

Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique

S. Cornu⁽¹⁾ et Bl. Clozel⁽²⁾

(1) INRA Centre d'Orléans, Unité de Science du sol, Avenue de La Pomme de Pin, BP 20619, 45166 Olivet CEDEX, France

(2) BRGM, Service Environnement et Procédés, av. Claude Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans CEDEX, France

RÉSUMÉ

Selon leur origine, les éléments trace métalliques (ETM) ne se trouvent pas sous la même forme dans les sols. Leur devenir dans l'environnement différera donc. Il est ainsi essentiel de façon à raisonner leur impact environnemental, d'avoir accès à la répartition des ETM entre les diverses phases solides constitutives du sol, c'est à dire leur spéciation au sens large. Cependant, à l'heure actuelle, peu de méthodes de spéciation font l'objet d'un consensus au sein de la communauté scientifique. Dans ce qui suit, les principales techniques de spéciation des ETM dans les sols sont présentées; leurs avantages et limites respectives sont discutés. Une attention toute particulière est portée aux extractions chimiques séquentielles sous forme d'une analyse critique des principaux protocoles existants. Enfin, nous montrons comment un couplage des différentes méthodes devrait permettre d'affiner l'analyse de la spéciation des ETM dans les sols et notamment d'en définir plus précisément les limites.

Mots clés

Spéciation, sols naturels, éléments trace métalliques, méthodes, extractions séquentielles.

SUMMARY

A CRITICAL REVIEW ON SEQUENTIAL EXTRACTION AND TRACE METAL SPECIATION IN NATURAL SOILS

Trace element exhibit different speciation in soils according to their origin. This has large consequences for their fate in the environment. It is thus necessary to determine this speciation in order to manage trace element behaviour in soils. However, now days the scientific community does not agree on the techniques available for trace element speciation in soils. These techniques are presented here. Their respective advantages and limits are discussed with particular emphasis on sequential extraction. At last we conclude on the opportunity of a combined method (sequential extraction/physical speciation) which should be more informative in term of trace element speciation in soils.

Key-words

Speciation, natural soils, trace elements, methods, sequential extraction.

RESUMEN**EXTRACCIONES SECUENCIALES Y "ESPECIACIÓN" DE LOS ELEMENTOS TRAZAS METÁLICOS EN LOS SUELOS NATURALES: análisis críticos**

Según su origen, los elementos trazas metálicos (ETM) no se encuentran en la misma forma en los suelos. Su futuro en el medio ambiente podrá ser diferente. Esto es esencial, para poder razonar su impacto en el medio ambiente, conocer la repartición de los ETM entre las diversas fases sólidas constitutivas del suelo, es decir su especiación en un amplio sentido. Sin embargo, hoy en día, existen pocos métodos que realizan un consenso en la comunidad científica. En este artículo, las principales técnicas de especiación de ETM en los suelos son presentadas; sus ventajas y límites respectivas son discutidas. Se dio una atención particular a las extracciones químicas secuenciales en forma de un análisis crítico de los principales protocolos existentes. En fin mostramos como una conexión de los diferentes métodos permitiría precisar el análisis de la especiación de ETM en los suelos y particularmente definir más precisamente los límites.

Palabras claves

Especiación, suelos naturales, elementos trazas metálicos, métodos, extracciones secuenciales.

Les éléments trace métalliques (ETM) sont présents dans les sols du fait de l'altération des roches mères qui les contiennent naturellement. Par ailleurs l'homme, de part ses activités industrielles, agricoles et minières contribue à introduire des ETM dans les sols : épandage de déchets (solide, boue, lisiers...), apports de fertilisants et de produits phytosanitaires, retombées atmosphériques (Pb des essences jusqu'en 1995; fumées d'usines...). Ces apports diffus d'ETM, qui existent depuis des années, voire des siècles, vont croissant en raison de l'augmentation des volumes et de la diversification des sources de pollution.

Selon leur origine, naturelle (roche mère) et/ou anthropique (apports atmosphériques, boues...), les ETM ne se trouvent pas sous la même forme dans les sols (Podlesakova *et al.*, 1999). Leur devenir dans l'environnement différera donc. Il est ainsi essentiel, de façon à raisonner l'impact environnemental des ETM dans les sols aux différentes échelles de temps de ne pas se contenter de leur teneur totale mais d'avoir accès à leur répartition entre les diverses phases solides constitutives du sol, c'est à dire leur spéciation au sens large. Le terme spéciation au sens strict recouvre la distribution des espèces chimiques d'un élément au sein d'un système, solide ou liquide; l'espèce chimique étant la forme spécifique de l'élément définie selon sa structure moléculaire, complexe, électronique ou nucléaire. Ainsi, l'analyse de la spéciation consiste, au sens strict, à mesurer la quantité des différentes espèces chimiques individuelles d'un ou plusieurs éléments dans un échantillon. Cette notion a, cependant, été utilisée, ces dernières années, dans une acception beaucoup plus large recouvrant la localisation de l'élément dans les différentes phases solides (sans prise en compte de l'arrangement moléculaire mis en jeu, ni du degré d'oxydation) et/ou l'aptitude à mobiliser un élément d'un solide par tel ou tel réactif chimique (forme biodisponible, mobilisable... - Ure *et al.*, 1995). Il s'agit alors d'une définition opérationnelle de la spéciation et non physico-chimique comme c'est le cas dans la définition stricte de ce terme. C'est à cette acception courante que nous nous référerons dans cette synthèse bibliographique.

A l'heure actuelle, peu de méthodes de détermination de la spéciation font l'objet d'un consensus au sein de la communauté scientifique, malgré la nécessité d'une telle approche pour la compréhension de la mobilité et le suivi du devenir des ETM dans l'environnement. Ainsi, nous tenterons, dans un premier temps, de rappeler les principales techniques de détermination de la spéciation des métaux dans les sols en présentant leurs avantages et limites respectives. Une attention toute particulière sera portée aux extractions chimiques séquentielles sous forme d'une analyse critique des principaux protocoles existants. Enfin, nous verrons comment un couplage des différentes méthodes devrait permettre d'affiner l'analyse de la répartition des ETM dans les diverses phases solides du sol (i.e. leur spéciation au sens large).

LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE LA SPÉCIATION

On peut distinguer deux grands types de méthodes pour appréhender la spéciation des ETM dans les sols : les méthodes physiques (ou directes) et les méthodes chimiques (ou indirectes). Dans le cas des méthodes physiques, la spéciation de l'élément considéré est abordée directement, à partir de moyens analytiques non destructifs au sens où la structure contenant ou sorbant l'élément n'est pas modifiée.

