



HAL
open science

Mécanismes de sorption des éléments traces dans les sols

Valérie Sappin-Didier

► **To cite this version:**

Valérie Sappin-Didier. Mécanismes de sorption des éléments traces dans les sols. Master. EXCE Science de la terre et Environnement, Ecologie, spécialité “ Ecotoxicologie et Chimie de l’environnement ”, Université Bordeaux 1, France. 2024. hal-04712471

HAL Id: hal-04712471

<https://hal.inrae.fr/hal-04712471v1>

Submitted on 27 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Réactions physico-chimiques dans les sols

Mécanismes de sorption des contaminants minéraux dans les sols



Valérie Sappin-Didier
valerie.sappin-didier@inrae.fr



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Plan

- Quelques rappels sur le sol et la localisation des ETM dans le sol
 - Exercice de réflexion
 - Les ETM : qu'est ce qu'un ETM : atome, ions, charges, leurs réactivités ?
 - Les phases solides du sol : quelles sont elles, leurs charges, leurs réactivités ?
- Réactions physico-chimiques
 - Dans les sols
 - Dans la solution du sol
- Paramètres influençant ces réactions physico-chimiques
- Quantification de la sorption



Quelques rappels : Le sol (cf cours L. Denaix)

- Milieu poreux : solide, liquide, gaz
à proportions variables entre les trois phases
- Interface entre atmosphère, les roches, l'hydrosphère
- Milieu vivant : macrofaune (vers de terre, collemboles...), les bactéries, les racines des végétaux supérieurs, les champignons....
- Caractérisé par :
 - L'altération des roches et la transformation de leurs **minéraux** constitutifs
 - L'incorporation de **matière organique** et sa transformation
 - Composés inorganiques/organiques ~ 90/10 % (v:v)

Milieu chimiquement réactif, lieu d'échanges



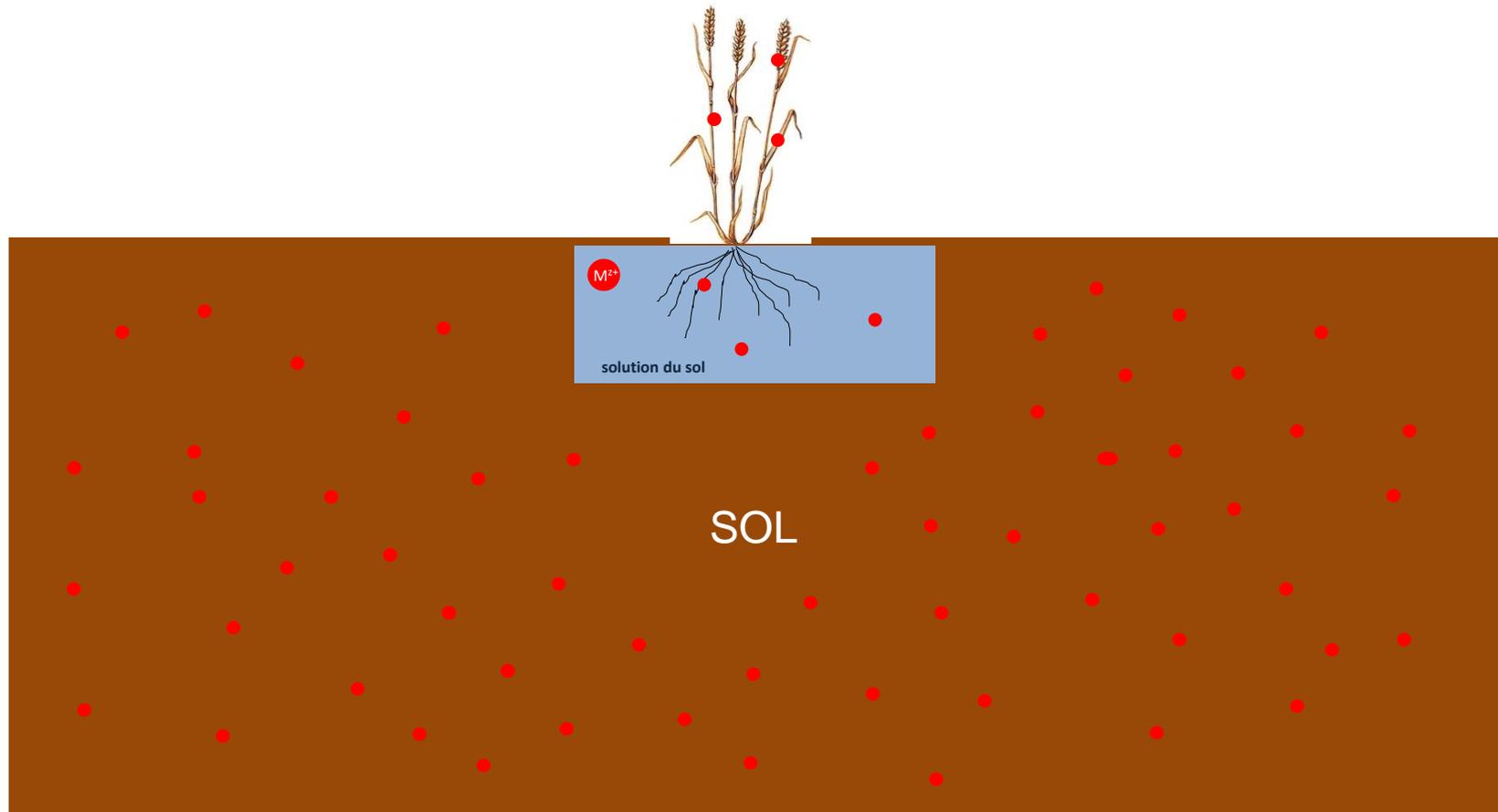
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réflexion



INRAE

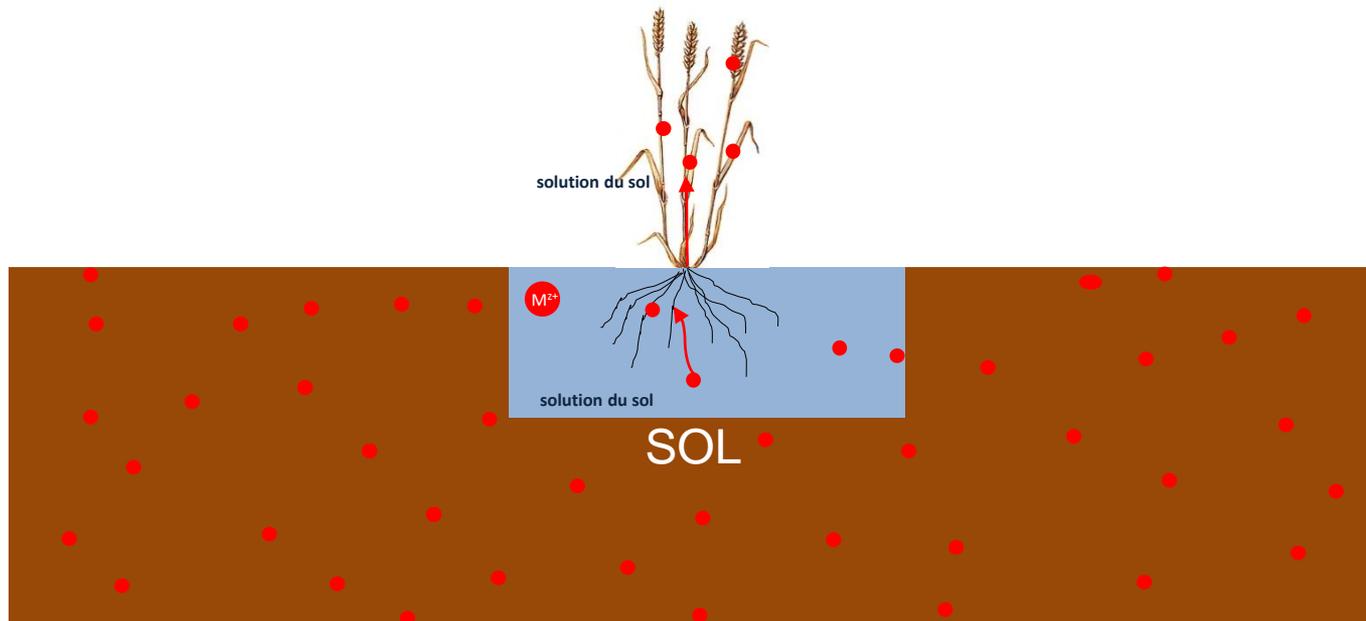
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réflexion

Les plantes prélèvent les éléments minéraux (majeurs et traces) dans la solution du sol, via les racines



Les faits:

- Quantités totales du sol >> quantités absorbées
- Pourtant des carences existent pour les oligo-éléments, éléments nutritifs
- Concentrations très faibles en solution du sol



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Les faits:

- Quantités totales du sol >> quantités absorbées
- Pourtant des carences existent pour les oligo-éléments, éléments nutritifs
- Concentrations très faibles en solution du sol

Déduction

⇒ A votre avis ?



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Les faits:

- Quantités totales du sol >> quantités absorbées
- Pourtant des carences existent pour les oligo-éléments, éléments nutritifs
- Concentrations très faibles en solution du sol

Déduction

⇒ La quantité biodisponible d'un élément n'est qu'une fraction de la quantité totale; ce pool biodisponible est localisé sur la phase solide du sol.

⇒ Notion de pools assimilable et non assimilable.

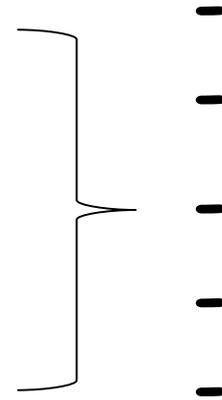
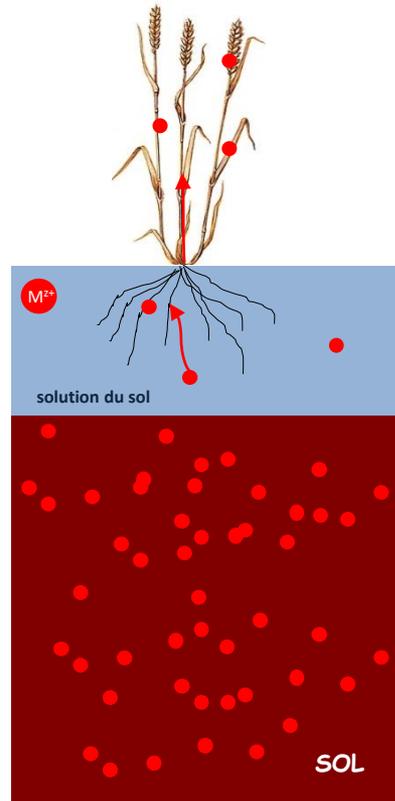


Réflexion

D'où proviennent les ETM

- prélevés par une plante ?

- contenu dans la solution du sol?



?

Localisation des ETM dans un sol (Rappel Cours L. Denaix)

ETM dans phases solides du sol :

- Dans les phases minérales : les phyllosilicates (argiles minéralogiques)
- Sur les phases organiques : en décomposition (débris végétaux), matières organiques (AH, AF)
- Sur les phases riches en groupements hydroxyles (OH) : oxyhydroxydes de Fe, Mn, Al et matières organiques
- Carbonates, sulfures, phosphates,
- Dans des phases nouvelles (phases néoformées).



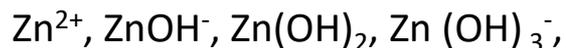
Qu'est ce qu'un ETM ? Rappel de chimie

- ETM : Cu, Zn, Cd, Pb, (*voir cours précédent : liste, fonction, ...*)

- ETM : Un atome = ex : Zn

Un atome est électriquement neutre (pas de charge = le nombre de protons (+) est égal au nombre des électrons (-))

- Dans un milieu (sol) en présence d'eau = ion



Le principe d'électroneutralité : présence autour de la particule d'une couche d'ions de signe opposé dont la charge électrique compense exactement celle de la particule
= atome entouré de molécule d'eau.



Rappels : Texture du sol / réactivité

(cf cours L. Denaix)

➤ Fractions grossières

- ❖ Sables
- ❖ Limons

L'influence de ces particules est due à leur encombrement stérique.

Peu réactives

➤ Fractions fines

- ❖ phyllosilicates
- ❖ oxydes, hydroxydes
- ❖ carbonates
- ❖ matière organique

- ✓ grande surface spécifique (jusqu'à 800 m²/g)
- ✓ surfaces chargées (CEC)

⇒ **forte réactivité**

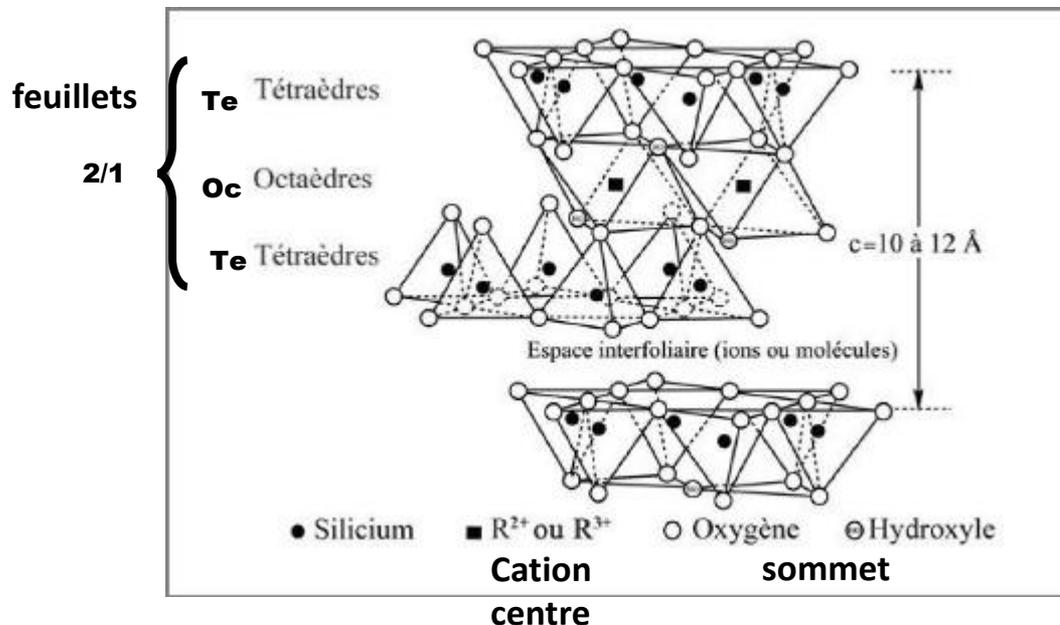
Sites d'adsorption présents à la surface des phyllosilicates

(cf cours L. Denaix)

Phyllosilicates : minéraux argileux secondaires, provenant de l'altération des minéraux silicatés (feldspaths, pyroxènes, amphiboles, ...). (Majeur partie des argiles granulométriques)

= Empilement de feuillets, composés majoritairement de Si, Al, Fe, O

Chaque feuillet est composé d'une ou deux couches de tétraèdres (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}) et d'une couche d'octaèdres (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , ...)



