénée. En se basant sur l'aspect cinétique des phénomènes, les auteurs proposent une estimation de la teneur en cations métalliques de la matière organique.

MOTS CLES : métaux lourds - matière organique - spéciation.

DETERMINATION OF METALLIC CATIONS BOUND TO ORGANIC MATTER USING CHEMICAL REAGENTS AND A KINETIC APPROACH

This study is devoted to the localization of heavy metals in soils samples, and particularly in the organic matter fraction. In the first part of the study, classical chemical reagents for the extraction of humic compounds (NaOH, $P_2O_7^{4-}$) or the destruction of organic matter (H_2O_2) are compared (Tables 1-2). The results (Fig. 1) show some discrepancies : the estimated content of heavy metals bound to organic matter differs with the reagent used for the three metals studied (Cu, Zn, Cd).

In the second part, a more detailed study is performed : during the hydrogen peroxide attack, the monitoring of metals in solution shows readorption phenomena onto the soil mineral fractions (Fig. 2). Only a part of the metals initially bound to organic matter is really, in this case, measured ; the phenomena probably involve the destruction of soluble organic carbon (Fig. 3).

In the last part, is studied the possibility of estimating the metal content of organic matter on the basis of a kinetic approach of the overall phenomenon, using non linear regression techniques. The results obtained (Table 3) suggest that a large part of Cu and Zn is bound to organic matter in these soil samples.

KEY WORDS : heavy metals - organic matter - speciation.

(1) Institut National Agronomique Paris-Grignon. Laboratoire de Chimie Analytique - 16, rue Claude Bernard - 75231 Paris Cédex 05.

INTRODUCTION

La présence de métaux toxiques dans les sols a des origines diverses (pollution atmosphérique, épandage de boues résiduelles, engrais phosphatés..) et s'accompagne du risque de leur absorption par les plantes ou de leur migration vers les nappes d'eaux souterraines. Sur un plan fondamental, cette éventuelle mobilité des métaux-traces doit être abordée sous l'angle de leur localisation dans les différents compartiments du sol (LEGRET *et al.*, 1988 ; LAKE *et al.*, 1984). Bien que les avis divergent, (SPOSITO *et al.*, 1982 ; EMMERLICH *et al.*, 1982), le compartiment matière organique d'un sol paraît susceptible de fixer des quantités notables de cations métalliques. L'objectif de ce travail est donc d'examiner l'importance de cette fraction pour des échantillons de terre dont le niveau de pollution métallique est élevé à la suite de l'épandage de boues résiduelles ou de l'irrigation avec des eaux usées. La localisation des métaux-traces dans un échantillon de terre repose essentiellement sur l'utilisation de réactifs chimiques dans ce qui est habituellement appelé un protocole d'extractions séquentielles (WELTE *et al.*, 1983 ; SHUMAN, 1985 ; TESSIER *et al.*, 1979). De nombreux protocoles existent, mais sont aujourd'hui critiqués.

— La non-sélectivité des réactifs chimiques est un premier reproche fait à ces protocoles (JOUANNEAU *et al.*, 1983 ; KHEBOIAN et BAUER, 1987). C'est pourquoi, dans le cadre de cette étude, nous comparerons tout d'abord les résultats obtenus à l'aide de réactifs chimiques (eau oxygénée, pyrophosphate et soude) utilisés, de façon classique, pour estimer la teneur en cations métalliques de la fraction organique.

— Les phénomènes de transfert de cations d'un compartiment à un autre au cours de l'action des réactifs chimiques constituent le second reproche porté aux protocoles d'extractions séquentielles (GUY *et al.*, 1978 ; RENDELL et BATLEY, 1980). Après avoir mis en évidence ce phénomène dans le cas du réactif eau oxygénée, nous nous intéresserons plus particulièrement à sa cinétique.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cette étude a été menée essentiellement sur deux échantillons de terre dont quelques caractéristiques physico-chimiques sont présentées sur le tableau I. Les grandes lignes des protocoles associés aux trois réactifs chimiques que nous avons utilisées (H_2O_2 , $P_2O_7^{4-}$, NaOH) sont indiquées dans le tableau II.