Dans le cas des méthodes chimiques, l'élément est sorti de son contexte structural par attaques chimiques et son analyse est indirecte dans la mesure où elle est réalisée dans la solution. Parmi ces méthodes chimiques, nous détaillerons les extractions séquentielles, qui bien que controversées, restent une méthode simple de mise en œuvre et riche en enseignements. Elles sont, par ailleurs, les plus couramment utilisées.

La plupart des méthodes exposées par la suite ont été utilisées pour étudier la spéciation des ETM dans les sols pollués et ont rarement été mises en œuvre dans des contextes de sols naturels qui hors de quelques anomalies géochimiques présentent des teneurs en ETM très inférieures à celles rencontrées en sols pollués (Baize, 1997). Ainsi, si les principes des méthodes restent les mêmes, les mises en œuvre sont plus délicates dans le cas des sols naturels dans la mesure où les teneurs recherchées sont souvent voisines des limites de détections analytiques.

Les méthodes physiques

Les méthodes physiques interviennent à deux niveaux dans la détermination de la spéciation des ETM. En effet on entend par méthodes physiques, à la fois les méthodes de fractionnement physiques du sol et les méthodes d'analyses physiques de ses constituants.

Les méthodes de tri physiques

Ces méthodes sont basées sur les propriétés physiques macroscopiques (taille, densité, susceptibilité magnétique) distinctes des nombreux constituants du sol. Elles permettent de pré-concentrer, de façon non destructive, les différentes phases porteuses des ETM de manière à rendre leur identification ultérieure plus aisée (Ducaroir *et al.*, 1990; Essington et Mattigod, 1991; Ducaroir et Lamy, 1995; Conil et Clozel, 1999). Les fractionnements densimétrique et magnétique sont cependant plus adaptés aux fractions sables et limons qu'aux fractions argiles, ce qui constitue une des limites de ces méthodes (Guy *et al.*, 1978).

Les fractions obtenues par ces étapes de tri font l'objet d'analyses chimiques qui permettent d'établir de premiers bilans sur la distribution des ETM dans les sols (Lamy *et al.*, 1999) et/ou sont étudiées par des méthodes analytiques physiques qui permettent d'affiner la connaissance des porteurs

d'ETM. Ces méthodes physiques d'analyses sont décrites ci-après.

Les méthodes physiques d'analyses

Les méthodes physiques d'analyses, non destructrices et directes, sont basées sur l'interaction entre un rayonnement incident (rayonnement électromagnétique, électron, protons...) et la matière. Elles peuvent donner des informations globales de structures ou de chimie, ou des informations plus fines telles que le degré d'oxydation ou le type de liaison élémentaire.

Informations structurales et/ou chimiques.

Ces méthodes permettent de définir la composition chimique ou structurale d'un volume plus ou moins important de matériau où les ETM seront identifiés si ils sont présents sous forme concentrée.

Parmi ces méthodes, nous citerons la diffraction des rayons X qui renseigne sur les principaux constituants cristallisés des sols et contribue ainsi à orienter les micro-analyses ultérieures. Elle permet exceptionnellement la mise en évidence de phases propres d'éléments métalliques : par exemple, Laperche *et al.* (1996) et Juillot (1998) identifient des phosphates de plomb (respectivement pyromorphite et plumbogummite) en appliquant la diffraction des rayons X sur des fractions pré-concentrées de sol intensément pollué ou présentant une très forte anomalie géochimique. A notre connaissance, il n'a jamais été identifié, par diffraction des rayons X, de phases propres d'éléments métalliques dans des sols naturels hors anomalie géochimique marquée.

Les méthodes de visualisation et d'analyses qualitatives ou quantitatives ponctuelles, que constituent les microscopies électroniques à balayage (MEB), à transmission (MET) et la microsonde électronique, permettent l'analyse multi-élémentaire de quelques μm^3 de constituants du sol. Il est ainsi possible, d'après la composition chimique obtenue, d'identifier la nature minéralogique des constituants analysés. Les ETM de ces constituants, sous réserve d'être présents à des teneurs de quelques centaines de mg/kg (limite de sensibilité variable selon les éléments et les techniques d'analyses) peuvent être ainsi identifiés (Flores-Vélez, 1996 ; Morin *et al.*, 1999 ; Sobanska, 1999). Notons que pour les analyses réalisées au MEB ou au MET, à la surface de grains, il n'est pas possible de déterminer avec précision si les ETM sont alors sorbés ou coprécipités dans le constituant (Morin *et al.*, 1999).

Ces techniques ont connu des améliorations récentes de leurs seuils de détection et les progrès les plus sensibles portent sur l'acquisition de cartographies élémentaires qui, par traitement d'images et analyses statistiques, permettent d'améliorer la représentativité des analyses, d'augmenter les volumes de sols analysés et de déterminer quantitativement la proportion d'ETM effectivement mesurée (Elsass et Flores-Vélez, 1999 ; Elsass et Jaunet, 1999). Ainsi une partie des limi-

tations énoncées par Bourg (1987) à l'application de ces méthodes physiques de caractérisation est levée.

Ces méthodes ont montré leurs efficacité sur des sols et des sédiments pollués (Flores-Vélez *et al.*, 1996 ; Conil et Clozel 1999) mais se révèlent néanmoins décevantes pour les études de fond géochimique en raison des faibles teneurs en ETM (Latrille, 1998).

Enfin, pour mémoire, de nouvelles méthodes d'identification de phases porteuses dans les sols sont en cours de développement. La micro spectrométrie Raman offre de nouvelles opportunités en terme de précision spatiale d'analyse (inclusion, surface) mais elle suppose que les ETM soient contributeurs importants des phases porteuses étudiées (Sobanska, 1999). L'ablation laser couplée à l'analyse chimique ICP/MS (Induced Coupled Plasma/Mass Spectrometry) permet d'atteindre des seuils analytiques très bas en ETM et ce, principalement pour les constituants grossiers en raison du volume du cratère d'impact relativement important. Cette méthode chimique, destructrice, est intégrée dans une démarche de préparation des matériaux qui la rapproche des méthodes d'analyses physiques. Il n'existe pas encore, à notre connaissance, de tels travaux sur les sols.