Sites d'adsorption présents à la surface des phyllosilicates

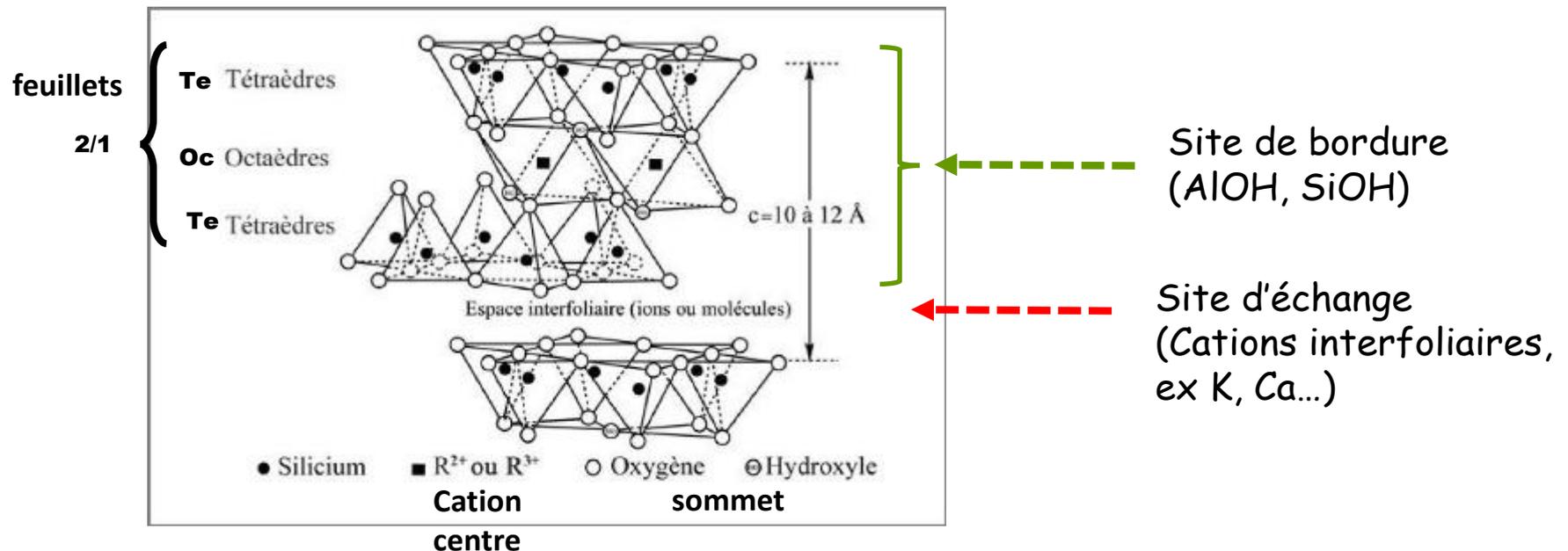
(cf cours L. Denaix)

Cations de coordinence identique et de rayon ionique proche mais de charge \neq peuvent se substituer (substitution isomorphique) :

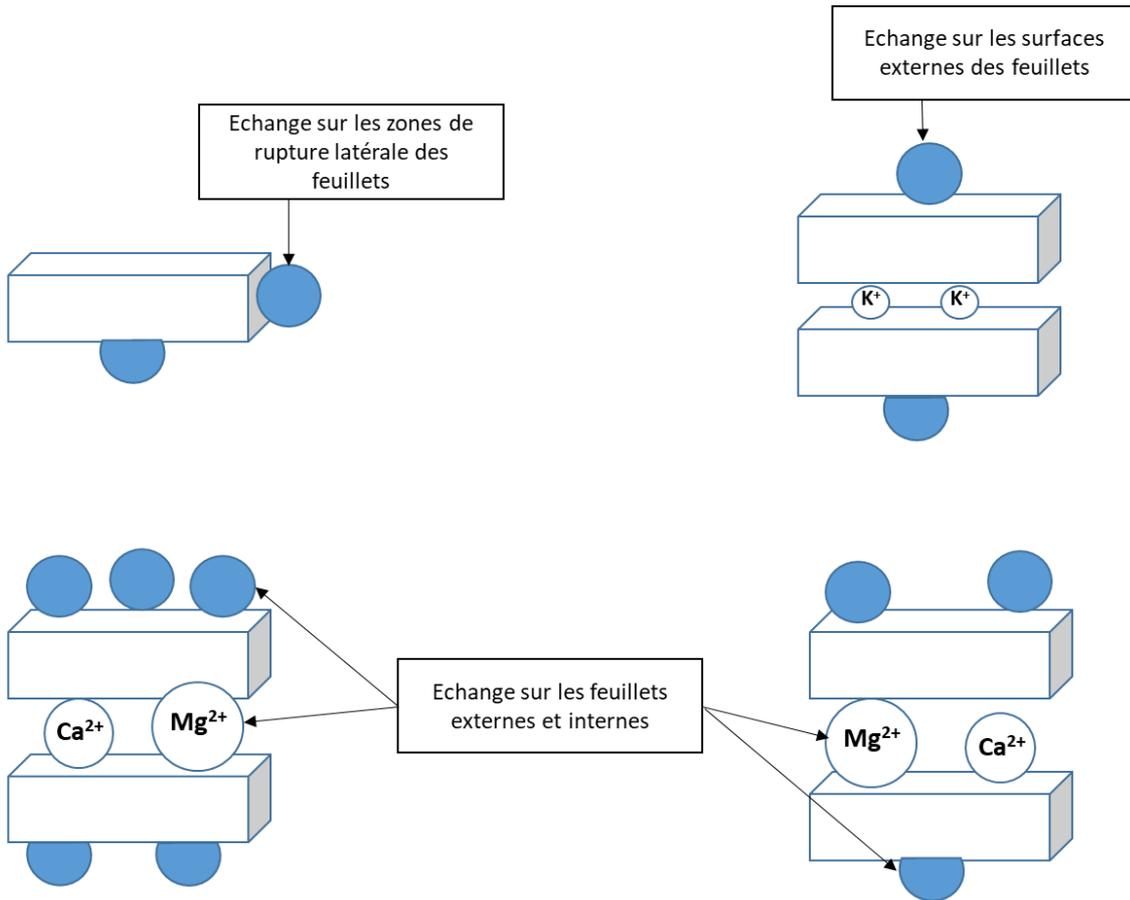
◇ Ces substitutions à l'intérieur d'un feuillet entraînent déséquilibre de charges : argile généralement chargée négativement = charge permanente

La charge est compensée par la présence de cations à l'extérieur des feuillets

+ La charge est aussi due aux phénomènes de bordure



Sites d'adsorption présents à la surface des phyllosilicates



Localisation schématique des sites d'échange des argiles (les ronds bleus représentant les cations métalliques) (adapté de Gommy, 1997).



Notion : Capacité d'échange cationique = CEC

CEC : potentiel de fixation et de libération de cations dans les sols.

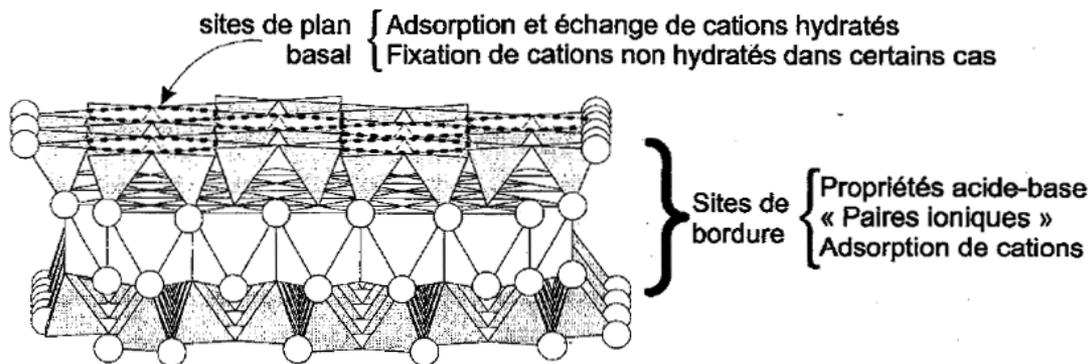
La **CEC d'un sol est la quantité de cations** que celui-ci peut retenir (fixer) sur complexe d'échange à un pH donné (fixé ou celui du sol)

↳ La CEC mesure la charge électrique de surface d'un constituant.

Origine : charges permanentes (due aux substitutions isomorphiques) et charges bordures
charges variables

+

La CEC correspond donc au nombre de sites négatifs proposés à l'adsorption par les argiles, les oxydes et la matière organique du sol.



Les différents types de sites de surface d'une smectite.

CEC en meq/100 g = pour chaque élément la constituant (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+ ...) au millième de la masse atomique divisé par le nombre de charges.

Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux

Tableau : Surface spécifique et CEC des principaux minéraux argileux des sols européens (adapté de Morel, 1996).

Argile	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	CEC (meq/100g)
Kaolinite	10 - 30	5 - 15
Illite	100 - 175	10 - 40
Smectite	700 - 800	80 - 150
Vermiculite	760	100 - 150
Chlorite	100- 175	10 - 40

meq : milliéquivalent : millimoles de charges + (ou H^+)



Les constituants des sols

Nature et propriétés des argiles

Kaolinite → Micas → hydromicas → illite → smectites de transition → vermiculites



↓ **taille des particules**

↑ **Teneur en eau**
↑ **surface spécifique**
↑ **CEC**

Schroeder, 1978

CEC des argiles dépend des substitutions à l'intérieur des feuillets et de la taille de l'argile

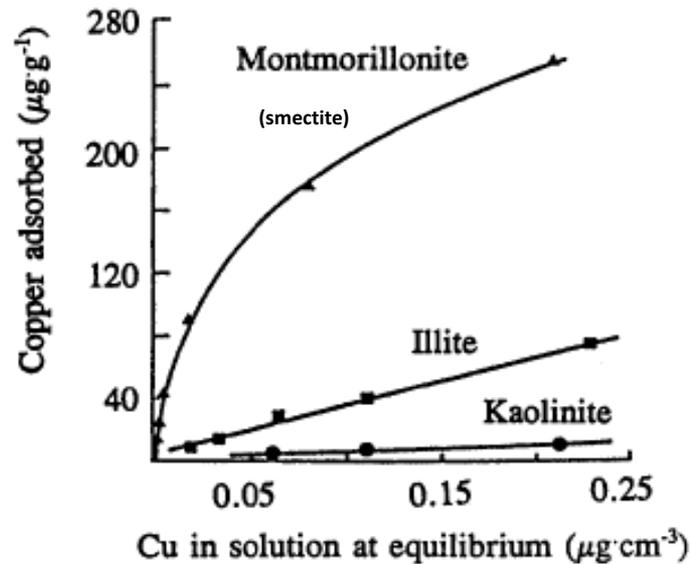
Les constituants des sols

Nature et propriétés des argiles

Kaolinite → Micas → hydromicas → illite → smectites de transition → vermiculites



Adsorption du cuivre par différentes argiles – Parker & Rea, 1989



Curves representing adsorption of Cu by montmorillonite, illite, and kaolinite. From McLaren et al. 1981

↓ **taille des particules**

↑ **Teneur en eau**
↑ **surface spécifique**
↑ **CEC**

Schroeder, 1978

CEC des argiles dépend des substitutions à l'intérieur des feuillets et de la taille de l'argile



INRAE

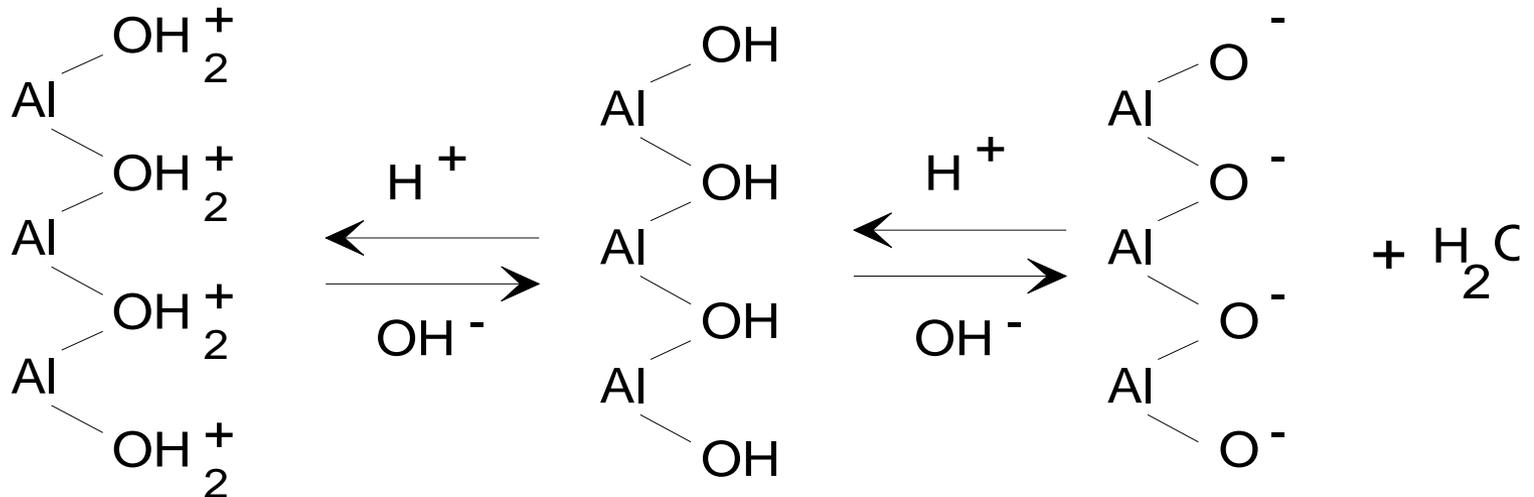
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Charges variables des constituants hydroxylés

(Oxydes et hydroxydes, MO, phyllosilicates)



Charges de la matière organique

➤ Résulte de la dissociation des fonctions protonées :

➤ Fonctions carboxyles : $\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{COOH} \rightleftharpoons \text{COOH}_2^+$

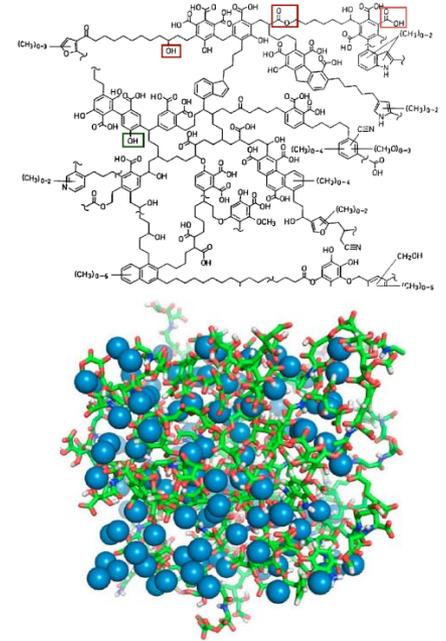
➤ Fonctions alcool : $\text{O}^- \rightleftharpoons \text{OH} \rightleftharpoons \text{OH}_2^+$

➤ NH_2 , SH , PO_4H_2 ...

➤ La dissociation dépend du pH du milieu

➤ Suivant le pH, les constituants organiques ont des charges positives ou négatives

➤ Charges variables



Escalona et al.
2021

Notion : Point de charge nulle = ZPC

Le point de charge nulle (ZPC) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge électrique de surface devient nulle.

En élevant le pH du sol au-dessus de la valeur de ZPC la charge est négative et la capacité d'échange cationique augmente.

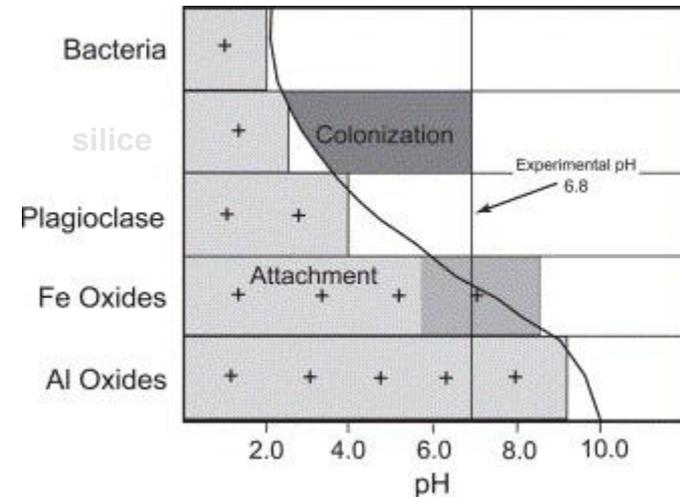
En diminuant le pH au-dessous de ZPC, il y a apparition d'une charge positive et la capacité d'échange anionique augmente.

Oxyde de fer, ZPC varie de 7-10

Oxyde de aluminium, ZPC varie de 8 à 9,4

Oxyde de manganèse, ZPC varie de 1,5-4,6

↳ **Minéraux à charge variables**



Propriétés intrinsèques des phases solides du sol

Propriétés de charge

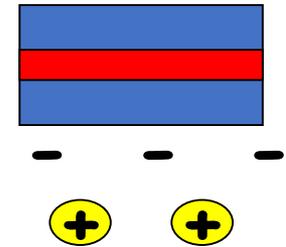
↳ Vont conditionner leur réactivité physico-chimique avec les ions en solution possédant une charge (polymère organique ou minéraux)

• Charge fixe (négative)

Lié aux substitutions dans les tétraédres et octaédres (subst. isomorphique)

Feuillet chargé négativement

Compensé par des cations (charge + / liaison électrostatique) (Déséquilibre de charge)



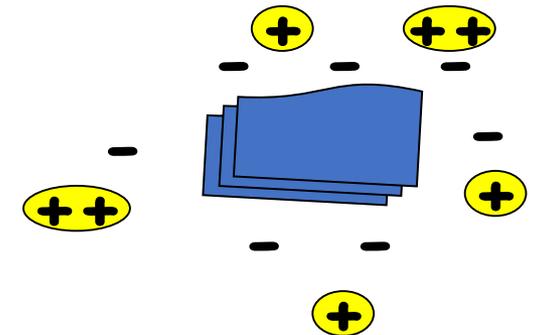
• Charges variables (avec le pH)

- En bordure des phyllosilicates, groupement Al-OH et Fe-OH



- Oxydes, hydroxydes

- Matière organique groupement COOH (carboxylique) et OH (phénol,...)



Localisation des ETM dans un sol

Importance des constituants microdivisés

➤ **Grande surface spécifique**

- ⇒ forte réactivité (nombreux groupements fonctionnels)
- ⇒ rétention d'eau, changement de volume (gonflement, retrait)
- ⇒ association des argiles, MO, oxyhydroxydes, carbonates fins
- ⇒ C^+ et A^- , constitutifs ou en surface

➤ **Charge électrique superficielle globalement négative (CEC)**

- ⇒ propriété commune aux argiles, oxyhydroxydes, MO
- ⇒ elle contrôle la stabilité de la structure des sols
- ⇒ rétention des cations échangeables (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} ...)
(anions monovalents repoussés, ex. NO_3^- , Cl^-)
= pool important pour l'alimentation des plantes



Charges des constituants dans un sol

En résumé

- Les charges permanentes : les phyllosilicates, les oxydes substitués
- Les charges variables avec le pH:
 - Les oxyhydroxydes de fer, d'aluminium, de manganèse
 - Les phyllosilicates, aluminosilicates amorphes
 - Les constituants organiques



Réactions physico-chimiques dans les sols



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Composés minéraux et organiques des sols :

- peuvent être chargées en surface
- et ainsi adsorber les ions compensateurs présents en solution pour tendre à l'électro-neutralité.