Tableau I : Caractéristiques physico-chimiques des échantillons de terre.
Physical and chemical parameters of soil samples.

Echantillon	M.O. %	Argile %	Cu $\mu\text{g.g}^{-1}$	Zn*** $\mu\text{g.g}^{-1}$	Cd $\mu\text{g.g}^{-1}$
A ₁ *	5,4	14,1	750	1 657	45
A ₂ **	0,93	3	50	160	140

* L'échantillon A₁ a été prélevé sur les champs d'épandage d'Achères.

** L'échantillon A₂ provient d'un essai agronomique mené à Bordeaux ; il a reçu environ 300 t/ha de boues résiduelles.

*** Extrait HCl IM

En ce qui concerne le réactif eau oxygénée, l'attaque se déroule en deux étapes : la destruction de la matière organique est réalisée à 80°C, à volume de solution constant mais à pH variable, dans un ballon muni d'un réfrigérant ;

elle est ensuite complétée par une extraction, sur le résidu obtenu, à l'acétate de sodium qui permet en principe de mettre en solution les cations éventuellement adsorbés pendant l'opération. Tous les produits utilisés sont de qualité « Normapur ». L'eau oxygénée à 30 % en solution aqueuse est stabilisée avec du stannate de sodium ; le cas échéant, la détermination de son titre exact est réalisée par oxydation au permanganate de potassium.

Tableau II : Conditions d'extraction des cations métalliques.
Extraction conditions of metallic cations.

Réactif	Temps (h)	Température (°C)	pH
0,1M $K_4P_2O_7$	12	20	10
0,1M NaOH	8	20	13
$\frac{1}{2}$ H_2O_2 30 %	2	80	3,5*
+ 0,1M CH_3COONH_4	1	20	7

* pH initial.

Le carbone organique des échantillons de terre ou des solutions aqueuses est mesuré par combustion sur un appareil carbographe ERALIE. Enfin, le dosage des cations métalliques est effectué en spectrophotométrie d'absorption atomique sur un appareil VARIAN 1475. Dans tous les cas, les gammes étalons sont, pour tenir compte d'éventuelles interférences spectrales, préparées dans les solutions d'extraction (pyrophosphate, soude ou acétate de sodium).

RÉSULTATS-DISCUSSION

L'utilisation des trois réactifs — pyrophosphate, soude et eau oxygénée — conduit aux résultats présentés sur la figure 1, où les histogrammes indiquent,

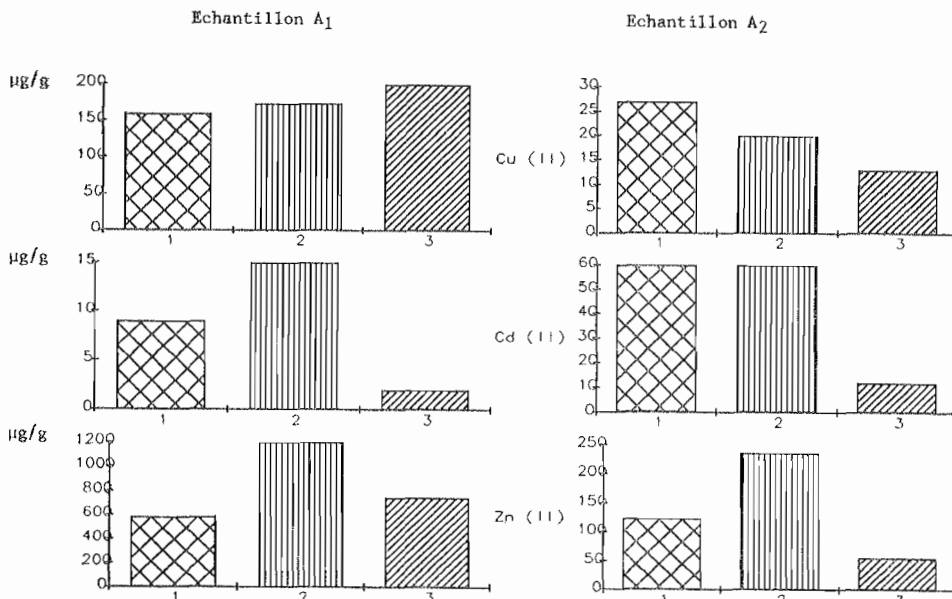


Figure 1 : Comparaison de réactifs chimiques utilisés pour déterminer les teneurs en cations métalliques associés à la matière organique.