Informations fines sur l'environnement moléculaire des ETM

Certaines méthodes spectroscopiques sont adaptées à la caractérisation des associations entre un élément métallique et une phase minérale (ou organique) plus ou moins pure dans la mesure où l'élément constitue une sonde locale de son propre environnement : absorption optique (Rossmann, 1988), résonance paramagnétique électronique (Calas, 1988). Mais très peu d'entre elles peuvent apporter des réponses lors de mélanges complexes comme les sols, en raison de la superposition et la dilution des signaux et/ou d'interférences avec des constituants communs des sols. Parmi ces méthodes, les spectroscopies d'absorption comme l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structures) et le XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) sont les plus prometteuses, dans la mesure où elles donnent des informations sur l'environnement direct de l'élément trace étudié (spéciation au sens strict : structure locale, degré d'oxydation, distance inter atomique ; Brown, 1988) et ceci même pour des teneurs relativement faibles (plusieurs centaines de mg/kg pour les nouveaux synchrotrons). Elles ont été appliquées avec succès pour des sols pollués en Pb et en Zn (Manceau *et al.*, 1996 ; Hargé, 1997 ; Juillot, 1998 ; Morin *et al.*, 1999). Outils de recherche puissants, ces méthodes sont lourdes à mettre en œuvre sur des matériaux aussi complexes qu'un sol. Elles nécessitent de très grandes bases de références et présentent des limites de détections encore trop élevées pour l'étude de la plupart des sols non pollués (i.e. n'ayant pas ou peu reçu d'apports). Mais surtout, elles nécessitent d'avoir accès à des appareillages coûteux, peu dis-

ponibles (2 sites en France: LURE – Orsay, ESRF – Grenoble) et ne peuvent ainsi, en aucun cas, devenir des méthodes de routine.

En conclusion, si ces méthodes physiques ont un rôle significatif à tenir dans le domaine des sols pollués pour déterminer la spéciation des métaux, l'application directe de ces méthodes à des sols naturels est plus discutable en raison des faibles teneurs dans les sols naturels, même après une phase de pré-concentration.

Les méthodes chimiques

On peut distinguer trois grands types de méthodes selon les informations auxquelles elles donnent accès:

■ Des extractions chimiques uniques qui permettent de différencier un compartiment labile, ou "disponible", d'un compartiment peu mobile (Dupuy-Kedziorek, 1997). Ces extractions utilisent classiquement des sels solubles (nitrates, chlorures ou sels d'ammonium pour les plus classiques – Lebourg *et al.*, 1996 a et b) ou des complexants plus puissants comme l'EDTA ou le DTPA (Lebourg *et al.*, 1996b; Ghestem et Bermond, 1998; Lo et Yang, 1999); enfin certains utilisent des acides dilués (Lebourg *et al.*, 1996b).

■ Des techniques plus complexes permettant de différencier trois compartiments, un labile, un peu mobile et un qualifié d'immobile: les extractions cinétiques et les méthodes de dilution isotopique. Les extractions cinétiques (Bermond *et al.*, 1998) sont basées sur le suivi au cours du temps de la libération en solution des ETM par un extractant unique (sel neutre ou complexant type EDTA le plus souvent). Les méthodes de dilution isotopique sont basées sur la cinétique d'échange d'un isotope de l'élément étudié (Ni, Zn et Cd principalement) dans un mélange solide/solution artificiellement dopé en cet isotope (Morel, 1997). Les méthodes de dilution isotopique, bien que prometteuses, sont cependant lourdes à mettre en œuvre, et pourront difficilement être applicables en routine dans les laboratoires d'analyses de sols.

■ Des extractions chimiques séquentielles développées à l'origine pour la spéciation des éléments dans les sédiments et adaptés plus récemment à la spéciation dans les sols. Une littérature abondante existe sur leur utilisation, leur intérêt et leurs limites (Chao, 1984; Martin *et al.*, 1987; Ure *et al.*, 1995). Les protocoles d'extractions sont nombreux, rendant les inter-comparaisons entre les études existantes difficiles, et ce malgré les efforts, ces dernières années, de normalisation d'un protocole unique en trois étapes par le "Community Bureau of Reference" européen (BCR – Davidson *et al.*, 1994; Quevauviller *et al.*, 1994; Ure *et al.*, 1995; Davidson *et al.*, 1998; Davidson *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 2000). D'une façon générale, toutes les études s'accordent pour conclure que ce type d'extraction n'est pas sélectif d'une phase minérale donnée et que l'efficacité de l'extraction

dépend de l'élément considéré (Martin *et al.*, 1987; Das *et al.*, 1995; Ure *et al.*, 1995). Malgré tout, utilisées avec discernement, ces extractions sont suffisamment riches en informations pour permettre des diagnostics et donnent des renseignements précieux pour les géosciences (Martin *et al.*, 1987; Ure *et al.*, 1995). Elles permettent notamment d'avoir accès à des compartiments peu mobiles dans les conditions actuelles mais qui pourraient être mobilisés suite à une acidification (carbonates) ou à des phases d'engorgement des sols (oxydes).

LES EXTRACTIONS SÉQUENTIELLES: AVANTAGES ET LIMITES

Principe

Il s'agit d'extraire avec des réactifs de force croissante les métaux contenus dans les phases solides des échantillons de sols étudiés. Les fractions chimiques ainsi obtenues ne sont pas définies minéralogiquement mais par le mode opératoire utilisé (extractant et conditions d'extraction). Ces fractions peuvent cependant se rattacher le plus souvent à des grandes classes des constituants du sol, pour lesquelles ces extractants ont été sélectionnés. La plupart des méthodes font la distinction entre 5 fractions dont la dénomination correspond grossièrement à la phase prépondérante ciblée par le réactif: la fraction "échangeable", la fraction "adsorbée et/ou liée aux carbonates", la fraction liée "aux matières organiques", les fractions liées "aux oxy-hydroxydes plus ou moins bien cristallisés" et la fraction résiduelle.

Analyse critique des différents protocoles existants

Le conditionnement des échantillons

Classiquement, les échantillons sont séchés à 40 °C, tamisés à 2 mm et broyés plus ou moins finement de façon à augmenter les surfaces de contacts avec les solutions d'extraction. Certains auteurs se sont penchés sur les transformations induites par un tel mode opératoire sur la spéciation des métaux dans le solide (Rapin *et al.*, 1986; Martin *et al.*, 1987; Thöming et Calmano, 1998; Davidson *et al.*, 1999). Ils mettent en évidence un certain nombre de transformations, principalement en ce qui concerne la spéciation des éléments dans les sédiments. En effet, contrairement au cas des sols, les sédiments ne sont pas soumis à des cycles réguliers de dessiccation-humectation. Par contre les sédiments sont souvent soumis à des conditions anoxiques, qu'un séchage à l'air perturbe énormément. Cependant, Davidson *et al.* (1999) montrent que l'étude en condition humide pose des problèmes d'homogénéisation des échantillons qui induisent un biais supérieur à celui dû au séchage. Ainsi, surtout dans le cas des sols non saturés,

le conditionnement par séchage de l'échantillon sera préféré. Un tel conditionnement permet en effet de conserver l'échantillon plusieurs années, sans évolution notable de sa spéciation (Ure *et al.*, 1995). Enfin, Rapin *et al.* (1986) considèrent la congélation comme une bonne procédure de conditionnement.