La nature et le nombre des ions adsorbés dépendent à la fois :

- de la nature même du solide constitutif
- et de la composition ionique de la solution.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Sorption - désorption

Vocabulaire:

sorption: **diminution** de la concentration en solution au profit du pool mobile de la phase solide

désorption: **augmentation** de la concentration au détriment du pool mobile de la phase solide

❖ Donc rien à voir avec un quelconque mécanisme

❖ Les mécanismes, i.e. échanges, complexation de surface, diffusion intra-particulaire, etc.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Sorption

- **Adsorption** : Accumulation bidimensionnelle l'interface solide/solut.
 - *Adsorption non spécifique* (**échange ionique**) : liaison faibles et réversibles de type électrostatique
 - *Adsorption spécifique* : liaisons chimiques fortes et irréversibles entre ETM et MO ou Mx charge variable (**complexation**).
- **Précipitation** (croissance d'une nouvelle phase solide, réseau à 3 dimensions)/ **Dissolution**
 - ETM précipitent : oxyde, hydroxyde, carbonate, sulfate, phosphate
 - Réaction fonction pH et de la qté. cation et anion en solution
- **Diffusion** : des espèces aqueuses métalliques dans la phase solide.
 - Les ETM spécifiquement absorbés sur le minéral peuvent diffuser dans le réseau cristallin.
 - Seule la dissolution du minéral permet la libération de l'ETM

(Sposito, 1984; Bradl, 2004)



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Localisation des ETM dans un sol ⇒ réactivité

micro-organismes
microfaune
racines

Phyllosilicates
Oxydes Al, Fe, Mn
MO
carbonates
parois bactériennes...

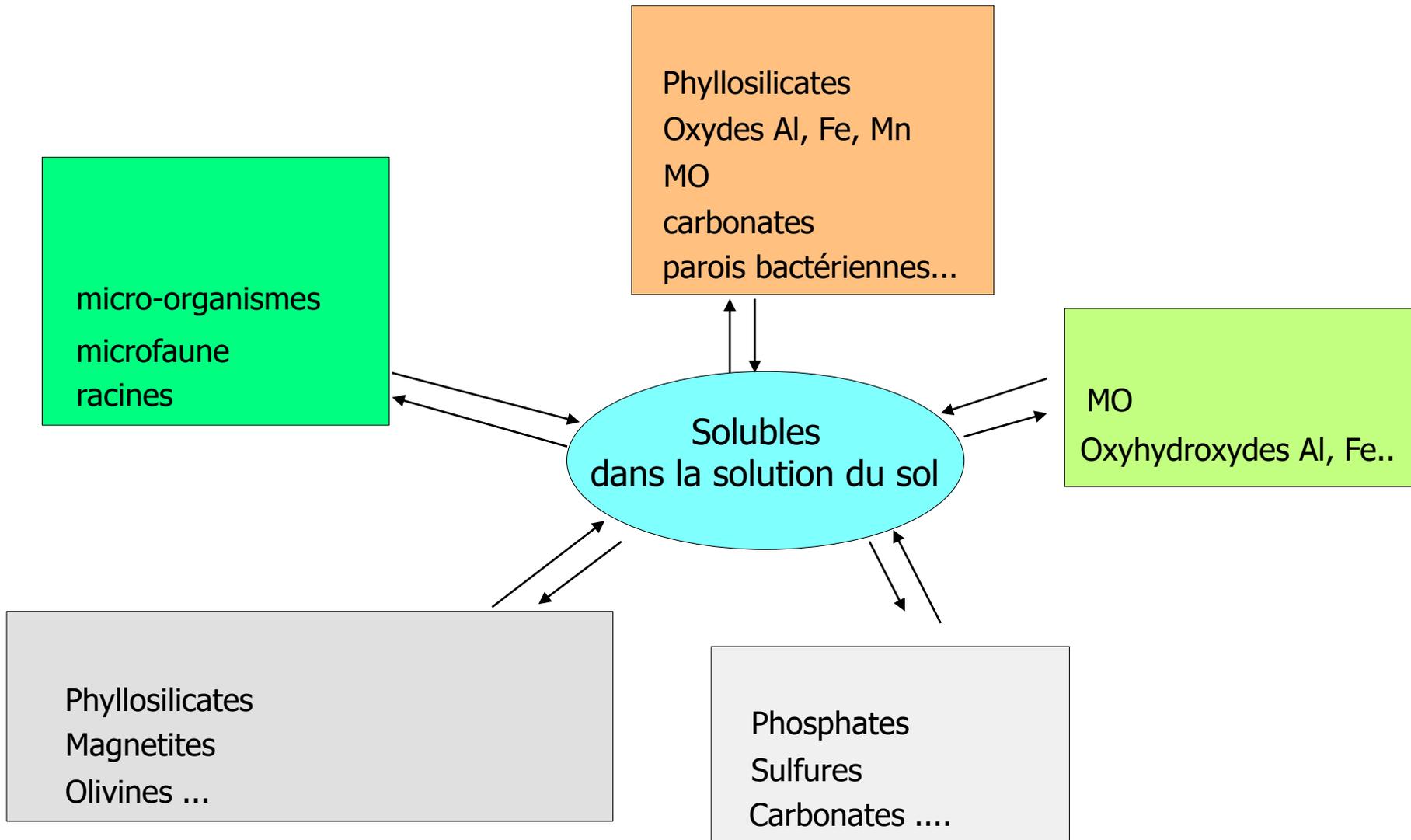
MO
Oxyhydroxydes Al, Fe..

Phyllosilicates
Magnetites
Olivines ...

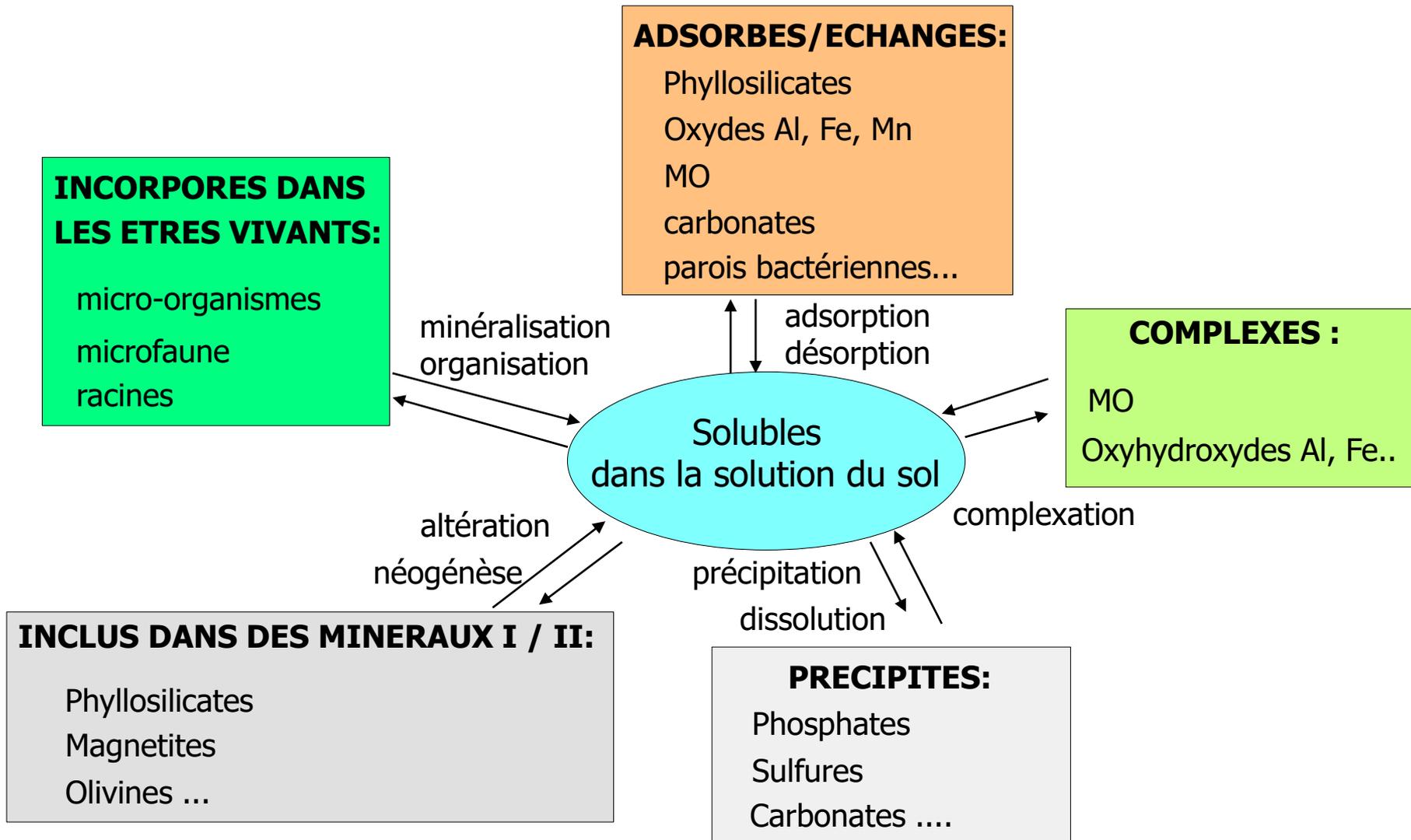
Phosphates
Sulfures
Carbonates



Localisation des ETM dans un sol ⇒ réactivité



Localisation des ETM dans un sol ⇒ réactivité



Sorption

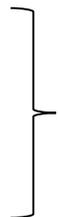
Echange d'ion

Complexation

Précipitation / dissolution

Néogénèse

Diffusion



Adsorption



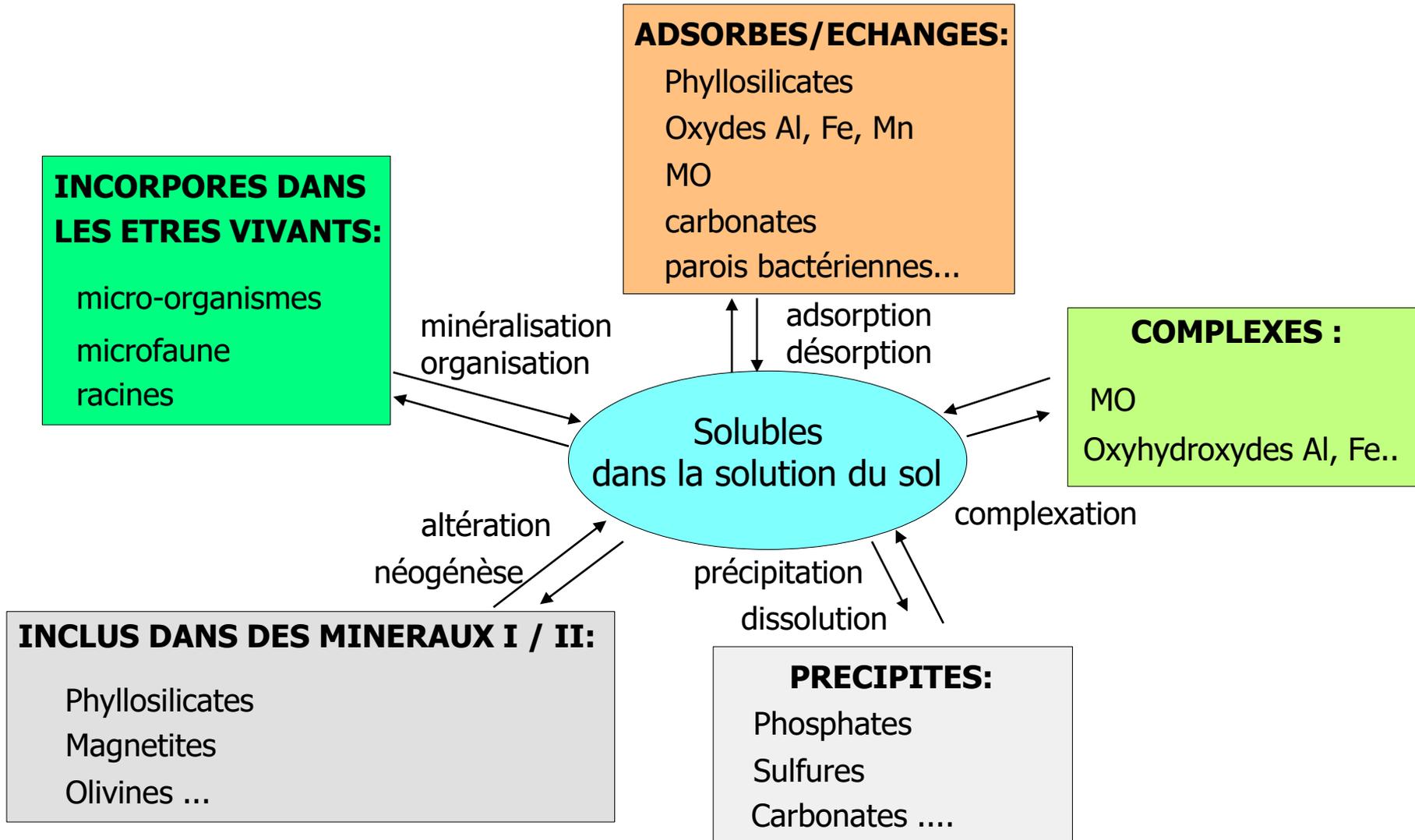
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Localisation des ETM dans un sol ⇒ réactions



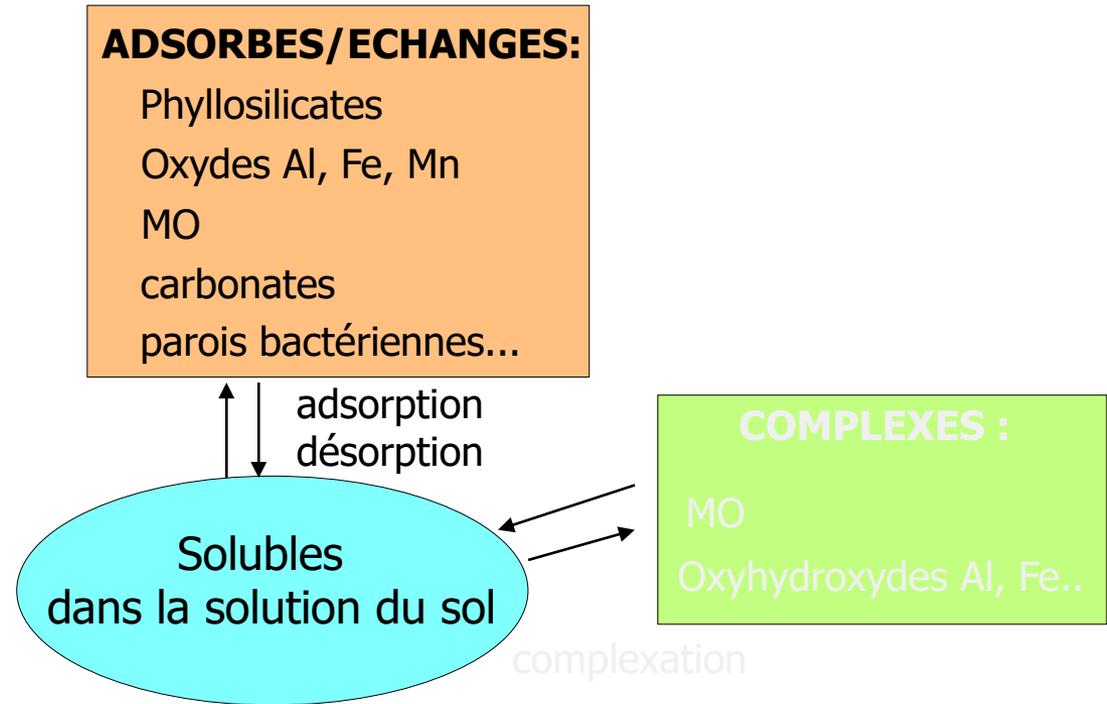
Adsorption non spécifique échange d'ion

Adsorption :

1) Adsorption non spécifique

(échange ionique) : liaison faibles et réversibles de type électrostatique

2) Adsorption spécifique : liaisons chimiques fortes et irréversibles entre ETM et MO ou Mx charge variable (**complexation**)

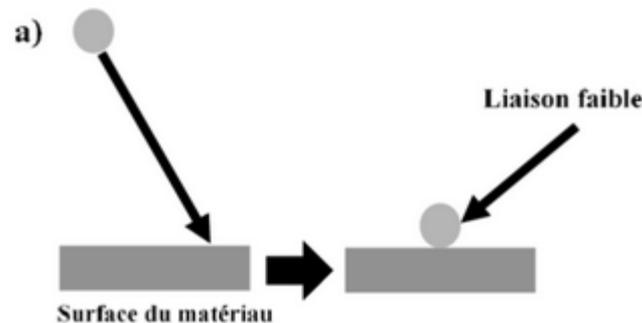


Réactions non spécifique=échange ionique=adsorption physique physisorption

Attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électroneutralité : charges négatives sont équilibrées par une quantité égale de cations.