1 : $H_2O_2 + CH_3COONH_4$ 2 : $P_2O_7^{4-}$ 3 : NaOH
Comparison of chemical reagents used for the determination of metals bound to organic matter.

pour chaque réactif, la quantité de cations métalliques extraits. On voit que ces résultats sont différents, pour un même cation, d'un échantillon à l'autre : par exemple, pour le cadmium et l'échantillon A1, le pyrophosphate, l'eau oxygénée et la soude extraient respectivement 31, 20 et 6 % du cadmium total alors que pour l'autre échantillon de terre, les pourcentages respectifs sont 42, 42 et 6 %. Des considérations analogues pourraient être tenues pour les deux autres cations et nous conduisent à une première conclusion : ces mesures, qui sont en principe effectuées à l'équilibre, ne permettent pas de déterminer avec certitude la teneur en cations métalliques de la fraction matière organique d'un sol ; le résultat obtenu dépendra étroitement du réactif utilisé.

Compte tenu du faible nombre de résultats, il n'est pas possible d'établir une classification générale des différents réactifs. Nous remarquerons cependant que le pyrophosphate est celui qui dans presque tous les cas fait preuve de la plus grande efficacité d'extraction. Ce réactif, comme la soude, est un extractant des composés humiques mais il possède également des propriétés complexantes vis à vis de cations métalliques comme le cuivre, le zinc, le cadmium mais aussi le fer ; on peut donc penser que l'action du pyrophosphate correspond à l'extraction des cations associés à la matière organique mais aussi à d'autres compartiments du sol comme les hydroxydes de fer (BECKETT, 1989 ; RING-BOM, 1967. De plus, ces propriétés complexantes maintiennent en solution les cations extraits. Ceci conduira donc à un résultat supérieur à celui obtenu avec la soude et à surestimer la teneur en cations métalliques de la fraction organique.

L'action de l'eau oxygénée est différente : elle détruit par oxydation la matière organique et les cations qui lui sont associés passent en solution. Cependant, le transfert de ces cations vers les fractions minérales du sol et leur immobilisation ont déjà été signalés (BERMOND et MALENFANT, 1988 ; GUY *et al.*, 1978). On risque alors de sous-estimer la quantité de cations métalliques associés à la fraction matière organique et c'est pourquoi le traitement eau oxygénée est suivi d'une extraction à l'acétate d'ammonium. On ne peut cependant pas juger de l'efficacité de cette deuxième extraction.

En conclusion de cette première partie de l'étude, on voit que la détermination des quantités de cations métalliques associés à la matière organique d'un sol est peu satisfaisante lorsque on utilise des réactifs chimiques dans des protocoles pour lesquels on peut supposer que les équilibres sont atteints. Suivant le réactif utilisé, on aura vraisemblablement surestimation de cette quantité ($P_2O_7^{4-}$) ou au contraire sous-estimation (H_2O_2).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes intéressés au phénomène de refixation des cations métalliques sur les fractions minérales lorsqu'on détruit la matière organique d'un échantillon par l'eau oxygénée (BERMOND et MALENFANT, 1988), afin d'étudier la possibilité d'appréhender, d'un point de vue cinétique, la quantité de cations mis en jeu dans ce phénomène, c'est-à-dire la teneur en cations de cette fraction organique.

Lorsqu'on suit, au cours de la destruction de la matière organique, les concentrations de cations en solution, on met en évidence ce phénomène de refixation. Les résultats obtenus pour les deux échantillons de terre sont présentés sur la figure 2 et ont été obtenus pour une concentration d'eau oxygénée de l'ordre de 2 M et un pH initial de 3,5. On voit que les courbes qui représentent, de façon reproductible, les concentrations en solution des trois cations métalliques (Cu(II), Zn(II), Cd(II)), en fonction du temps, passent par un maximum (la reproductibilité de la concentration au maximum est de l'ordre de quelques pour cent) ; la diminution des concentrations en solution indique donc une refixation de ces éléments sur les fractions minérales restantes.