La fraction "échangeable"

Les éléments adsorbés sur les surfaces minérales par des liaisons non spécifiques de type attractions électrostatiques sont appelés "fraction échangeable" (Yong *et al.*, 1993). C'est par exemple le cas des cations échangeables en positions interfoliaires dans les argiles. Cette fraction est couramment extraite par des solutions salines à pH du sol ou à pH 7. Il s'agit de provoquer l'échange des éléments retenus à la surface des solides étudiés par un ion introduit de façon largement excédentaire dans la solution. Les solutions les plus classiquement employées sont les suivantes: des nitrates de Ca, Na, Mg, NH_4 (Gupta et Aten, 1993; Yong *et al.*, 1993; Gooddy *et al.*, 1995; Han et Banin, 1995; Tam et Wong, 1996), des chlorures de Ca, Na, Ba, Mg (Gasser *et al.*, 1996; Salim *et al.*, 1996), des carbonates (Yong *et al.*, 1993) et des sulfates (Yong *et al.*, 1993). D'après les différents travaux, les sels de nitrates semblent les mieux adaptés dans la mesure où ce sont des sels neutres i.e. qui ne modifient pas le pH du sol, n'ont pas de pouvoir complexant important (contrairement aux chlorures, carbonates, sulfates et à l'ammonium). Les ions divalents, de type Ca ou Mg, ont par ailleurs un pouvoir d'échange plus important que les ions monovalents de type Na. Cependant, le suivi de Ca et Mg en solution est riche en enseignements quant aux phases minérales dissoutes par les différents réactifs, phases carbonatées notamment. Par ailleurs, Na intervient dans la plupart des autres réactifs utilisés (*cf. plus loin*). NaNO_3 , réactif par ailleurs utilisé dans la législation Suisse, semble donc être le meilleur compromis. Utilisé à une concentration de 0,1 mol/L, cet extractant est comparable aux concentrations couramment rencontrées dans les solutions de sol (Gupta et Aten, 1993).

Cette phase d'extraction est parfois supprimée dans certains protocoles simplifiés (Davidson *et al.*, 1994; Quevauviller *et al.*, 1994; Ure *et al.*, 1995). La fraction extraite est, en effet, la plupart du temps quantitativement faible (Martin *et al.*, 1987), souvent inférieure aux limites de détection analytique dans les sols naturels. Elle est cependant environnementalement importante dans la mesure où elle représente la fraction des éléments qui interagissent rapidement avec la solution du sol et sont donc les plus facilement mobilisables.

La fraction "adsorbée et/ou liée aux carbonates"

Les éléments de cette fraction sont précipités ou coprecipités avec les carbonates (Yong *et al.*, 1993). Ces éléments sont couramment extraits par l'acide acétique qui dissout les phases carbonatées. L'acétate de sodium est, le plus souvent, utilisé comme tampon (Han et Banin, 1995; Hall *et al.*, 1996b; Salim

et al., 1996). Complexant des métaux, il permet en outre de limiter les phénomènes de réadsorption sur les phases solides résiduelles. L'extraction est réalisée à pH 5 ou 5,5. A ces pH, des éléments non inclus dans les phases carbonatées, mais liées aux surfaces des solides par des liaisons dépendant du pH (éléments adsorbés entrant dans des réactions de type acido-basique) sont aussi libérés en solution (Benitez et Dubois, 1999a). Le pH 5,5 est apparemment préférable (Han et Banin, 1995) car il est moins agressif vis-à-vis de la matière organique que lorsqu'il est utilisé à pH 5. Ceci est vrai pour des sols ayant des taux de carbonates allant jusqu'à 10 à 20 % (Han et Banin, 1995). Une deuxième extraction à l'acide acétique et à l'acétate de sodium à pH 5,5 est conseillée pour des sols très riches en carbonates (Han et Banin, 1995).

Pour mémoire l'EDTA est parfois aussi utilisé (Emmerich *et al.*, 1982; Miller *et al.*, 1983) mais il faut tenir compte du fait que ce réactif attaque aussi les oxydes mal cristallisés. Le tampon acétate de Na/acide acétique semble donc être le réactif le plus judicieux.

Les fractions "échangeable" et "carbonates + adsorbée" présentées ci-dessus sont classiquement réalisées respectivement en phase 1 et 2 des protocoles d'extractions séquentielles. Il n'en est pas de même des fractions "oxy-hydroxydes amorphes" et "matières organiques" qui selon les protocoles sont en phases 3 et 4 (Tessier *et al.*, 1979) ou en phases 4 et 3 (Benitez et Dubois, 1999a) respectivement. Or Jouanneau *et al.* (1983) et Etcheber *et al.* (1983) montrent clairement l'importance de l'ordre d'utilisation des extractants sur le résultat final. Dans ce qui suit, nous avons choisi de positionner l'extraction de la fraction "matières organiques" en phase 3.

La fraction liée "aux matières organiques"

Elle est couramment extraite par H_2O_2 en phase 4, après l'extraction de la fraction "oxy-hydroxydes mal cristallisés" (Tessier *et al.*, 1979; Meguellati *et al.*, 1983; Kheboian et Bauer, 1987; Papp *et al.*, 1991; Davidson *et al.*, 1994; Han et Banin, 1995). Ce réactif est un oxydant puissant qui provoque la destruction des matières organiques (MO). Il n'extrait cependant pas l'intégralité de la MO et attaque également une partie des oxydes de Mn. D'autre part, l'extractant des oxy-hydroxydes mal cristallisés, lorsqu'il est utilisé en phase 3, extrait jusqu'à 50 % de la MO (Hall *et al.*, 1996a). Il est ainsi proposé d'utiliser, en position 3, le pyrophosphate de Na. Ce réactif semble intéressant pour ce qui est des métaux liés aux matières organiques (Chao, 1984; McLaren *et al.*, 1986; Papp *et al.*, 1991; Milacic et Stupar, 1995; Hall *et al.*, 1996a; Tam et Wong, 1996). Défloculant classiquement utilisé en sciences du sol, il provoque une rupture des liaisons MO-minéraux et une mise en solution des MO. Il attaque moins les oxydes que H_2O_2 et est ainsi plus sélectif. Il a été préféré à H_2O_2 dans certains protocoles d'extraction notamment ceux de Hall *et al.* (1996a), et Benitez et Dubois (1999b). Cependant, il provoque

la mise en suspension d'oxydes de petite taille (Jeanroy et Guillet, 1981) et nécessite, de ce fait, des temps et des vitesses de centrifugation élevées de façon à limiter les pertes de ces phases. Enfin, il sous-estime la fraction liée aux MO lorsque les éléments organiques figurés (débris végétaux) représentent un pourcentage important de cette fraction (Benitez, 1999).