Les énergies de liaisons = relativement faibles,
type force de Van der Waals.

Dépend de la densité de charges négatives à la surface des colloïdes du sol.



physisorption

Réactions non spécifique=échange ionique=adsorption physique physisorption

Les atomes métal ne sont pas directement en contact avec la surface des particules du sol, mais présents au sein d'une sphère de molécules d'eau enrobant les particules du sol, appelées couche d'hydratation.

Les espèces ainsi adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées. Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière.

On nomme ce type d'interaction « complexe de sphère externe ».

Plusieurs couches d'atomes ou de molécules peuvent se déposer de cette manière.

↳ facilement réversible.

La quantité totale de sites de sphère externe (en équivalent de charge) par masse d'échantillon est appelée la C.E.C. (capacité d'échange cationique).



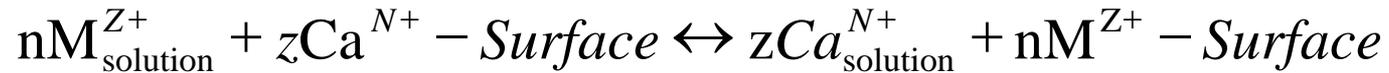
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Echange d'ions



Les cations de la solution du sol sont échangés contre des cations proches de la surface



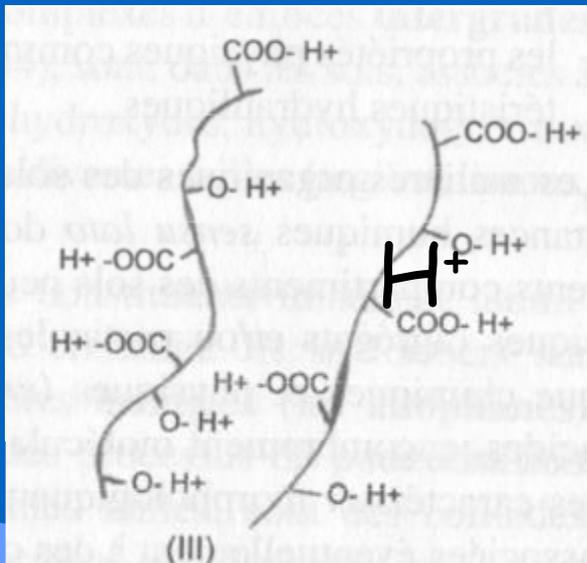
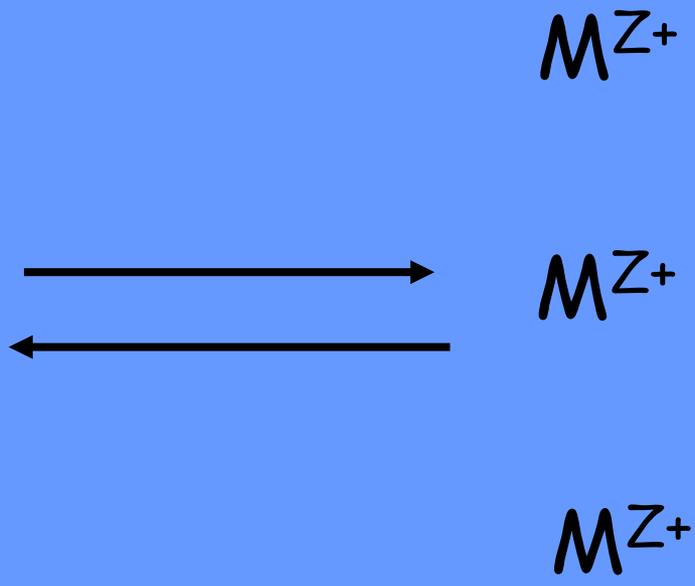
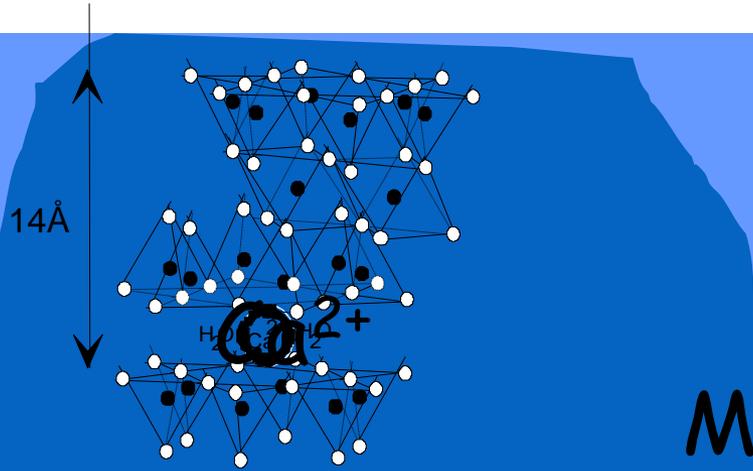
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Echange d'ions



Echange d'ions

Echange d'ions



Echange charge pour charge

- **systematique** lors de tout apport ou prélèvement d'un cation, lors d'une variation de la teneur en eau du sol, etc.
- **Instantané**, car phénomène de surface
- **Explique** une bonne partie de la dynamique des métaux et cations majeurs

Dépend de la CEC du sol donc

- de la nature des constituants
- de la quantité de constituants fortement chargés (ex: vermiculites, matières organiques)
- du pH



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Echange d'ions : Capacité d'adsorption des constituants du sol

CEC et maximum d'adsorption du Zn pour divers matériaux dans des systèmes saturés en CaCO_3 (G. Brümmer et al. 1983)

Substance	CEC à pH 7,6 meq/100 g	Zn ads maximum $\mu\text{mole/g}$
CaCO_3	-	0,44
Montmorillonite	90	44
Acide humique	340	842
Oxyde de fer amorphe	32	1190
Oxyde d'Al amorphe	10	1310
$\delta\text{-MnO}_2$	46	1540

Les différents constituants du sol ne présentent pas la même capacités maximales d'adsorption. Les oxydes contribuent le plus à la sorption du Zn, la calcite quasiment pas.



Echange d'ions

- La comparaison des valeurs de CEC montre que la liaison entre métal et oxydes a lieu sur des sites spécifiques de surface non engagés dans un échange cationique normal.

L'échange cationique ne peut donc pas expliquer :

- la sorption observée, très importante, des métaux sur les oxydes, les matières organiques et, en général, les sols.
- la sorption des anions (SO_4 , MoO_4 , PO_4), normalement repoussés par la charge négative de la surface du sol (même si une capacité d'échange anionique existe).
- la sorption des cations sur des surfaces positives

Dans le cas des oxydes, on peut contrôler la charge de surface en faisant varier le pH. Malgré la charge négative imposée en surface, on constate une forte sorption de PO_4 .

⇒ notion de **complexation de surface**



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



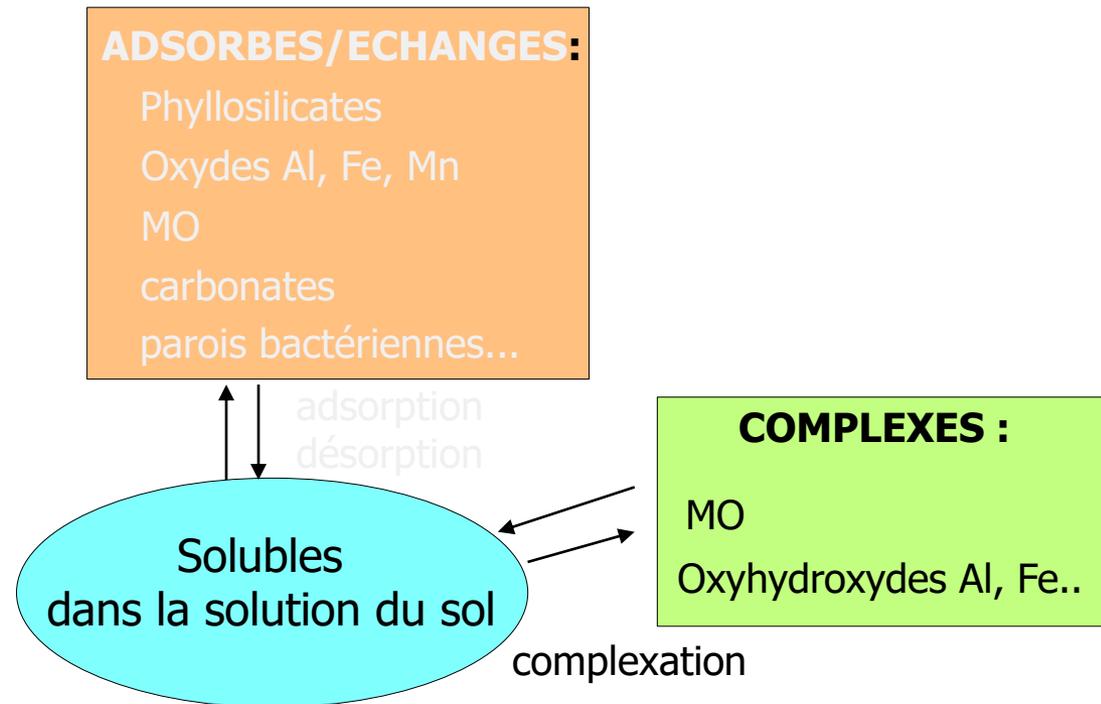
Adsorption spécifique : Complexation

Adsorption :

1) *Adsorption non spécifique*

(échange ionique) : liaisons faibles et réversibles de type électrostatique

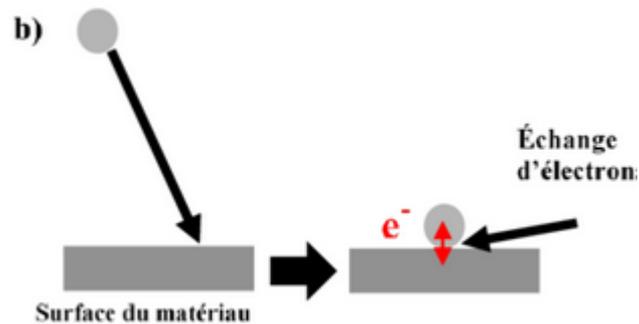
2) *Adsorption spécifique* : liaisons chimiques fortes et irréversibles entre ETM et MO ou Mx charge variable (**complexation**)



Adsorption spécifique : Complexation

Ou Adsorption chimique (ou chimisorption) :

Dans ce cas, la molécule adhère à la surface par des **liaisons covalentes** avec le réseau anionique (\neq liaison électrostatique) (partage d'électron de valence).



Liaison spécifique = possible qu'entre éléments ayant configuration électronique adaptée.

On parle de complexation de surface lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique qui fonctionne comme un ligand inorganique comme OH^- , Cl^- , SO_4^{4-}



Adsorption spécifique : Complexation

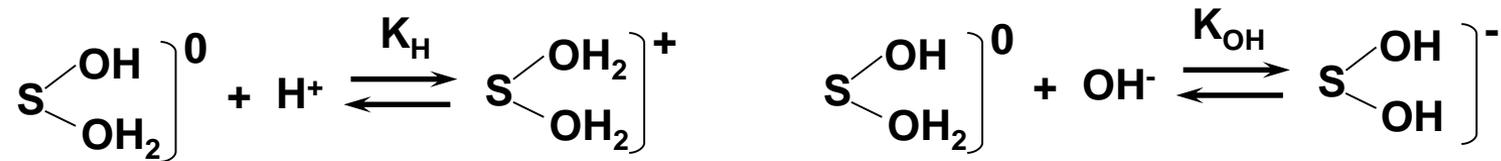
Explication

- Les atomes en surface d'un oxyde ou d'une argile s'associent avec des molécules d'eau.

Ces molécules d'eau peuvent perdre ou gagner un H^+ en fonction du pH.

L'adsorption spécifique = dépendante du pH et est en relation avec l'hydrolyse des ions métalliques.

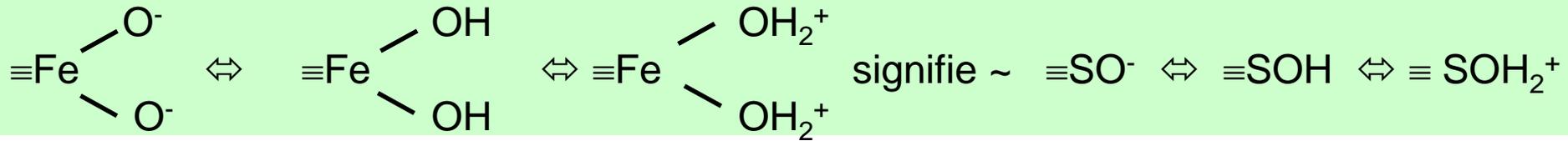
(Rappel : Les oxydes et les argiles, tout comme la matière organique, sont donc des matériaux à charges variables)



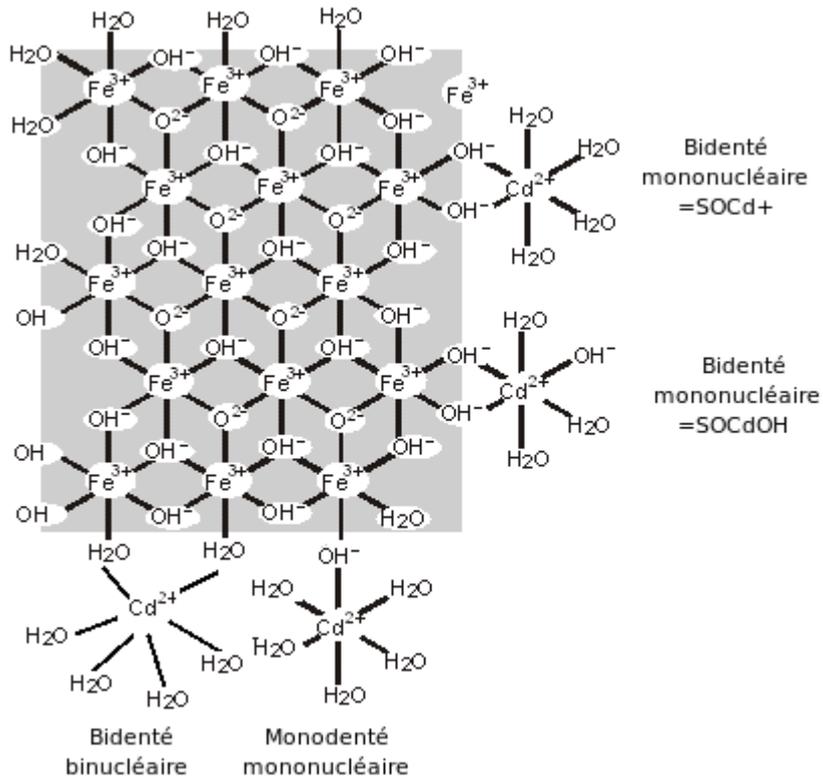
- La très forte sorption des éléments, dont certains anions, ne peut donc s'expliquer que si on suppose la formation de complexes très stables à la surface, susceptibles de contrecarrer les forces électrostatiques.



Complexation de surface

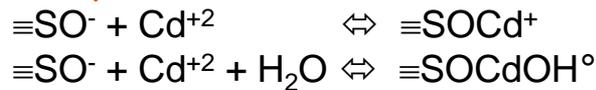


Liaison métallique est monodentate ou bidentate : capacité d'adsorption est fonction de leur densité

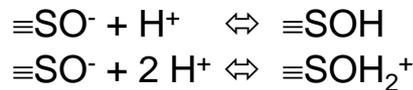


« Formalisation simplifiée » (modèle un site):

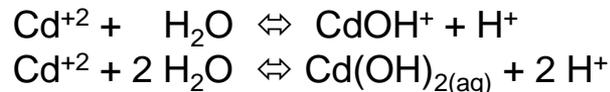
Complexation de Cd^{+2} sur sites de surface



+ Réactions acid-base des sites



+ Réactions acid-base du Cadmium (Hydrolyse)



...

>> il en résulte un 'jeux' de réactions conséquent!



Complexation : la matière organique

Logarithmes des constantes de stabilité conditionnelles à 2 pH de mesure

Acides fulviques extraits d'un horizon (B) de podzol

(Schnitzer M. et X.I.M. Skinner, 1966)

	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}
pH 3,5	5,78	5,06	1,73	1,47
pH 5	8,69	5,77	2,34	3,78

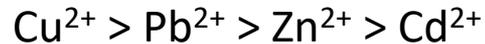
- Ces « constantes » dépendent des conditions.
- Lorsque le pH augmente, la stabilité des complexes augmente (car dissociation croissante des fonctions acides des AF, d'où capacité de complexation croissante).
- Cu^{2+} et Fe^{2+} forment des complexes plus stables que Mn^{2+} ou Zn^{2+} .