Echantillon A₁

Echantillon A₂

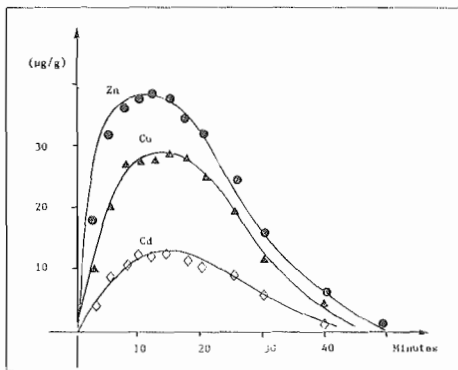
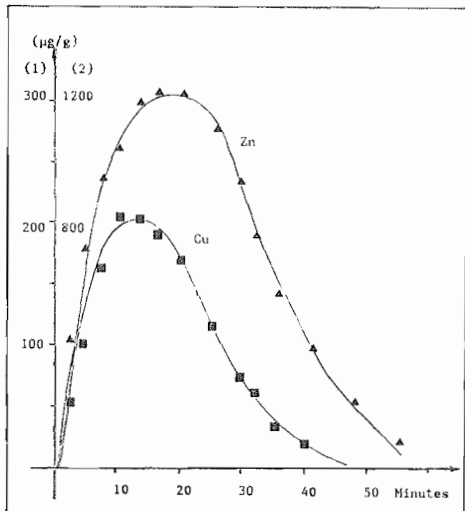


Figure 2 : Evolution de la concentration des cations métalliques en solution, en fonction du temps, au cours de la destruction de la matière organique par H₂O₂.

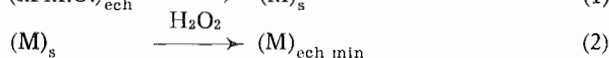
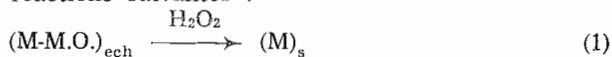
Evolution of the metal concentrations in solution during the hydrogen peroxide reaction.

Conditions initiales : [H₂O₂] = 2.1 M, pH = 3,5

Ces courbes traduisent l'existence globale de deux types de réactions : des réactions de destruction de la matière organique qui entraînent le passage en solution des cations métalliques associés initialement à cette fraction ; des réactions qui correspondent au phénomène de refixation proprement dit et qui mettent en jeu, vraisemblablement, des phénomènes d'adsorption mais éventuellement aussi de précipitation. L'oxydation de la matière organique conduit en effet à la formation d'acide oxalique (FARMER et MITCHELL, 1963) et on ne peut alors exclure la formation d'oxalates de ces trois cations, qui sont insolubles. Enfin, nous remarquerons que le phénomène de refixation est quasi total.

Sur le plan des mécanismes, le suivi du carbone organique en solution qui apparaît au fur et à mesure de la destruction de celui de l'échantillon (Figure 3) indique un phénomène semblable à celui observé pour les cations métalliques : il y a apparition puis disparition de carbone organique en solution et il paraît vraisemblable que celui-ci complexe les cations métalliques en solution. Le rôle de l'eau oxygénée est alors double : ce réactif oxyde la matière organique de l'échantillon et en même temps le carbone organique dissous.

Globalement, on peut supposer que le phénomène correspond à la superposition des deux réactions suivantes :



où

(M-M.O.)_{ech} représente le cation lié à la matière organique ;

(M)_s est l'élément passé en solution, vraisemblablement associé au carbone organique soluble, et dosé par spectrophotométrie d'absorption atomique ;

(M)_{ech min} correspond au cation métallique refixé ou transféré vers les fractions minérales restantes.