Les fractions liées "aux oxy-hydroxydes"

Selon les protocoles, une (Ure *et al.*, 1995) ou deux (Tessier *et al.*, 1979) fractions "oxy-hydroxydes" sont différenciées en fonction de leur cristallinité. Dans les deux cas, les oxy-hydroxydes sont réduits à l'aide de réducteurs plus ou moins puissants. Les éléments, à l'origine précipités et/ou coprecipités au sein des phases oxy-hydroxydes attaquées, sont solubilisés. Selon leur degré de cristallinité, les phases oxy-hydroxydes sont plus ou moins réactives vis-à-vis des métaux et plus ou moins sensibles à des changements des conditions pédoclimatiques. Il apparaît donc judicieux de les distinguer dans les protocoles de spéciation des métaux dans les sols.

La fraction liée "aux oxydes amorphes"

Pour l'extraction des oxy-hydroxydes amorphes, plusieurs extractants semblent présenter des caractéristiques proches: le chlorhydrate d'hydroxylamine combiné à l'acide acétique (à pH 2; Tessier *et al.*, 1979; Chao et Zhou, 1983; Meguellati *et al.*, 1983; Kheboian et Bauer, 1987; Han et Banin, 1995) ou à HCl (0,25 mol/L à 50/60 °C; Chao et Zhou, 1983; Hall *et al.*, 1996b) ou le réactif Tamm (oxalate d'ammonium + acide oxalique) employé à l'obscurité (Chao et Zhou, 1983). L'oxalate d'ammonium peut poser des problèmes de précipitations avec certains éléments (Benitez et Dubois, 1999b). Elliott et Herzog (1999) observent notamment la formation de complexes non solubles avec Pb et Zn dans une moindre mesure. Ainsi, le chlorhydrate d'hydroxylamine combiné à HCl 0,25 mol/L à 50-60 °C, plus classique, nous semble être le réactif le mieux adapté.

La fraction liée "aux oxydes cristallisés"

Pour l'extraction des oxydes cristallisés, les deux réactifs les plus intéressants semblent être un mélange d'hydroxylamine-HCl et d'acide acétique à 90 °C (Han et Banin, 1995; Hall *et al.*, 1996b; Salim *et al.*, 1996) ou le réactif de Tamm sous UV (McLaren et Crawford, 1973; Chao, 1984; McLaren *et al.*, 1986). Ce dernier réactif présente cependant l'inconvénient d'être peu pratique pour des expériences en batteries et pose en outre des problèmes, évoqués plus haut, liés à l'oxalate d'ammonium. Le CBD (citrate + bicarbonate + ditionite, à 80 °C) mis au point par Mehra et Jackson (1960), par ailleurs largement employé en pédologie pour doser le "fer libre", ne semble pas être idéal pour ce genre d'approche dans la mesure où ce réactif présente des concentrations initiales en Zn élevées (Förstner, 1982; Chao, 1984; Hall *et al.*, 1996b). Ainsi un

mélange de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acide acétique est souvent préféré.

La fraction "résiduelle"

Une fois les carbonates, les matières organiques et les oxydes retirés, la fraction résiduelle se compose essentiellement des minéraux silicatés primaires et secondaires (les argiles principalement). Pour l'attaque de ce résidu, différents mélanges d'acides concentrés sont proposés. Il s'agit de réaliser une dissolution totale des phases silicatées résiduelles. A ce titre, l'eau régale (HNO₃ + HCl) préconisée par certains protocoles ne semble pas idéale car elle ne dissout pas entièrement les phases résiduelles (Davidson *et al.*, 1994). Le mélange d'acides concentrés, HF, HClO₄, HCl et HNO₃ proposé notamment par Hall *et al.* (1996b), est préférable, car il est plus agressif vis-à-vis des silicates.

Principales critiques et solutions envisageables

Les principales critiques adressées aux extractions séquentielles sont de trois types: le temps de mise en œuvre de ces extractions, la multiplicité des protocoles existants qui pose des problèmes de comparabilité des données, et la non-spécificité des extractions.

Le temps de mise en œuvre de ces extractions.

Pour pallier ce problème, différents auteurs ont tenté d'utiliser les ultrasons ou les micro-ondes qui permettent de réduire considérablement les temps de contacts (Mahan *et al.*, 1987; Ginepro *et al.*, 1993; Perez-Cid *et al.*, 1999 a et b). Ces études montrent que les rendements d'extraction sont quelque peu inférieurs à ceux obtenus par les protocoles classiques. Cependant aucune analyse des résidus solides n'étant réalisée, il est difficile de conclure sur la qualité de telles approches.

La multiplicité des protocoles existants

Actuellement, les études utilisant des extractions séquentielles utilisent de nombreux protocoles, les plus utilisés étant cependant celui de (Tessier *et al.*, 1979) ou celui du BCR (Davidson *et al.*, 1994; Ure *et al.*, 1995; Davidson *et al.*, 1998; Davidson *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 2000). La plupart du temps, les protocoles varient par le réactif utilisé pour l'extraction de telle ou telle fraction, l'ordre d'extraction, et pour un même extractant, par le mode opératoire utilisé (concentration, rapport solide liquide, temps de contact...). Ces différents paramètres influent significativement sur le résultat des extractions (Etcheber *et al.*, 1983), ce qui empêche la comparaison des résultats entre les études.

Pour pallier ce problème, Ure *et al.* (1995) ont mis au point un protocole d'extraction séquentiel relativement simple qui pourrait servir de référence pour toute la communauté européenne dans le cadre du "Community Bureau of Reference". L'objectif de cette démarche est triple: (1) obtenir des résultats

comparables d'une étude à une autre, ce qui repose sur l'utilisation d'un protocole normalisé et donc (2) suffisamment simple pour pouvoir être mis en œuvre par n'importe quel laboratoire, d'où l'idée d'un protocole d'extraction en trois étapes. Enfin (3) des contrôles de la qualité des résultats doivent pouvoir être effectués. Ce dernier point nécessite des modes opératoires harmonisés et des matériaux de références certifiés (Rauret *et al.*, 1999; Rauret *et al.*, 2000). Cependant, les extractants choisis dans ce protocole ne font pas l'unanimité. Luo et Christie (1998) reprochent que l'extraction à l'hydroxylamine-HCl à pH 2 et à froid proposée dans ce protocole ne soit pas assez efficace pour extraire l'ensemble des fractions réductibles. De plus, l'attaque du résidu d'extraction par l'eau régale ne permet pas sa mise en solution totale.