Complexation

Complexation des métaux par la matière organique des sols

- Ordre d'affinité :



Associations organo-minérale : action synergique ou antagoniste vis-à-vis de la complexation des métaux



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

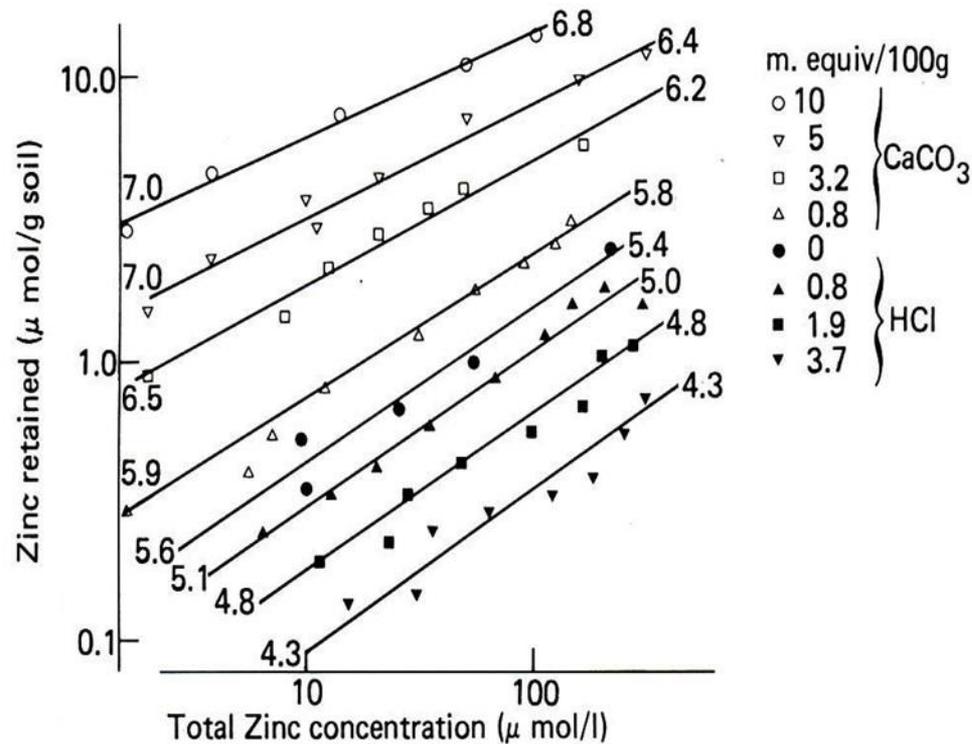
Valérie Sappin-Didier



Complexation

Sorption du Zn sur un sol en fonction de la [Zn total]

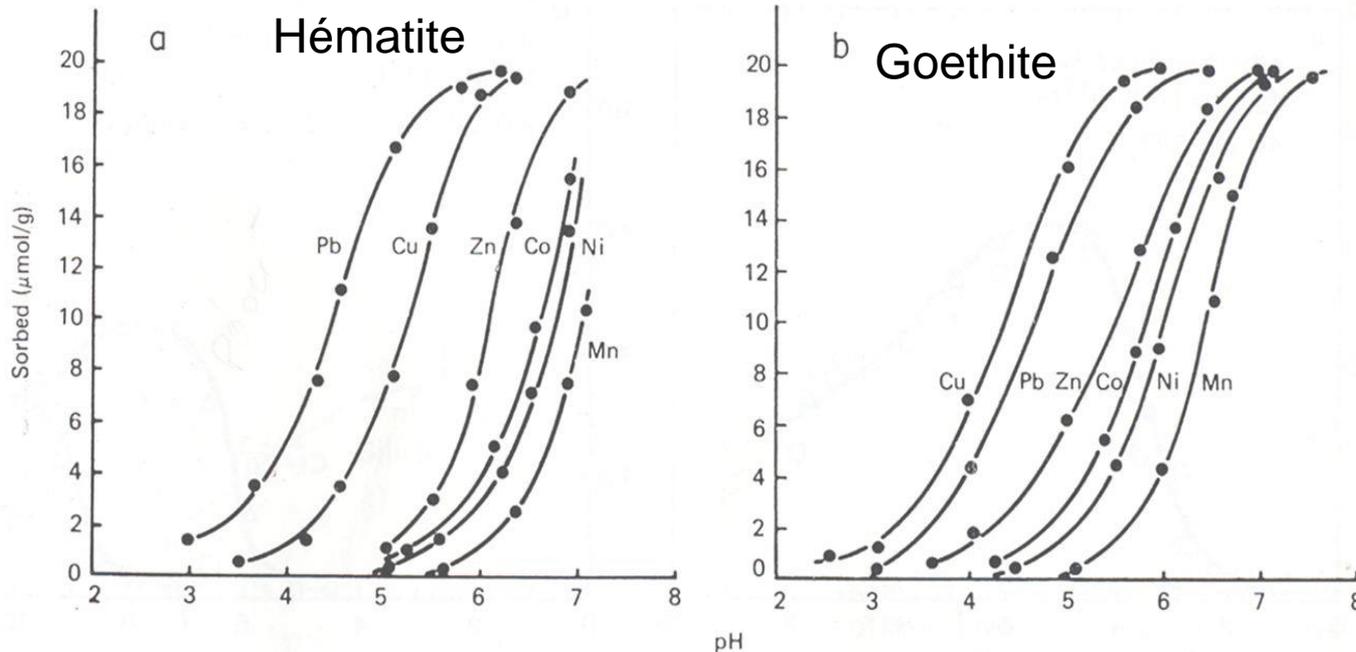
(Barrow, 1986).



Complexation

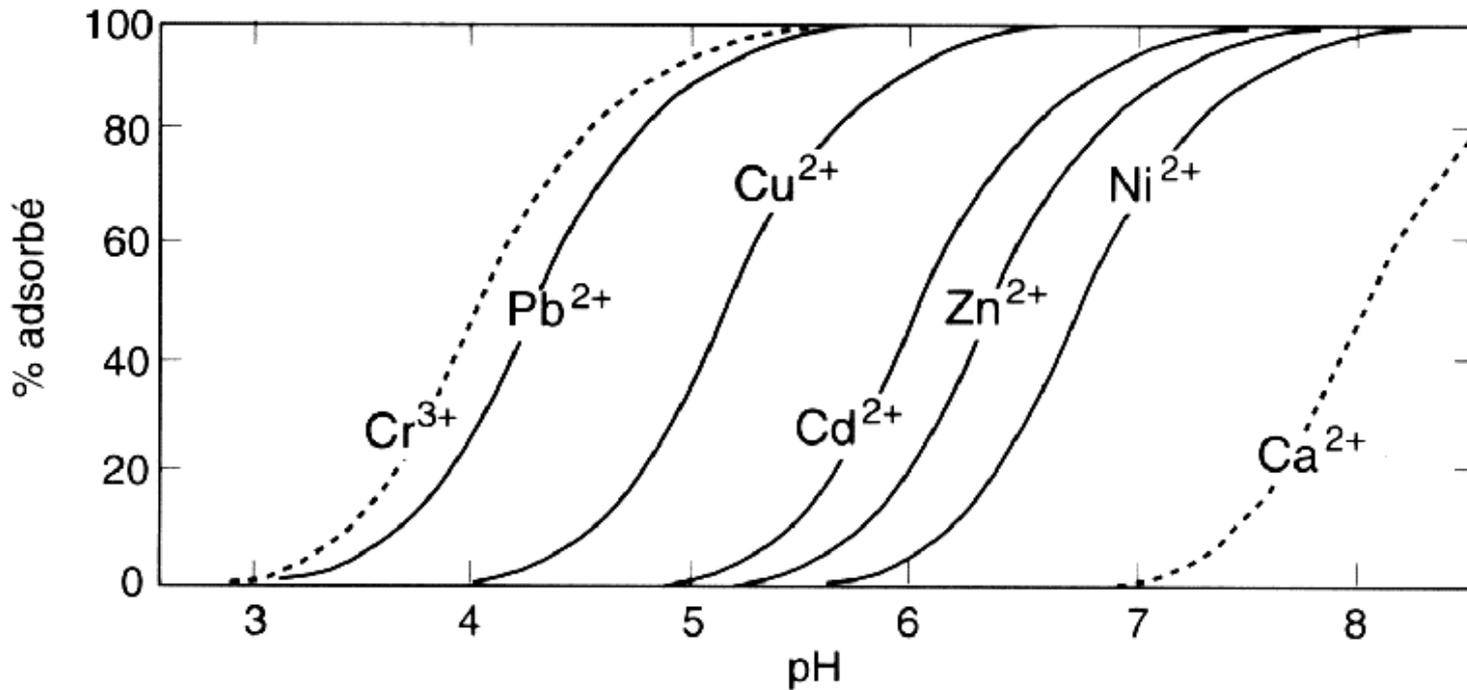
Sorption des métaux sur les oxydes de Fe

(Mc Kenzie, 1980 in Barrow, 1987)



- L'affinité des métaux semble dépendre de leur pK_A (formation de MOH^+) (constante d'acidité) : Pb 7.71, Cu 8.0, Zn 8.96, Co 9.65, Ni 9.86, Mn 10.59.
- Néanmoins, ce classement dépend aussi de la nature de l'oxyde.

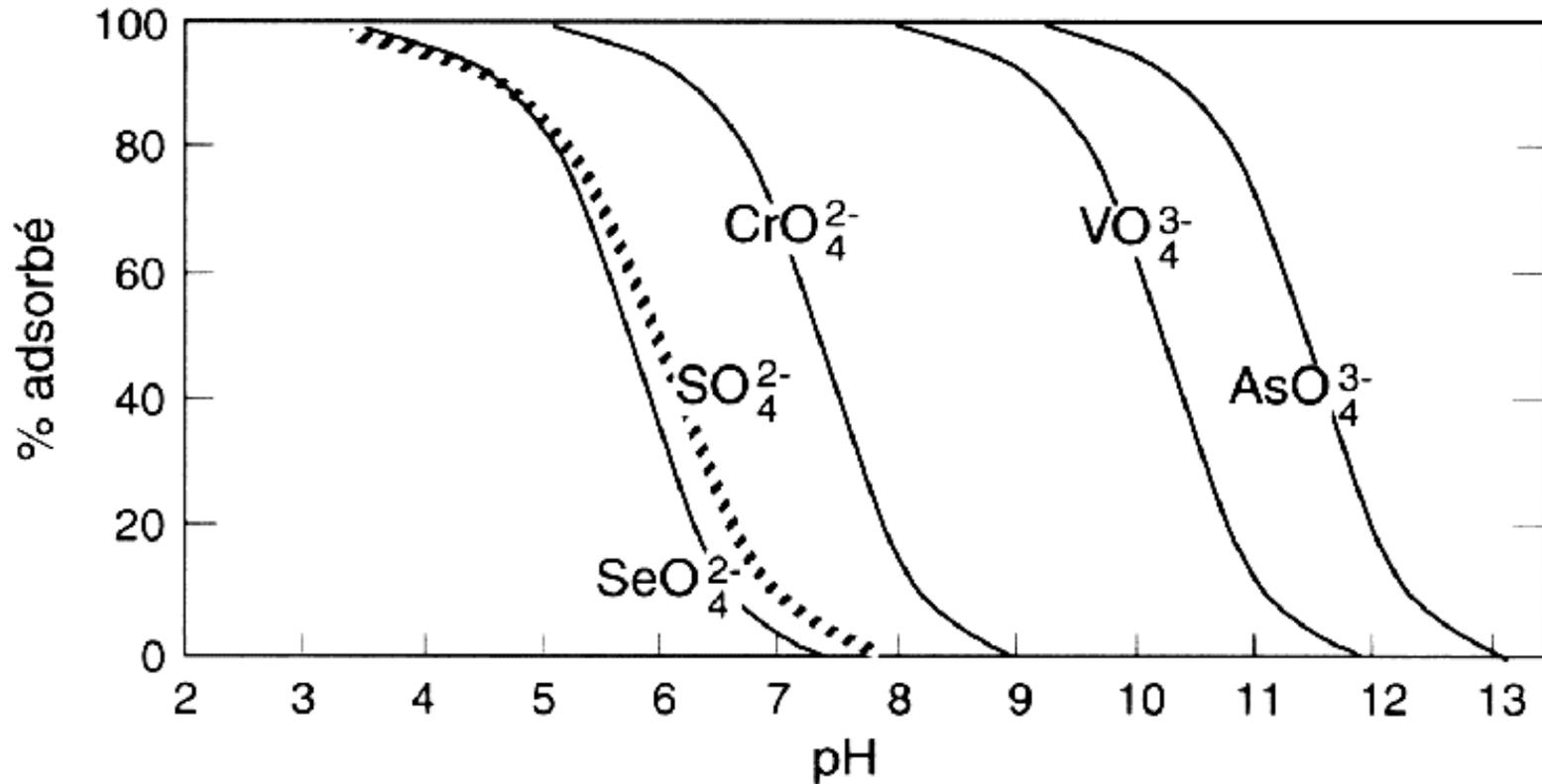
Sorption de cations sur la Ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$



Adsorption faible à bas pH, élevée à haut pH >> concurrence cations - protons

Figure : Adsorption de différents ETM sur un oxyhydroxyde de fer amorphe en fonction du pH ([Fe]_{totale} : 10^{-3} mol.L⁻¹ ; sites de surface : $2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹ ; concentration totale en ETM : $5 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ ; force ionique : 0,1 mol.L⁻¹ NaNO₃ ; Stumm et Morgan, 1996).

Sorption d'anions sur la Ferrihydrite $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$



Adsorption élevée à bas pH, faible à haut pH >> concurrence anions – OH-



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Sorption : complexation-échange d'ion

Affinité relative des ETM dans les sols et les constituants des sols

(d'après Mc Lean et Bledsoe, 1992)

Sol ou constituant du sol	Ordre d'adsorption relatif	Référence
Matériau contenant des oxydes et des silicates. Adsorption par liaisons covalentes		
Goethite	Cu>Pb>Zn>Co>Cd	Forbes <i>et al.</i> , 1976
Oxyde de Fer	Pb>Cu>Zn>Cd	Benjamin et Leckie, 1981
Sols	Zn>Ni>Cd	Tiller <i>et al.</i> , 1984
Sols minéraux	Pb>Cu>Zn>Cd	Elliot <i>et al.</i> , 1986
Sols organiques	Pb>Cu>Cd>Zn	Elliot <i>et al.</i> , 1986
Sol	Pb>Cu>Zn>Ni	Harter, 1983
Matériau à base de phyllosilicates (argiles). Adsorption par échange d'ions		
Kaolinite	Cd>Zn>Ni	Puls et Bohn, 1988
Montmorillonite	Cd=Zn>Ni	Puls et Bohn, 1988



Sorption : adsorption spécifique, non spécifique ?

Cependant, bien que la sorption d'un élément sur une surface solide peut être mesurée il est souvent difficile d'être précis sur les processus et mécanismes particuliers qui sont responsables de la rétention des métaux dans un sol ou sur une phase solide.