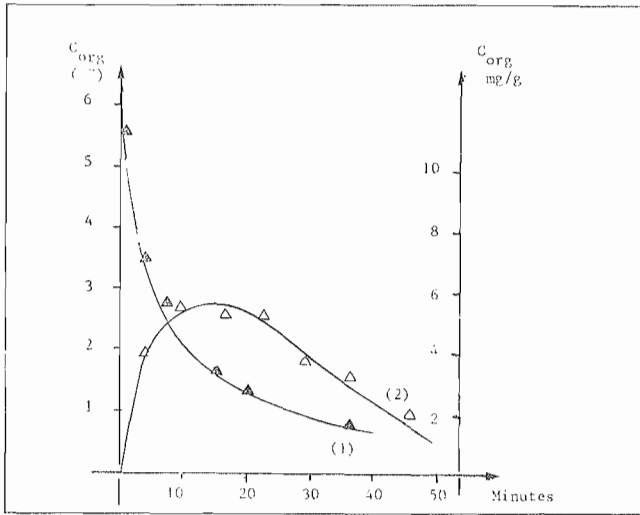
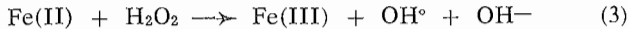


Figure 3 : Suivi du carbone organique dans l'échantillon de terre A₁ (1) et en solution (2) au cours de la réaction avec H₂O₂.

The evolution of organic carbon in the soil sample (1) and in solution (2) during the H₂O₂ reaction.

$$[H_2O_2]_0 = 2,16 \text{ M}$$

Les mécanismes d'oxydation de la matière organique par l'eau oxygénée ne sont pas connus mais la rapidité relative de cette réaction suggère un phénomène radicalaire faisant intervenir, par exemple, des radicaux OH°. Cette hypothèse paraît vraisemblable car les traces de fer nécessairement présentes dans le milieu permettent le développement d'une réaction de Fenton (LAI et PIETTE, 1979) dans laquelle la réaction principale est la suivante :



Dans ces conditions, on admettra que la concentration de cette entité reste constante selon le principe de l'état stationnaire qu'on applique aux espèces très réactives (PANNETIER et SOUCHAY, 1964).

Sur un plan cinétique, on peut, en supposant qu'elle est du premier ordre, écrire l'équation correspondant à la destruction de la matière organique — et donc au passage en solution des cations métalliques — en fonction du temps :

$$d[M-M.O_{ech}]/dt = -k_1 \cdot [M-M.O_{ech}] \quad (4)$$

Cette relation exprime, de façon classique, la proportionnalité entre la vitesse de la réaction et le nombre de molécules présentes à l'instant t. La constante k₁ est une constante cinétique qui inclut ici l'espèce oxydante OH° dont la concentration a été supposée constante. La vitesse d'apparition des cations en solution répond alors à l'équation :

$$d[M_s]/dt = -d[M-M.O_{ech}]/dt \quad (5)$$

Avec les mêmes hypothèses et une constante cinétique k₂, la vitesse de la refixation des cations s'exprimera par l'équation :

$$d[M_s]/dt = -k_2 [M_s] \quad (6)$$

On établit alors, à partir des réactions (5) et (6), l'équation qui correspond au bilan de la concentration des cations métalliques en solution (M apportés

par destruction de la matière organique — M disparus par refixation sur les fractions minérales), on obtient :

$$d[M_g]/dt = k_1[M-M.O_{ech}] - k_2[M_g] \quad (7)$$

Les deux équations (4) et (7) forment un système d'équations différentielles dont la résolution ne pose pas de problème (PANNETIER et SOUCHAY, 1964). La solution obtenue est la suivante :

$$[M_g] = ([M-M.O_{ech}]_0) (k_1/(k_2 - k_1)) (\exp(-k_1t) - \exp(-k_2t)) \quad (8)$$

où $[M-M.O_{ech}]_0$, noté C_0 , représente la concentration de cations métalliques liés initialement à la fraction matière organique.