Leur non-spécificité

Les auteurs s'accordent pour reconnaître qu'aucun réactif n'est totalement spécifique d'une phase cible donnée: il y a souvent dissolution incomplète de celle-ci (Chao et Zhou, 1983; Meguellati *et al.*, 1983; Papp *et al.*, 1991) et dissolution plus ou moins poussée d'autres phases (Chao et Zhou, 1983; Papp *et al.*, 1991; Han et Banin, 1995). En outre, des réadsorptions plus ou moins limitées de certains éléments sur les phases résiduelles peuvent avoir lieu (Guy *et al.*, 1978; Kheboian et Bauer, 1987; Bezile *et al.*, 1989; Bermond *et al.*, 1998; Bunzl *et al.*, 1999). Ces phénomènes de réadsorption sont cependant remis en cause par Bezile *et al.* (1989) qui les considèrent comme négligeables. Bermond (1992) montre par une analyse thermodynamique que ces biais (dissolution incomplète, réadsorption) sont inhérents au principe même des extractions qui reposent sur des réactions d'équilibres entre solide et solution. Il s'agit donc de chercher comment, par un choix de réactif judicieux, minimiser ces phénomènes "parasites". Certains auteurs ont ainsi tenté d'introduire au cours des extractions un complexant, le NTA, sensé complexer les métaux au cours de leur mise en solution par le réactif et prévenir ainsi toute réadsorption (Howard et Shu, 1996; Howard et Vandenbrink, 1999). Cette approche semble de fait améliorer considérablement le rendement des extractions. Cependant, ces auteurs ne vérifient pas que le NTA, complexant proche de l'EDTA, n'attaque pas d'autres phases solides.

Enfin, il est regrettable que dans la plupart des études seuls les ETM soient dosés en solution, et qu'aucune analyse du solide résiduel ne soit réalisée. En effet, des analyses des éléments majeurs dans les solutions d'extraction ainsi qu'une étude minéralogique des résidus d'extraction après chaque étape (RX, ATD/ATP, IR, observations microscopiques, analyse chimique des majeurs et traces) devraient permettre de contrôler le degré de sélectivité de l'attaque réalisée comme le montrent Benitez et Dubois (1999a).

PERSPECTIVES ET CONCLUSIONS

Actuellement, du fait de (1) la multiplicité des méthodes et des protocoles exposés ci-dessus, (2) la multitude de critiques qu'ils provoquent et (3) l'absence de consensus général à ce sujet au sein de la communauté scientifique, de nombreuses équipes se contentent d'analyses des ETM dans les sols en concentrations totales. Elles reconnaissent cependant la nécessité d'avoir des données de spéciation de ces éléments pour une analyse précise de leur comportement à plus ou moins long terme dans les sols et des conséquences environnementales qui en découlent. Il semble donc encore nécessaire de développer des recherches dans le domaine de la spéciation et de déterminer la sensibilité et les limites des méthodes choisies, ainsi que la reproductibilité et la qualité des résultats acquis (protocole unique et échantillons certifiés).

L'analyse critique précédente met cependant en évidence qu'utilisées avec circonspection, les extractions séquentielles donnent des informations importantes pour la compréhension du comportement d'éléments trace dans les sols et de leurs devenir. Ainsi certains extractants semblent être plus adaptés que d'autres. Pour notre part, nous concluons de cette analyse bibliographique critique sur l'opportunité d'utiliser une séquence d'extraction du type:

- 1 – NaNO₃;
- 2 – acide acétique + acétate de sodium, pH 5,5;
- 3 – pyrophosphate de sodium;
- 4 – hydroxylamine hydrochlorique + HCl à 60 °C;
- 5 – hydroxylamine hydrochlorique + acide acétique à 90 °C;
- 6 – attaque acide totale par mélange HF, HClO₄, HCl et HNO₃.

Une telle succession de réactifs a par ailleurs été utilisée par Benitez et Dubois (1999a *et b*) et semble donner des résultats satisfaisants.

Des améliorations pourraient être apportées par:

- l'introduction d'un complexant au cours des extractions ou d'un désorbant entre les différentes étapes d'extraction;

- l'analyse des éléments majeurs dans les solutions d'extraction associée à l'étude minéralogique des résidus d'extraction après chaque étape (RX, ATD/ATP, IR, observations microscopiques, analyse chimique des majeurs et traces) devraient permettre de contrôler le degré de sélectivité des attaques réalisées;

- le couplage des méthodes de séparations physiques (séparations granulométriques, densimétriques et/ou magnétiques) et des extractions séquentielles.

En effet, les séparations physiques visent *a priori* à isoler des fractions du sol les plus différentes possible minéralogiquement parlant. L'obtention de telles fractions devrait permettre:

- d'effectuer une première simplification minéralogique et permettre ainsi une plus grande "sélectivité" des extractions

séquentielles, un meilleur contrôle de la qualité des extractions, et des informations plus précises sur la nature des phases silicatées porteuses d'ETM (contenues dans le résidu d'extraction);

■ mais aussi d'établir des corrélations entre les différents éléments traces et l'abondance en tel ou tel minéral et ainsi de connaître la chimie des traces dans les minéraux primaires.

Peu d'études ont cependant tenté un tel couplage pourtant riche en enseignements (Tessier *et al.*, 1982; Benitez, 1999). Ceci s'explique sans doute par la lourdeur des protocoles alors mis en jeu. Une telle approche sur des échantillons de sol bien différenciés, devrait cependant permettre une avancée dans la compréhension de la spéciation des ETM dans les sols, et donner des arguments pour la mise au point d'indicateurs simples qui pourraient être fonction des grands types de sols.