INRAE

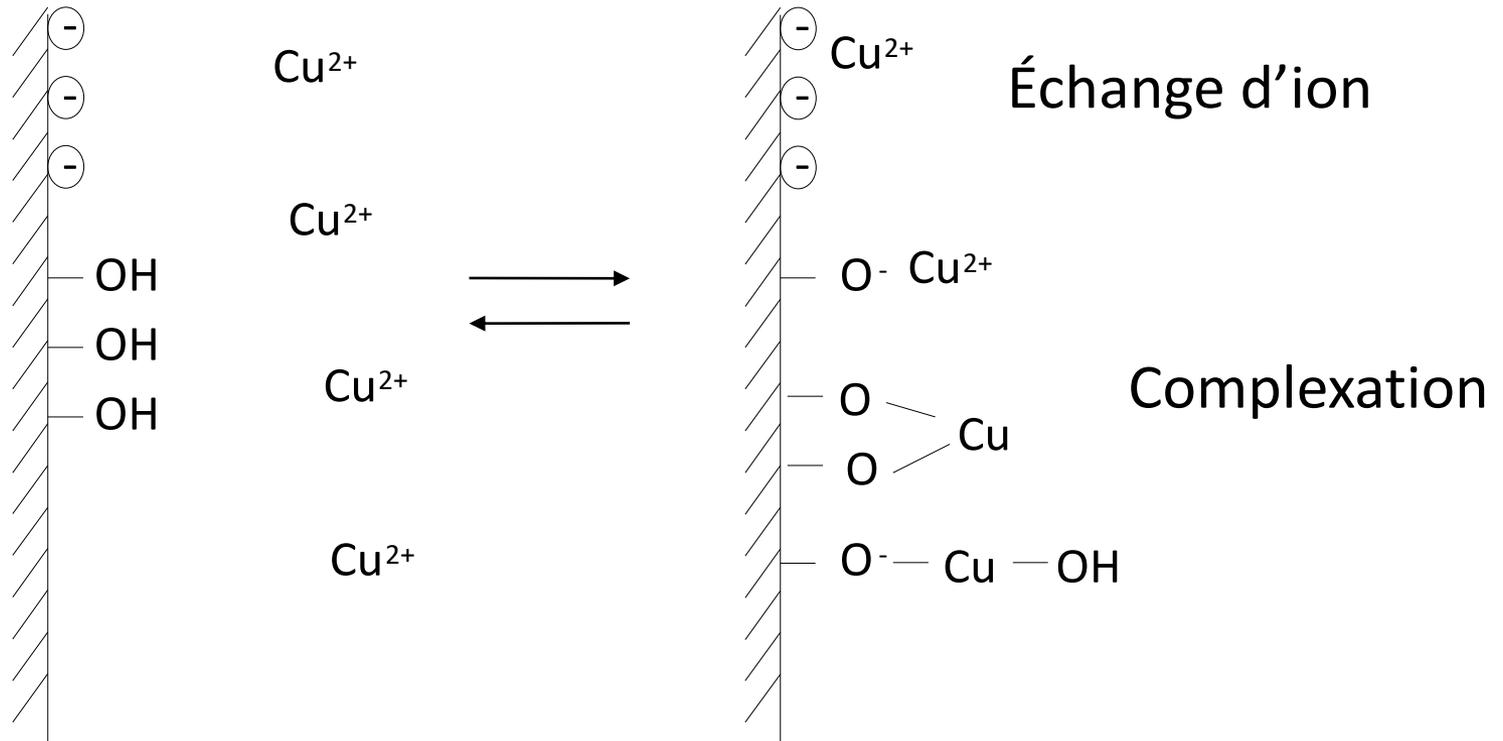
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Les deux types de sorption co-existent

Echange d'ion + Complexation de surface



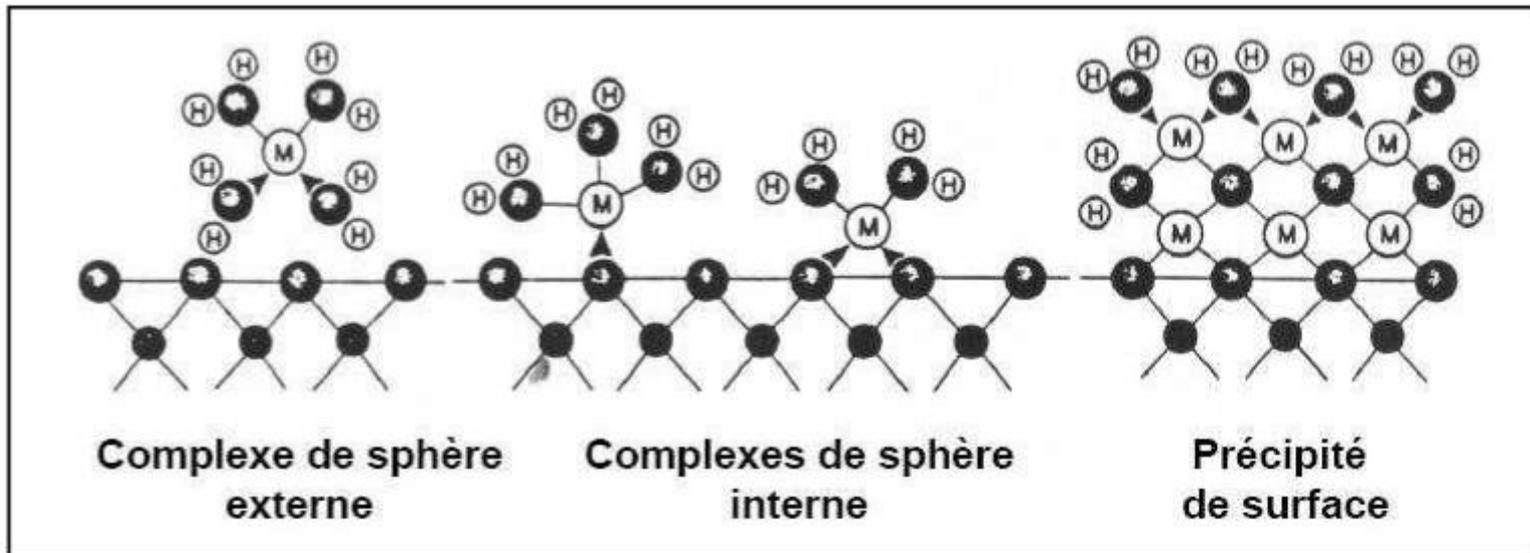


Figure 1.10: Représentation schématique de deux types de complexation de surface : complexe de sphère interne et complexe de sphère externe et de la précipitation de surface. La ligne horizontale présente la frontière entre le minéral et la solution. Les petits cercles noirs dans le minéral représentent les ions métalliques et les cercles plus gros représentent l'oxygène. M représente les cations sorbés et H dénote l'hydrogène dans la molécule d'eau solvatée par le complexe de surface (d'après Krauskopf and Bird, 1995).

Les deux types de sorption co-existent

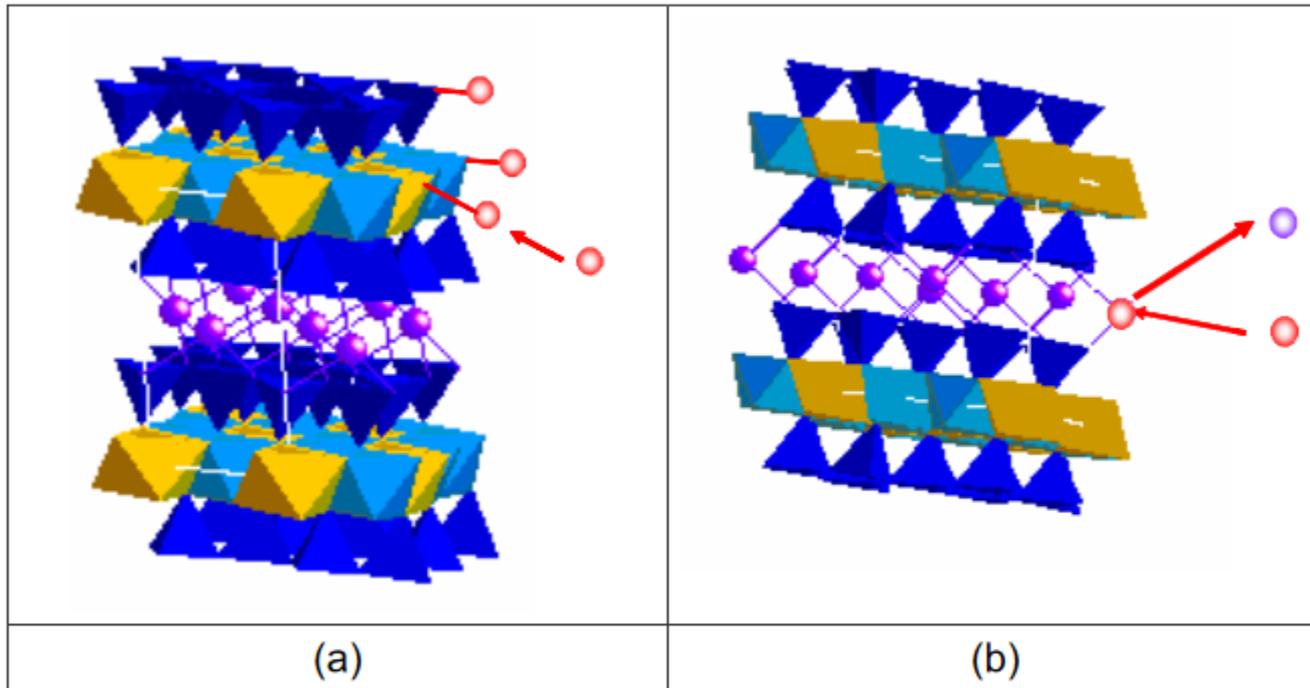


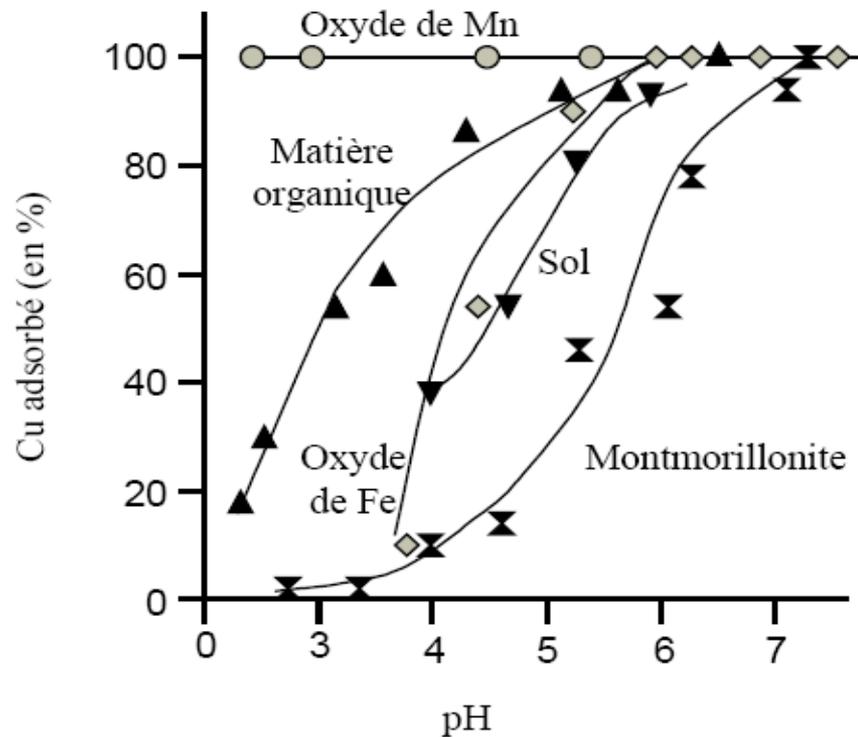
Figure 20 : Processus d'adsorption sur une montmorillonite (smectite)

(a) Formation d'une liaison covalente

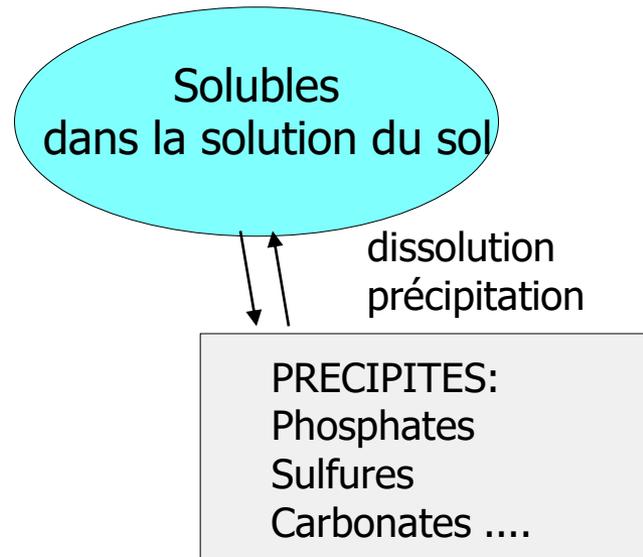
(b) Echange d'ions ETM en solution

Sorption : complexation-échange d'ion

Sorption du Cuivre



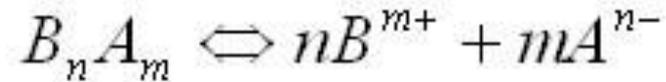
Réactions dissolution - précipitation



Réactions dissolution

Soit un composé $B_n A_m$

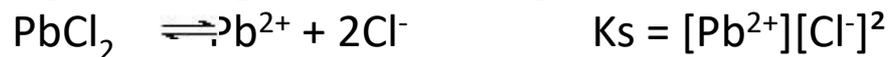
En solution on a :



Le produit de solubilité s'écrit K_s et vaut :

$$K_s = [B^{m+}]^n \times [A^{n-}]^m$$

Exemple de produits de solubilité :



Plus le K_s est bas, moins le composé est soluble.



Réactions précipitation

La précipitation a lieu quand les sites d'adsorption spécifique sont saturés, et lorsque le produit des activités des espèces en solution dépasse même localement le produit de solubilité (K_s).

$$K_s = (A)^x \cdot (B)^y$$

(A) et (B) : activités des espèces dans le liquide
x et y leurs stœchiométries respectives.

K_s n'est pas une constante de réaction.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réactions précipitation

Précipitation homogène lorsque le précipité se forme seul

Précipitation hétérogène lorsqu'il se forme à la surface d'une phase préexistante.

Dans les sols et sédiments : **précipitation hétérogène** prédomine et il est fréquent que des composés se forment à la surface de minéraux en conditions de sous-saturation dans la solution.

Dans le milieu naturel: métaux précipitent principalement sous forme d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates et de sulfures.

Co-précipitation (Sposito 1989) : précipitation simultanée de plusieurs éléments.

↳ se produit lorsque phase minérale précipite et incorpore un élément exogène dans sa structure cristalline, en remplacement d'un atome constitutif du minéral.



INRAE

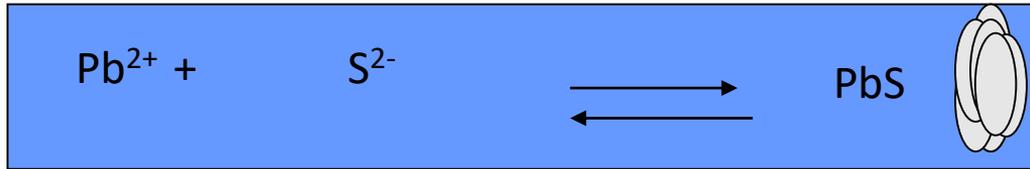
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réactions dissolution - précipitation

Précipitation en solution

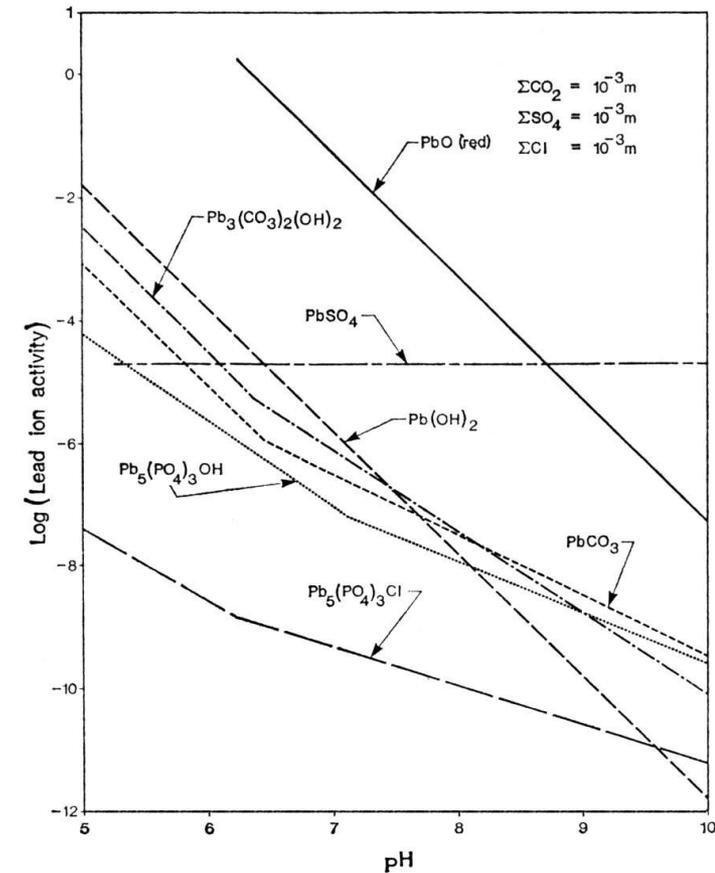


Galène

$$[\text{Pb}]^*[\text{S}] = 10^{-X} = \text{PS} = K_s$$

- Si $[\text{Pb}]^*[\text{S}] < \text{PS} \Rightarrow$ dissolution de PbS
- Si le produit $[\text{Pb}]^*[\text{S}]$ est atteint, la solution est saturée et l'addition de composé ionique se traduit par un précipité.
- Si $[\text{Pb}]^*[\text{S}] > \text{PS} \Rightarrow$ Précipitation de PbS

Une addition supp. du composé, ne modifie pas sa conc. en ions mais augmente la quantité précipitée.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réactions dissolution - précipitation

4 ligands réactifs 'préponderants' souvent rencontrés dans les sols – naturels et pollués:

Hydroxides (OH⁻) Carbonates (CO₃⁻²) Phosphates (PO₄⁻³) et Sulfures (S⁻²) ou (S⁻¹)

Précipitation de forme hydroxyde : très commun dans les sols:



Cas dans les sols chaulés : apport de Ca(OH)₂
↳ Cd(OH)₂



Réactions diffusion

Réaction lentes Diffusion intra-particulaire

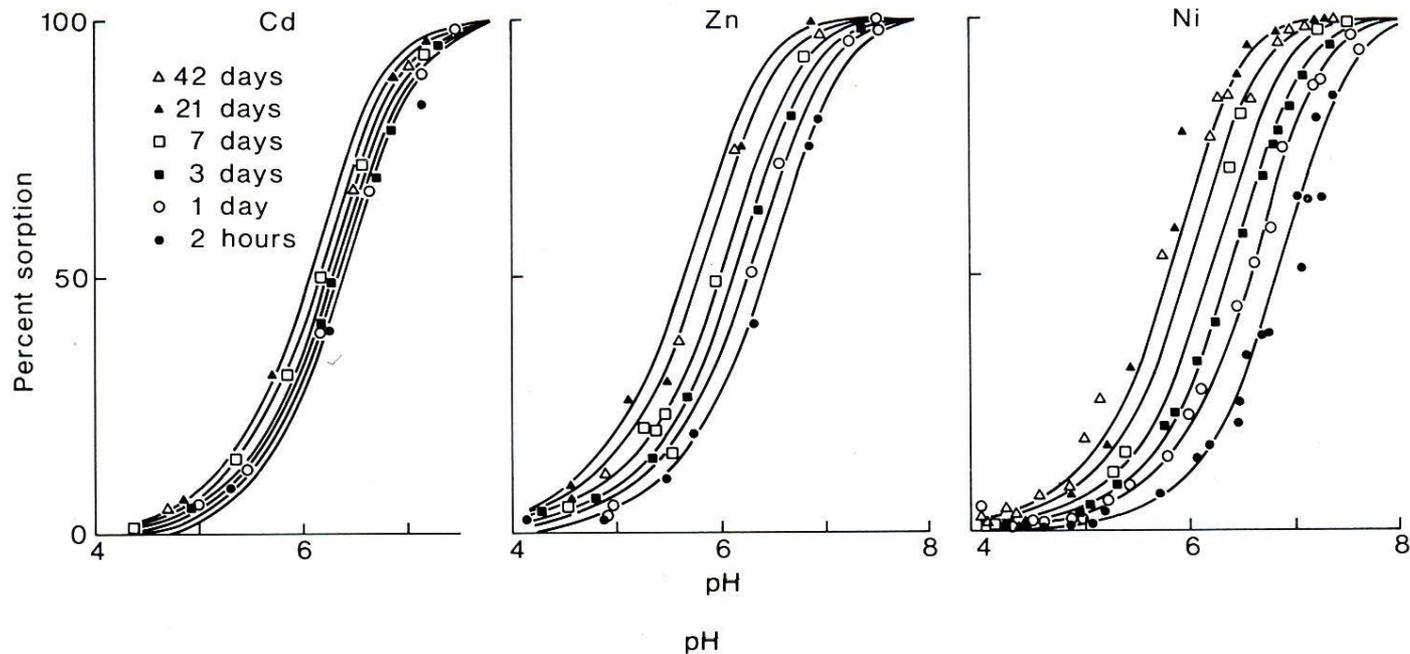
- Une réaction lente de sorption suit souvent une 1^{ère} phase réactionnelle rapide.
- Son importance dépend de l'élément étudié et de la nature du matériau.
- Deux interprétations ont été avancées:
 - ❖ la formation lente d'une 2^{ème} liaison chimique dans le complexe de surface,
 - ❖ la diffusion intra-particulaire.



Réactions diffusion

Effet de la durée et du pH sur la sorption de Cd, Zn et Ni par une goethite

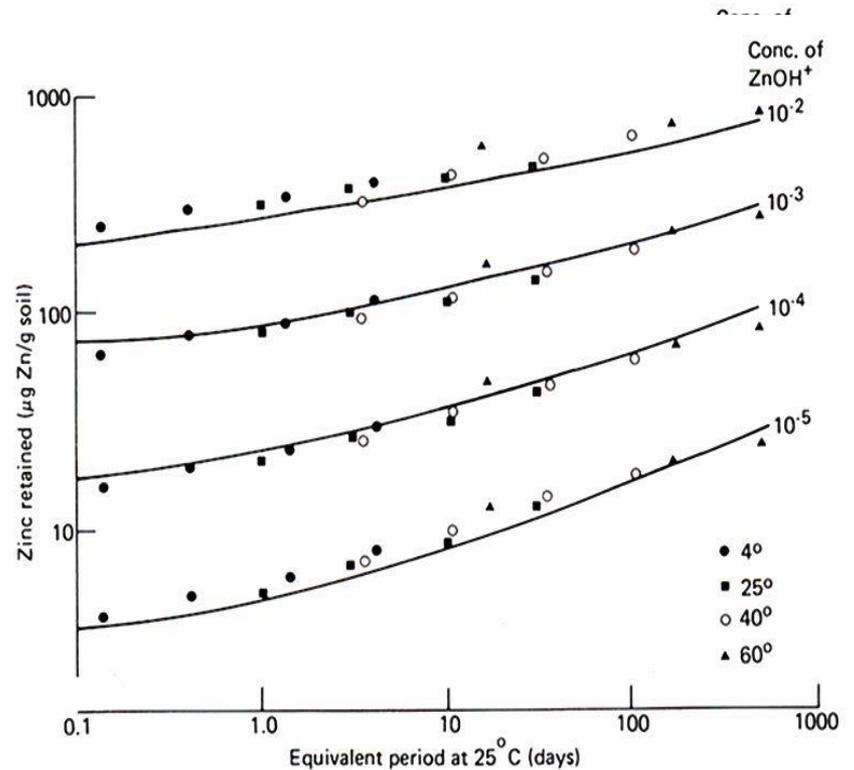
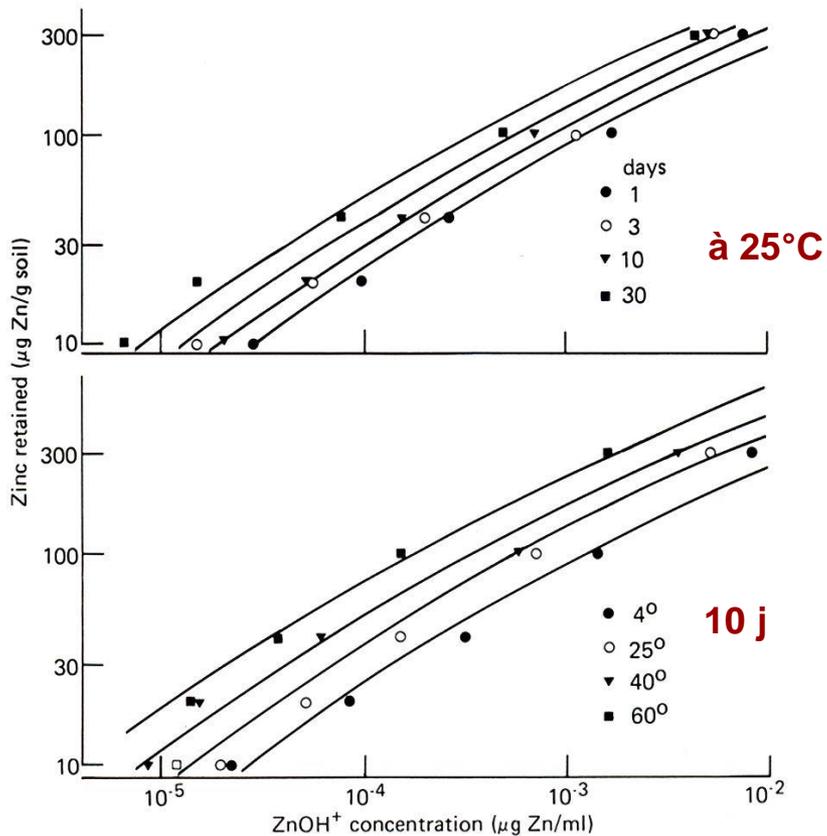
(Barrow, 1987)



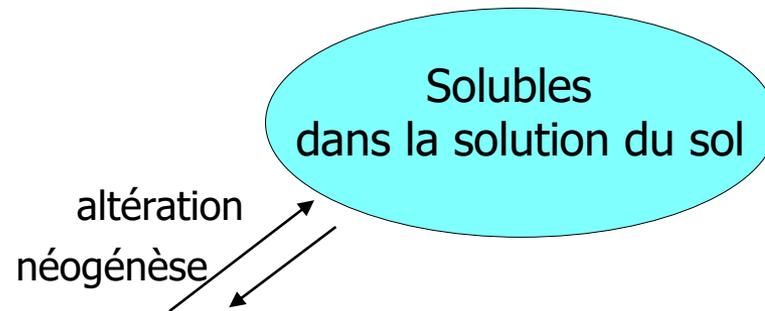
Réactions diffusion

Effet de la durée et de la température d'incubation

sur la sorption de Zn par un sol (Barrow, 1987)



Réactions altération-néogénèse



INCLUS DANS DES MINÉRAUX I / II:

Phyllosilicates

Magnetites

Olivines ...

Réactions altération-néoformation en présence ETM

Cas d'un apport de phosphate (apatite)

→ + Pb

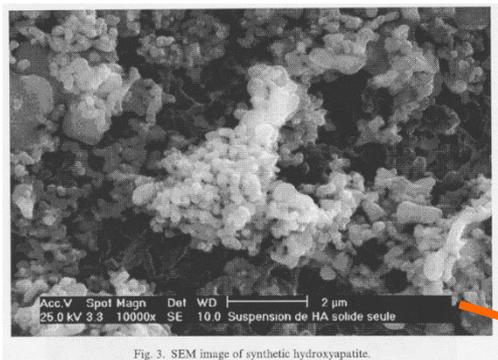


Fig. 3. SEM image of synthetic hydroxyapatite.

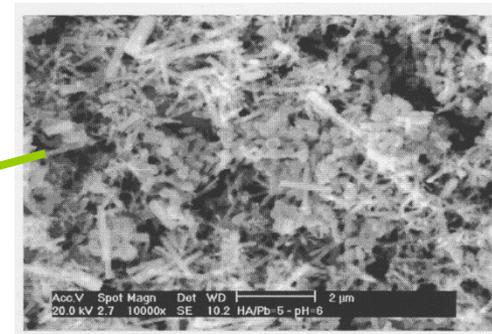
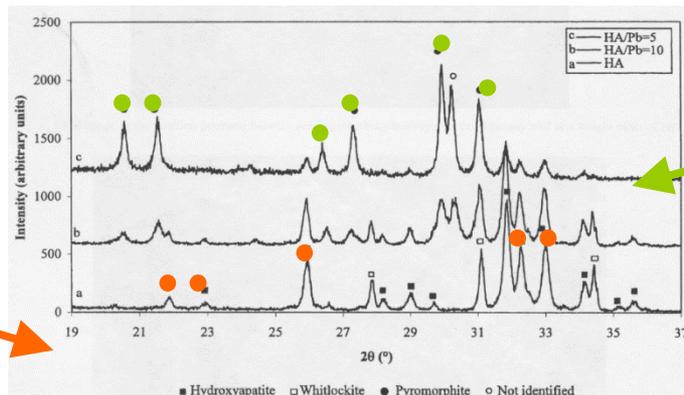
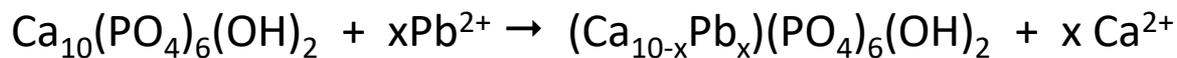


Fig. 4. SEM image of the reaction products between solid synthetic hydroxyapatite and aqueous lead at a weight ratio of 5/1.

Pyromorphite

Hydroxyapatite

Mécanismes :



Dissolution de l'hydroxyapatite

Précipitation de la pyromorphite

Diffusion du Pb et substitution isomorphique avec Ca



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réactions altération-néogénèse

Au cours de l'altération d'un minéral :

Substitution dans le réseau cristallin :

Un atome peut se substituer à un autre dans le réseau cristallin
= sa charge, son électronégativité et sa taille (rayon ionique) doivent alors être similaires.

Inclusion (piégeage mécanique) : Il s'agit d'impuretés piégées mécaniquement dans des pores non débouchant lors de la croissance des minéraux.

Ex : Sobanska et al. (1999) ont trouvées des particules de Pb pur ($< 5\mu\text{m}$) piégées dans les sols soumis aux poussières d'une fonderie pyrométallurgique de Pb.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Réactions physico-chimiques dans La solution du sol



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Importance spéciation des ETM dans solution du sol

- Importance au niveau des réactions solution/phase solide du sol.
 - Importance au niveau du prélèvement des ETM par organismes vivants :
 - ↳ Généralement forme libre absorbée (Zn^{2+} , Cd^{2+} ...)
- Modèle de l'ion libre

Mais élément libre est en présence de ligands organiques ou minéraux dans la solution du sol

- Importance au niveau toxicité



INRAE

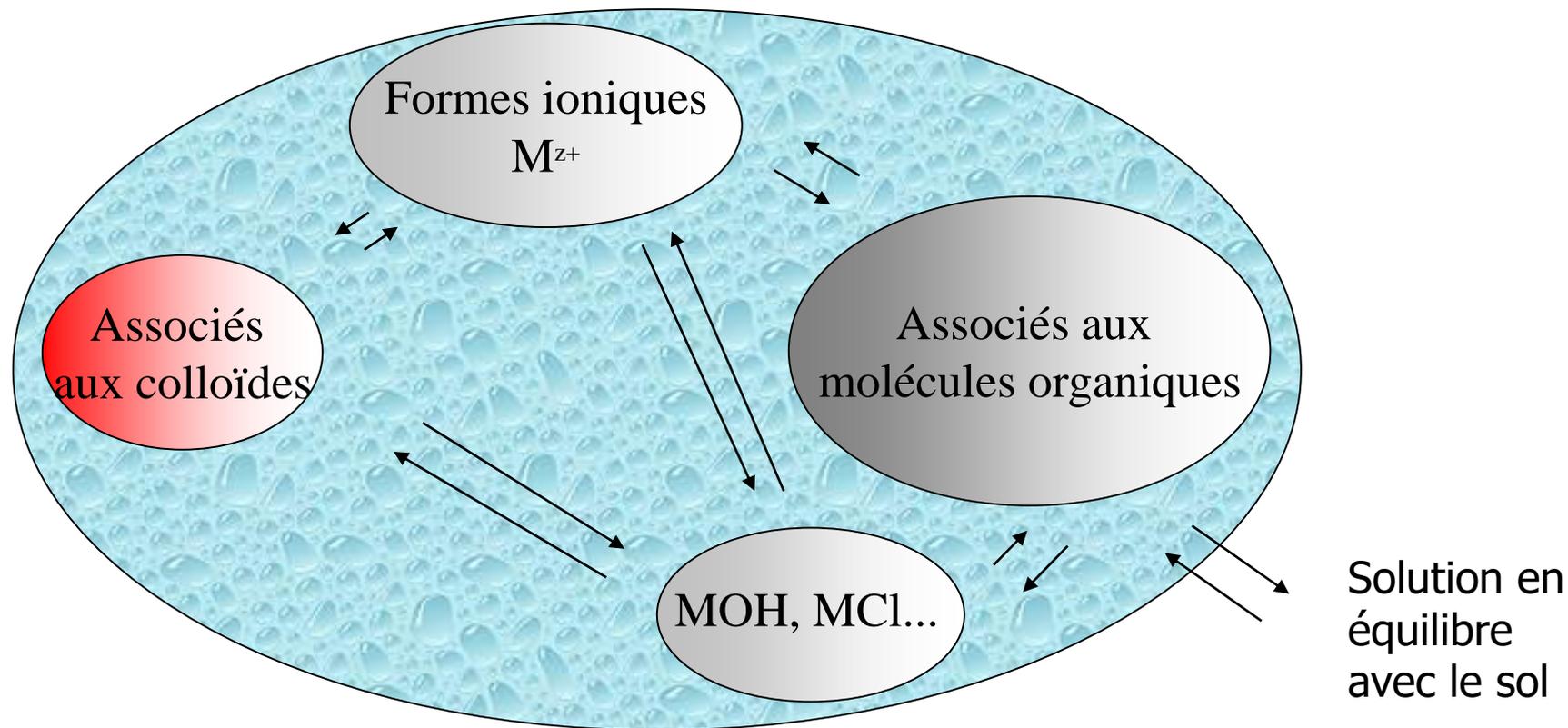
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Spéciation en solution

Spéciation dans la solution du sol



Complexation en solution

- Associés aux colloïdes : L'adsorption des ions métalliques dépend de la densité de charges négatives à la surface des colloïdes du sol.

Pour maintenir l'électronégativité, les charges négatives sont équilibrées par une quantité égale de cations.

- Une majorité d'éléments (exceptions: K, Na, etc.) forment des complexes en solution avec des complexants ou ligands (L)

- Nature des ligands:



Ligands principaux des milieux naturels

- Ligands Organiques dissous:

Carboxylique R-COOH carboxyl, Phénolique Ar-OH Phenol, R-POH Phosphate, R-NH₂

Amine, R-SH sulfhydryl

R symbolise l'attachement à une chaîne carbonée

Acide fulvique, Acide humique

Phytosidérophore, Acides organiques etc ...