Rappelons que $[M_g]$ représente la concentration de cations en solution ; c'est la grandeur qui est mesurée expérimentalement en fonction du temps. L'estimation des trois paramètres C_0 , k_1 , k_2 à partir de la courbe $[M_g] = f(t)$ peut être faite par un calcul de régression non linéaire et nous l'avons réalisée à l'aide du logiciel STATITCF pour les cinq courbes expérimentales. Les ajustements obtenus sont satisfaisants : la relation entre les points calculés par le modèle et les points expérimentaux conduit dans tous les cas à des coefficients de corrélation r^2 supérieurs à 0,96, ce qui ne remet pas en cause les hypothèses de départ. Par contre, la précision sur le coefficient C_0 est médiocre, c'est pourquoi nous avons présenté dans le tableau III les limites de confiance obtenues pour cette grandeur ; ces limites peuvent paraître larges (en valeur relative, 50 % pour le cuivre de l'échantillon A2 et 15 à 30 % pour les autres résultats) mais il n'est pas certain qu'une étude de reproductibilité pour les différentes extractions d'un protocole d'extractions séquentielles ne donnerait pas des écarts aussi importants, particulièrement pour les dernières fractions.

Tableau III : Détermination des limites de confiance (P = 0.95) des quantités de cations liés à la matière organique, par estimation non linéaire.

Results of calculation, with non linear regression, of cation concentrations bound to organic matter (confidence interval).

	Cu $\mu\text{g.g}^{-1}$	Cd $\mu\text{g.g}^{-1}$	Zn $\mu\text{g.g}^{-1}$
Ech. A ₁	560-1220	—	1980-3120
Ech. A ₂	45-135	36-47	115-165

Les limites de confiance calculées englobent les concentrations totales indiquées dans le tableau I sauf pour le zinc de l'échantillon A1 mais il faut rappeler qu'il ne s'agit pas dans ce cas de la concentration totale mais de la concentration déterminée avec une extraction HCl 1M.

A l'exception du cadmium pour l'échantillon A2, ces calculs nous conduisent à considérer que le zinc et le cuivre sont essentiellement liés à la matière organique : pour les deux échantillons de terre, 75 % au moins du cuivre et 70 % du zinc seraient mis en jeu dans le phénomène de destruction de la matière organique par l'eau oxygénée. L'importance de la fraction matière organique a déjà été signalée pour le cuivre (RULL *et al.*, 1988) ; pour le zinc et le cadmium, des divergences existent : le compartiment carbonate serait en grande partie responsable de la fixation de ces deux cations (LAKE *et al.*, 1985 ; EMMERLICH *et al.*, 1982), mais nous avons vu les limites de la localisation des éléments-traces à l'aide de réactifs chimiques et des conclusions qui en sont tirées.

Pour expliquer en partie les résultats présentés ici, il faut tout d'abord rappeler que la pollution métallique de ces deux échantillons s'accompagnait de quantités notables de matière organique (particulièrement sur le site d'Achères) et signaler ensuite que l'eau oxygénée n'est pas un réactif spécifique de la matière organique mais oxyde aussi des composés du manganèse et des sulfures susceptibles de fixer des cations métalliques (SHUMAN, 1985) ; il serait plus juste de parler à son propos de « compartiment oxydable » et dans le cas de son utilisation dans un protocole d'extractions séquentielles, de l'employer en avant dernière position en y ajoutant l'action d'un réactif chimique plus puissant que l'acétate d'ammonium (TESSIER *et al.*, 1979) pour ré-extraire les cations refixés.

CONCLUSION

Les deux conclusions principales qui doivent être tirées de ce travail sont les suivantes :

— la localisation des métaux-traces, dans un compartiment de sol défini, à l'aide de réactifs chimiques, reste délicate et sujette à caution ; le résultat obtenu dépend essentiellement du réactif utilisé et de ses propriétés chimiques vis-à-vis du cation considéré mais aussi des autres compartiments du sol ;

— l'approche cinétique — entièrement nouvelle à notre connaissance — que nous avons développée ici offre la possibilité de prendre en compte, pour cette localisation des éléments-traces, les phénomènes de transfert d'un compartiment à un autre. Cette approche appliquée à la matière organique, ou plus exactement au compartiment oxydable, nous conduit à considérer que ce compartiment joue un rôle beaucoup plus important, quant à la fixation du cuivre et du zinc, que ne le laissent prévoir les protocoles classiques d'extractions séquentielles. Cette approche cinétique devra cependant encore être approfondie à la fois sur le plan des mécanismes et de la modélisation afin d'améliorer la qualité des déterminations qu'on peut réaliser avec son aide.