BIBLIOGRAPHIE

- Baize D., 1997 - Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Éditions, Paris. 410 pp.
- Benitez L. N., 1999 - Cadmium speciation and phyto-availability in soils of the Swiss Jura: Hypothesis about its dynamics. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, n° 2066, 120 pp.
- Benitez L. N. et Dubois J. P., 1999a - Evaluation of the selectivity of sequential extraction procedures applied to the speciation of cadmium in soils. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 74 (1-4): 289-303.
- Benitez L. N. et Dubois J. P., 1999b - Evaluation of ammonium oxalate for extracting metallic trace elements in soils. *Int. J. Env. Anal. Chem.* 75 (3): 261-273.
- Bermond A., 1992 - Thermodynamics applied to the study of the limits of sequential extraction procedures used for the speciation of trace elements in sediments and soils. *Env. Technol.* 13: 1175-1179.
- Bermond A. *et al.*, 1998 - Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *Analyst* 123: 785-789.
- Bezile N. *et al.*, 1989 - Testing readsorption of trace elements during partial chemical extraction of bottom sediment. *Environ. Sci. Technol.* 23: 1015-1020.
- Bourg A., 1987 - Caractérisation expérimentale des associations entre éléments traces toxiques et composants des sols: solutions alternatives aux extractions chimiques séquentielles. Rapport BRGM 87 SGN 544 EAU, 67 pp.
- Brown G.E. *et al.*, 1988 - X-ray absorption spectroscopy and its applications in mineralogy and geochemistry. *Reviews in Mineralogy* (18) Spectroscopic methods in mineralogy and geology: 431-505.
- Bunzl K. *et al.*, 1999 - Partitioning of heavy metals in a soil contaminated by slag: A redistribution study. *Journal of Environmental Quality* 28 (4): 1168-1173.
- Calas G., 1988 - Electron paramagnetic resonance. *Reviews in Mineralogy* (18) Spectroscopic methods in mineralogy and geology: 513-563.
- Chao T. T., 1984 - Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *J. Geochemical Exploration* 20: 101-135.
- Chao T. T. et Zhou L., 1983 - Extraction techniques for selective dissolution of amorphous iron oxides from soils and sediments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 47: 225-231.
- Conil P. et Clozel B., 1999 - Méthodes physiques de séparation des constituants d'un sol contaminé: une première étape pour déterminer la spéciation des métaux. Club CRIN Environnement: Spéciation des métaux, Ed ECRIN et MATE.
- Das A. *et al.*, 1995 - Metal speciation in solid matrices. *Talanta* 42: 1007-1030.
- Davidson C. *et al.*, 1994 - Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta* 291 (3): 277-286.
- Davidson C. M. *et al.*, 1998 - A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Analytica Chimica Acta* 363: 45-55.
- Davidson C. *et al.*, 1999 - Some sources of variability in application of the three-stage sequential extraction procedure recommended by BCR to industrially-contaminated soil. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363: 446-451.
- Ducaroir J. *et al.*, 1990 - Application of soil fractionation methods to the study of the distribution of pollutant metals. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 153: 349-358.
- Ducaroir J. et Lamy I., 1995 - Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. *Analyst* 120: 741-745.
- Dupuy-Kedziorek M., 1997 - Mobilité naturelle et provoquée des polluants métalliques dans les sols et sédiments. Limoges, University of Limoges: 126 pp.
- Elliott H.A. et Herzig L.M., 1999 - Oxalate extraction of Pb and Zn from polluted soils: solubility limitations. *J. Soil Contam.* 8 (1): 105-116.
- Elsass F. et Jaunet A.-M., 1999 - Utilisation des microscopies électroniques analytiques pour la spéciation physique des éléments métalliques. Club CRIN Environnement: Spéciation des métaux, Ed ECRIN et MATE: 136-153.
- Elsass F. et Flores-Vélez L.-M., 1999 - Spéciation physique de métaux traces dans les sols: Analyse statistique des données de MET. Structure et ultrastructure des sols et des organismes vivants: Versailles, 20-21 novembre 1997. Les colloques - INRA 92: 29-40.
- Emmerich W.E. *et al.*, 1982 - Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. *J. Environ. Qual.* 11 (2): 178-186.
- Essington M.E. et Mattigod S.V., 1991 - Trace element solid-phase associations in sewage sludge and sludge-amended soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55: 350-356.
- Etcheber H. *et al.*, 1983 - Critical aspects of selective extractions of trace metals from estuarine suspended matter. Fe and Mn hydroxydes and organic matter interactions, Amsterdam.
- Förstner U., 1982 - Chemical forms of metal enrichment in recent sediments. in: Ore genesis. The state of the art. Amstutz G.C. *et al.*, Springer-Verlag: 191-199.
- Flores-Vélez L.M., 1996 - Essai de spéciation des métaux dans les sols: cas du Cu dans les vignobles. Thèse de Doctorat de l'Université Paris XII.
- Flores-Vélez L.M. *et al.*, 1996 - Study of the distribution of copper in an acid sandy vineyard soil by three different methods. *European Journal of Soil Science* 47: 523-532.
- Gasser U.G. *et al.*, 1996 - Lead release from smelter and mine waste impacted materials under simulated gastric conditions and relation to speciation. *Environ. Sci. Technol.* 30: 761-769.
- Ghestem J. P. et Bermond A., 1998 - EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. *Env. Technol.* 19: 409-416.
- Ginepro M. *et al.*, 1993 - Microwave desorption treatment after the oxidation step in Tessier's sequential extraction scheme. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 63: 147-152.
- Goody D.C. *et al.*, 1995 - Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *Europ. J. Soil Sci.* 46: 265-285.

- Gupta S.K. et Aten C., 1993 - Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51: 25-46.
- Guy R.D. *et al.*, 1978 - An evaluation of extraction techniques for the fractionation of copper and lead in model sediment systems. *Wat. Res.* 12: 21-24.
- Hall G.E.M. *et al.*, 1996a - Analytical aspects of the application of sodium pyrophosphate reagent in the specific extraction of the labile organic component of humus and soils. *J. Geochem. Explo.* 56: 23-36.
- Hall G.E.M. *et al.*, 1996b - Selective leaches revisited, with emphasis on the amorphous Fe oxyhydroxide phase extraction. *J. Geochem. Explo.* 56: 59-78.
- Han F.X. et Banin A., 1995 - Selective sequential dissolution techniques for trace metals in arid-zone soils: the carbonate dissolution step. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26 (3 & 4): 553-576.
- Hargé J.-C., 1997 - Spéciation comparée du zinc et du plomb et du manganèse dans des sols contaminés. Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble 1.
- Howard J.-L. et Shu J., 1996 - Sequential extraction analysis of heavy metals using a chelating agent (NTA) to counteract resorption. *Environmental Pollution* 91 (1): 89-96.
- Howard J.-L. et Vandenbrink W.J., 1999 - Sequential extraction analysis of heavy metals in sediments of variable composition using nitrilotriacetic acid to counteract resorption. *Environmental Pollution* 106 (3): 285-292.
- Jeanroy E. et Guillet B., 1981 - The occurrence of suspended ferruginous particles in pyrophosphate extracts of some soil horizons. *Geoderma* 26: 95-105.
- Jouanneau J.-M. *et al.*, 1983 - Critical analysis of sequential extractions through the study of several attack constituent residues. *Environ. Sci. Technol.* 4: 509-514.
- Juillot F., 1998 - Localisation et spéciation de l'arsenic, du plomb et du zinc dans des sites et sols contaminés. Comparaison avec une anomalie géochimique naturelle de plomb. Thèse de Doctorat de l'Université Paris 7.
- Kheboian C. et Bauer C. F., 1987 - Accuracy of selective extraction procedures for metal speciation in model aquatic sediments. *Anal. Chem.* 59: 1417-1423.
- Lamy I. *et al.*, 1999 - Apport des fractionnements physiques dans l'étude de la dynamique des éléments traces dans les sols. Club CRIN Environnement: Spéciation des métaux, Ed ECRIN et MATE: 56-69.
- Laperche V. *et al.*, 1996 - Chemical and mineralogical characterizations of Pb in contaminated soil: reactions with synthetic apatite. *Environ. Sci. Technol.* 30 (11): 3321-3326.
- Latrille C., 1998 - Localisation des éléments traces métalliques dans les sols. Application au fond géochimique naturel. Thèse de Doctorat, Université Nancy 1.
- Lebourg A. *et al.*, 1996a - Estimation of soil trace metal bioavailability using unbuffered salt solutions: degree of saturation of polluted soil extracts. *Environ. Technol.* 19: 243-252.
- Lebourg A. *et al.*, 1996b - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie* 16: 201-215.
- Lo I.M.C. et Yang X.Y., 1999 - EDTA extraction of heavy metals from different soil fractions and synthetic soils. *Water, Air & Soil Pollut.* 109: 219-236.
- Luo Y.M. et Christie P., 1998 - Choice of extraction technique for soil reducible trace metals determines the subsequent oxidisable metal fraction in sequential extraction schemes. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 72 (1): 59-75.
- Mahan K.I. *et al.*, 1987 - Microwave digestion techniques in the sequential extraction of calcium, iron, chromium, manganese, lead, and zinc in sediments. *Anal. Chem.*, 59: 938-945.
- Manceau A. *et al.*, 1996 - Direct determination of lead speciation in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 30 (5): 1540-1552.
- Martin J.M. *et al.*, 1987 - Sequential extraction techniques: promises and problems. *Marine Chemistry* 22: 313-341.
- McLaren R.G. et Crawford D.V., 1973 - Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 24 (2): 173-181.
- McLaren R.G. *et al.*, 1986 - The forms of cobalt in some Scottish soils as determined by extraction and isotopic exchange. *J. Soil Sci.* 37: 223-234.
- Meguellati N. *et al.*, 1983 - A new chemical extraction procedure in the fractionation of heavy metals in sediments- interpretation. In: Proc. Int. Conference on heavy metals in the environment.
- Mehra O.P. et Joackson, M.L., 1960 - Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: Proc. of the 7th National Conference on Clays and Clays Minerals, London, 317-327.
- Milicic R. et Stupar J., 1995 - Fractionation and oxidation of chromium in tannery waste- and sewage sludge-amended soils. *Environ. Sci. Technol.* 29: 506-514.
- Miller W.P. *et al.*, 1983 - Mobility and retention of heavy metals in sandy soils. *J. Environ. Qual.* 12 (4): 579-584.
- Morel J.-L., 1997 - Assessment of phytoavailability of trace elements in soils. *Analisis* 25 (9-10): 70-72.
- Morin G. *et al.*, 1999 - XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailings: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist* 84: 420-434.
- Papp C.S.E. *et al.*, 1991 - Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter. *Appl. Geochem.* 6: 349-353.
- Perez-Cid B. *et al.*, 1999a - Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363: 667-672.
- Perez-Cid B. *et al.*, 1999b - Use of ultrasonic energy for shortening the sequential extraction of metals from river sediments. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73 (2): 79-92.
- Podlesakova E. *et al.*, 1999 - The importance of the sequential analysis for the prediction of the mobility of trace element in soils. SECOTOX 99, Munich, Germany.
- Quevauviller P. *et al.*, 1994 - Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius J. Anal. Chem.* 349: 808-814.
- Rapin F. *et al.*, 1986 - Potential artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.* 20 (8): 836-840.
- Rauret G. *et al.*, 2000 - Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit.* 2: 228-233.
- Rauret G. *et al.*, 1999 - Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference material. *J. Environ. Monit.* 1: 57-61.
- Rossmann G.R., 1988 - Optical spectroscopy. *Reviews in Mineralogy* (18) Spectroscopic methods in mineralogy and geology: 513-563.
- Salim I.A. *et al.*, 1996 - Sorption isotherm-sequential extraction analysis of heavy metal retention in landfill liners. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 60: 107-114.
- Sobanska S., 1999 - Etude de la spéciation du plomb et du zinc dans des poussières industrielles et dans un sol contaminé. Approche par méthodes spectroscopiques. Thèse de l'Université de Lille 1.
- Tam N.F.Y. et Wong Y. S., 1996 - Retention and distribution of heavy metals in mangrove soils receiving wastewater. *Environ. Pollut.* 94 (3): 283-291.

- Tessier A. *et al.*, 1979 - Sequential extraction procedure for speciation of particulate trace metals. *Analytical chemistry* 51: 844-850.
- Tessier A. *et al.*, 1982 - Particulate trace metal speciation in stream sediments and relationships with grain size: implications for geochemical exploration. *J. Geochem. Expl.* 16: 77-104.
- Thiry M. et Van Oort F., 1999 - De l'échantillonnage à la spéciation: pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X dans les sites et sols pollués par des métaux. Club CRIN Environnement: Spéciation des métaux, Ed ECRIN et MATE: 96-106.
- Thöming J. et Calmano W., 1998 - Applicability of single and sequential extractions for assessing the potential mobility of heavy metals in contaminated soils. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* 26 (6): 338-343.
- Ure A.M. *et al.*, 1995 - Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment. in: *Quality assurance for environmental analysis. Method evaluation within the measurements and testing programme (BCR)*. Quevauviller P. *et al.*, Elsevier. 17: 505-523.
- Yong R.N. *et al.*, 1993 - Selective sequential extraction analysis of heavy-metal retention in soil. *Can. Geotech. J.* 30 (5): 834-847.