REMERCIEMENTS : Nous remercions le Ministère de l'Environnement (SRETIE, comité des sols et déchets) pour l'aide apportée à cette étude (contrat n° 86053).

Reçu pour publication : Juillet 1989

Accepté pour publication : Décembre 1989

BIBLIOGRAPHIE

- BECKETT P.H.T., 1989. — The Use of Extractants in Studies on Trace Metals in Soils, Sewage Sludges and Sludge-treated Soils. *Advances in Soil Science* n° 9, Springer Verlag, New York, 144-171.
- BERMOND A., MALENFANT C., 1988. — Localization of Heavy Metals in Soils - Heavy metals in the hydrological cycle. Spelter Ltd, Londres, 127-130.
- EMMERLICH W.E., LUND L.J., PAGE A.L., CHANG A.C., 1982. — Solid Phase Forms of Heavy Metals in Sewage Sludge-treated Soils. *J. Environ. Qual.* 11, 178-181.

- FARMER V.C., MITCHELL B.D., 1963. — Occurrence of Oxalates in Soil Clays following Hydrogen Peroxide Treatment. *Soil Sci.* 96, 221-228.
- GUY R.D., CHAKRABARTY C.L., McBAIN D.C., 1978. — An evaluation of Extraction Techniques for the Fractionation of Copper and Lead in Model Sediment Systems. *Water. Res.* 12, 21-24.
- JOUANNEAU J.M. LATOUCHE C., PAUTRIZEL F., 1983. — Analyse critique des Extractions séquentielles à travers l'Etude de quelques Résidus d'Attaque. *Environ. Technol. Let.* 4, 509-514 .
- KHEBOIAN C., BAUER C.F., 1987. — Accuracy of Selective Extraction Procedures for Metal Speciation in Model Aquatic Sediments. *Anal. Chim.* 59, 1417-1423.
- LAI C.S., PIETTE L.M., 1979. — Further evidence for OH radical production in Fentons reagents. *Tetrahedron Let.* 9, 775-782.
- LAKE D.L., KIRK P.W., LESTER J.N., 1984. — Fractionation, Characterization and Speciation of Heavy Metals in Sewage Sludge and Sludge-amended Soils. *J. Environ. Qual.* 13, 175-183.
- LAKE D.L., KIRK P.W., LESTER J.N., 1985. — The effects of Anaerobic Digestion on Heavy Metals distribution in Sewage Sludge. *Wat. Pollut. Control.* 84, 549-558.
- LEGRET M., DIVET L., JUSTE C., 1988. — Migration et Spéciation des Métaux Lourds dans un Sol soumis à des Epanchages de Boues de Station d'Épuration. *Water Res.* 22, 953-959.
- PANNETIER G., SOUCHAY P., 1964. — Cinétique chimique. p. 137-184. Masson, Paris.
- RENDELL P.S., BATLEY G.E., 1980. — Adsorption as a Control of Metal Concentrations in Sediments Extracts. *Environ. Sci. Technol.* 14, 314-318.
- RINGBOM A., 1967. — *Les complexes en Chimie Analytique*. Dunod, Paris, 289 p.
- RUDD T., CAMPBELL J.A., LESTER J.N., 1988. — The Use of Model Compounds to Elucidate Metal Forms in Sewage Sludge. *Environ. Pollut.* 50, 225-242.
- SHUMAN L.M., 1985. — Fractionation method for Soil microelements. *Soil Sci.* 140, 11-22.
- SPOSITO G., LUND L.J., CHANG A.C., 1982. — The Metal Chemistry in Arid-zone Field Soils Amended with Sewage Sludge. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 260-264.
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.G., BISSON M., 1979. — Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.* 51, 844-851.
- WELTE B., BLES N., MONTIEL A., 1983. — Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. *Environ. Technol. let.* 4, 79-88.