Ces ligands peuvent augmenter la fraction soluble (& mobile) des ETM si contrôlés par leur solubilité.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Ligands principaux des milieux naturels

- Ligands Inorganiques dissous:

CO_3^{-2} Carbonate, S^{-2} sulfure, PO_4^{-3} phosphate, OH^- Eau (ion hydroxyle)

Limité en concentration dissoute, car précipitant les métaux sous forme solide:

$\text{CdCO}_{3(\text{aq})}$ (Octavite), $\text{Zn(OH)}_{2(\text{aq})}$ (zincite), $\text{FeS}_{2(\text{aq})}$ (Pyrite), $\text{Fe(OH)}_{3(\text{aq})}$ (Ferrihydrite, + après déshydratation hématite, goethite, etc...) , $\text{Al(OH)}_{3(\text{aq})}$ (Gibbsite)

OH^- , Cl^- , H_2PO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , etc.

ex. CaCl^+ , $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$, ZnCl_4^{2-} , CuCl^+ , CuCl^{3-} , CuSO_4 , etc.

Ligands inorganiques restant solubles et affectant la spéciation des ETM:



Exemple : cas du cadmium

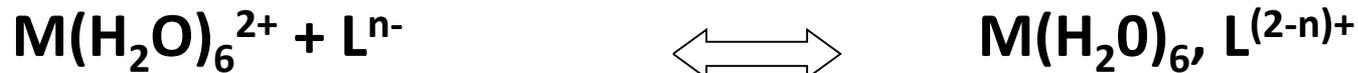
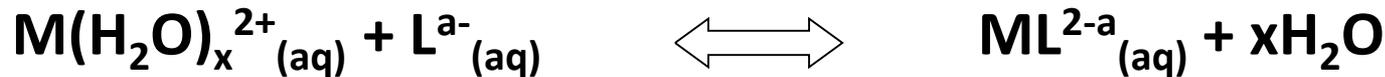
Le cadmium dans la solution du sol se trouve sous diverses formes chimiques :

- Métal libre Cd^{2+} ,
- Complexes inorganiques (CdCl^+ , CdCl_2 , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdSO_4) = complexe de sphère externe (complexes solubles)
- Organiques (Cd-MOD) (complexes stables)



Complexation en solution : Métal - ligand

La formation des complexes Métal-Ligand (organique) en phase aqueuse peut être représentée par les réactions suivantes (Morel et Hering, 1993) :



Spéciation en solution

Importance de la spéciation sur la toxicité : exemple de l'arsenic

FORMES CHIMIQUES	Dose Létale 50 Rat (mg/kg)	
Arsénite (As(III))	14	} Toxiques
Arséniate (As(V))	20	
Arsine (AsH ₃)	3	
Acide monométhylarsonique (MMA)	700 - 1800	} Peu toxiques
Acide diméthylarsinique (DMA)	700 - 2600	
Arsénocholine	> 10000	} Non toxiques
Arsénobétaïne	> 10000	

Evaluation du risque  Mesure de [As_{total}] très insuffisante

Spéciation en solution

Complexation entre un métal M et un ligand L:



Ecriture simplifiée:



Il peut y avoir coordination multiple de ligands:



Chacun des constituants à ces propres réactions acide-base:



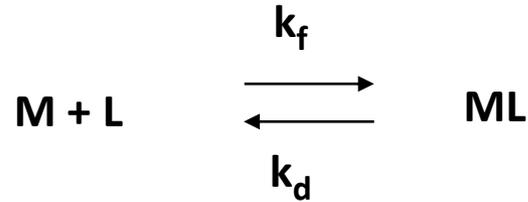
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Complexation en solution



Constante thermodynamique $K = \frac{(\text{ML})}{(\text{M})(\text{L})}$

[ML] : concentration du complexe.

[M] : concentration en métal libre.

[L] : concentration en ligand non complexé.

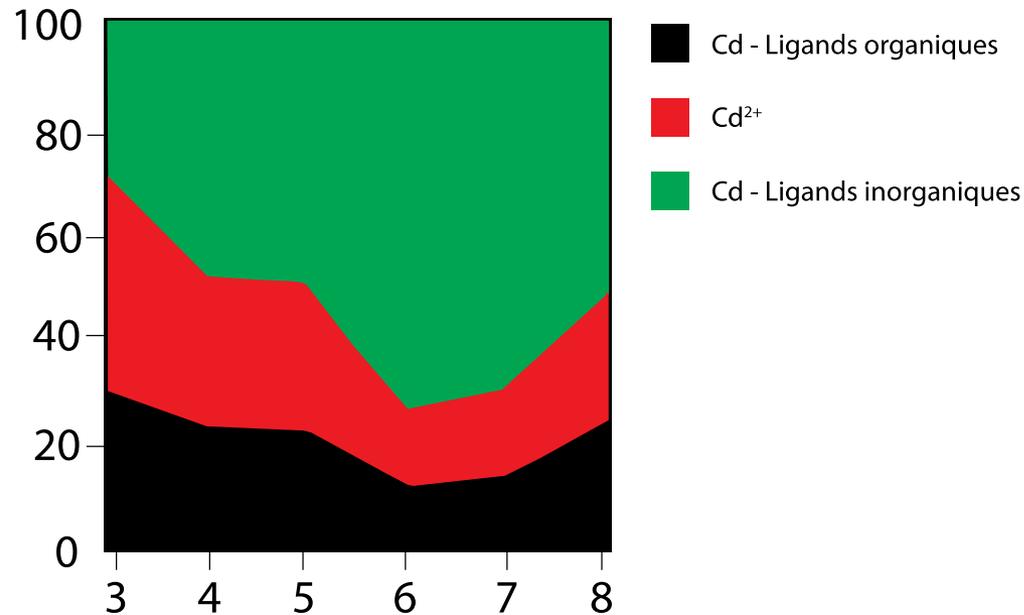
Conséquences:

- A côté de l'ion libre (ex.: $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$, Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc.), de très nombreuses autres espèces coexistent.
- Augmentation de la concentration totale de l'élément en solution



Exemple : cas du Cadmium

Répartition entre les différentes formes du Cd en solution mesurées dans 64 solutions de sols moyennées par le pH de la solution de sol (Sauvé et al., 2000b).



Paramètres influençant ces réactions (fractions solides et solution du sol)



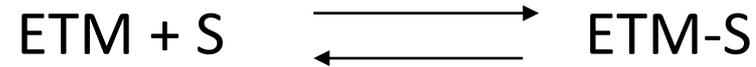
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Facteurs contrôlant les réactions solide-solution



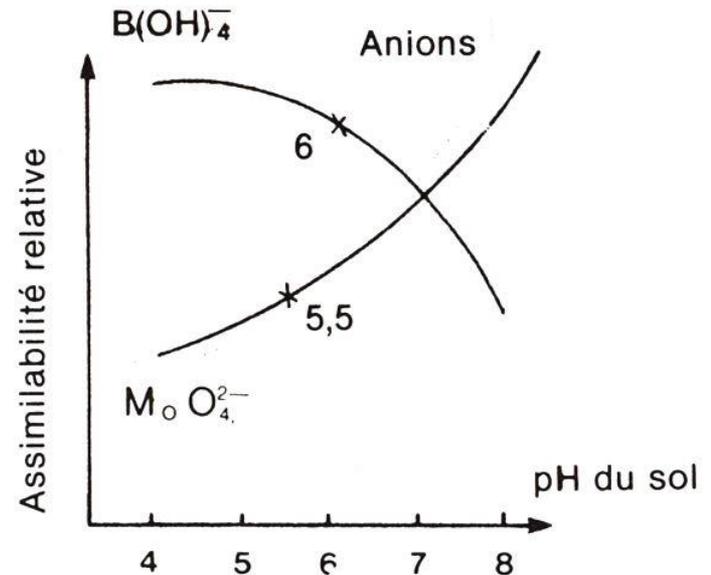
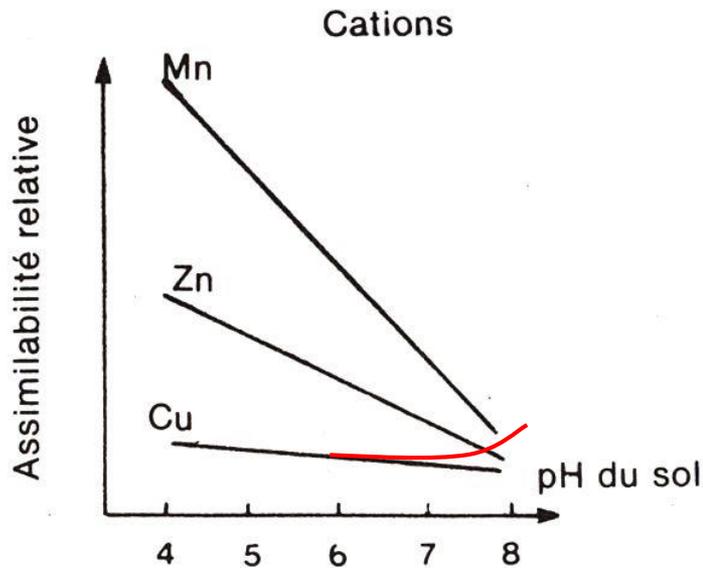
- pH
- Nature et accessibilité des surfaces
- la CEC (quantité de charge de surface)
- La force ionique de la solution
- le potentiel rédox
- la nature de l'élément trace



Paramètres influençant ces réactions

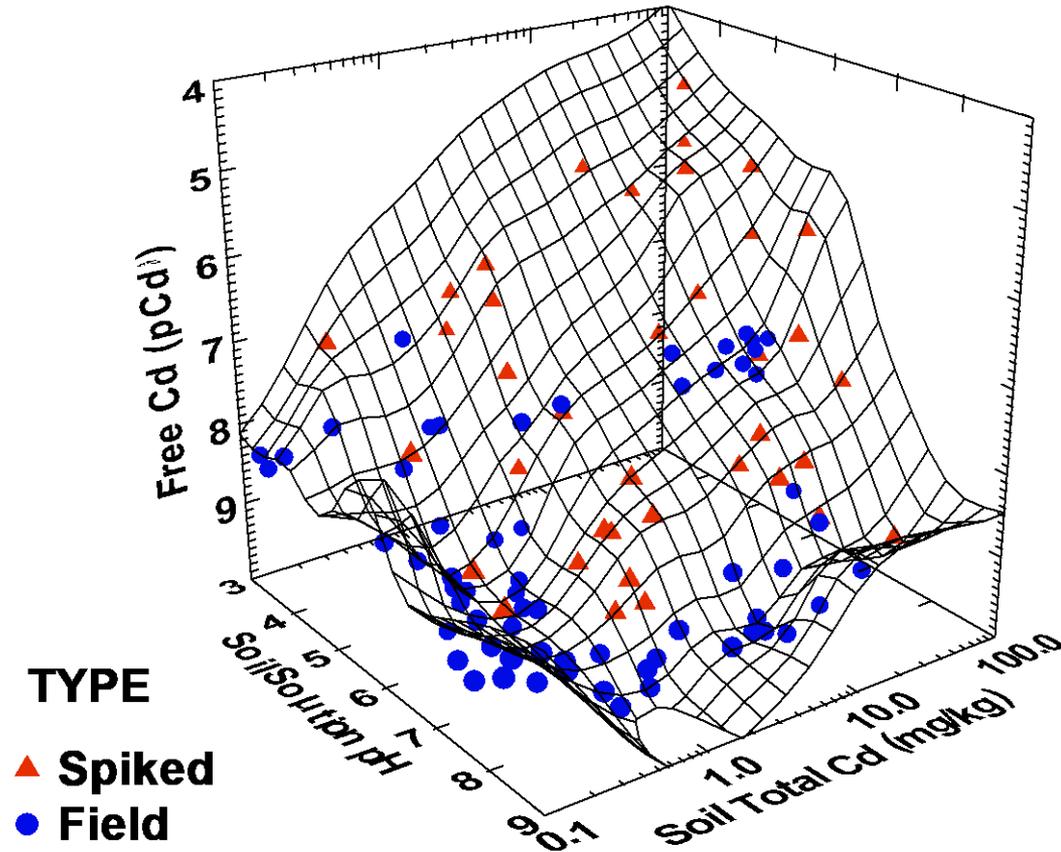
Résumé schématique de l'influence du pH du sol sur la biodisponibilité des éléments

(Loué A., 1986)



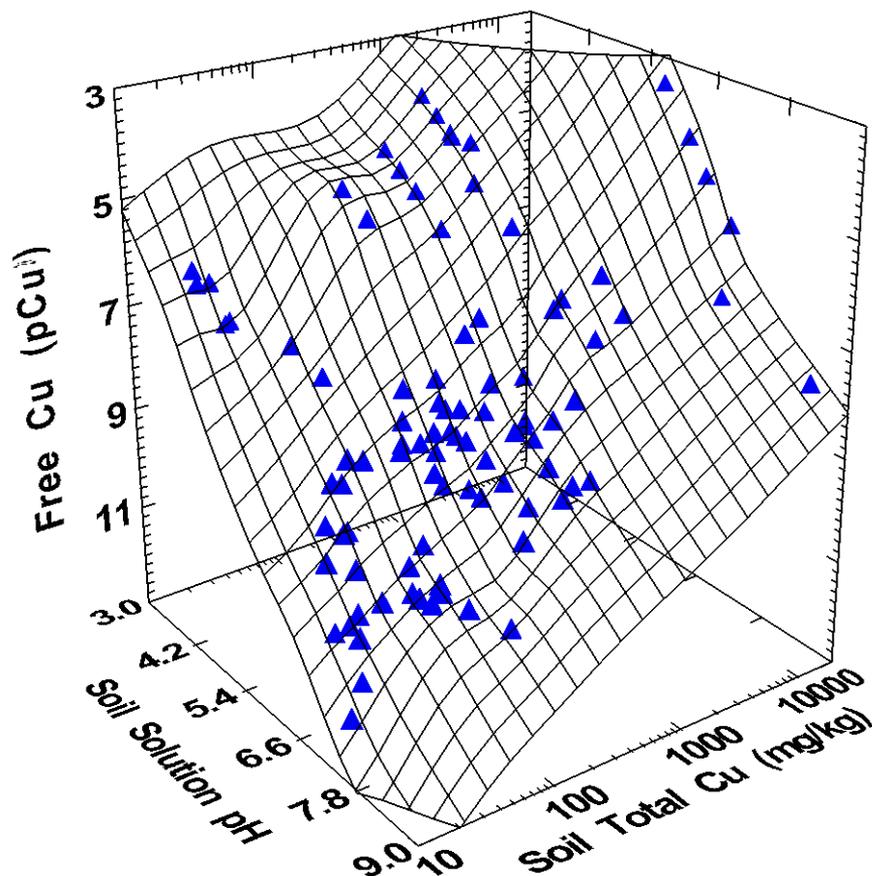
Facteurs contrôlant les réaction solide-solution

Cadmium libre Cd²⁺



Facteurs contrôlant les réaction solide-solution

Cuivre libre Cu²⁺



INRAE

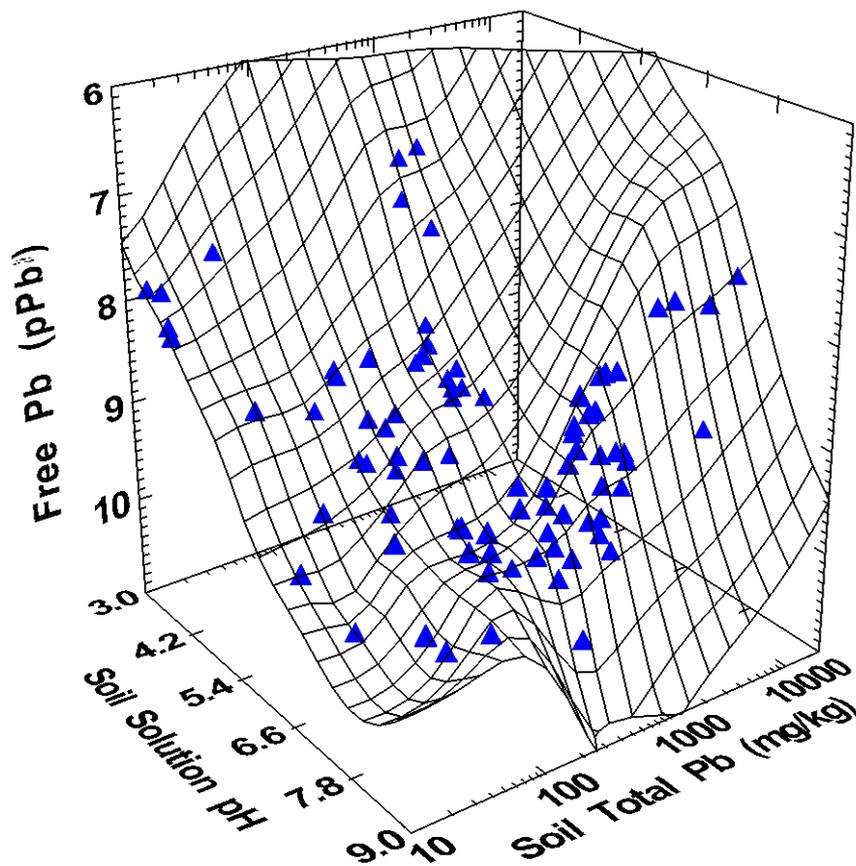
Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Facteurs contrôlant les réaction solide-solution

Plomb libre Pb 2+



Réactions d'oxydo-réduction

Importance des réactions d'oxydo-réduction

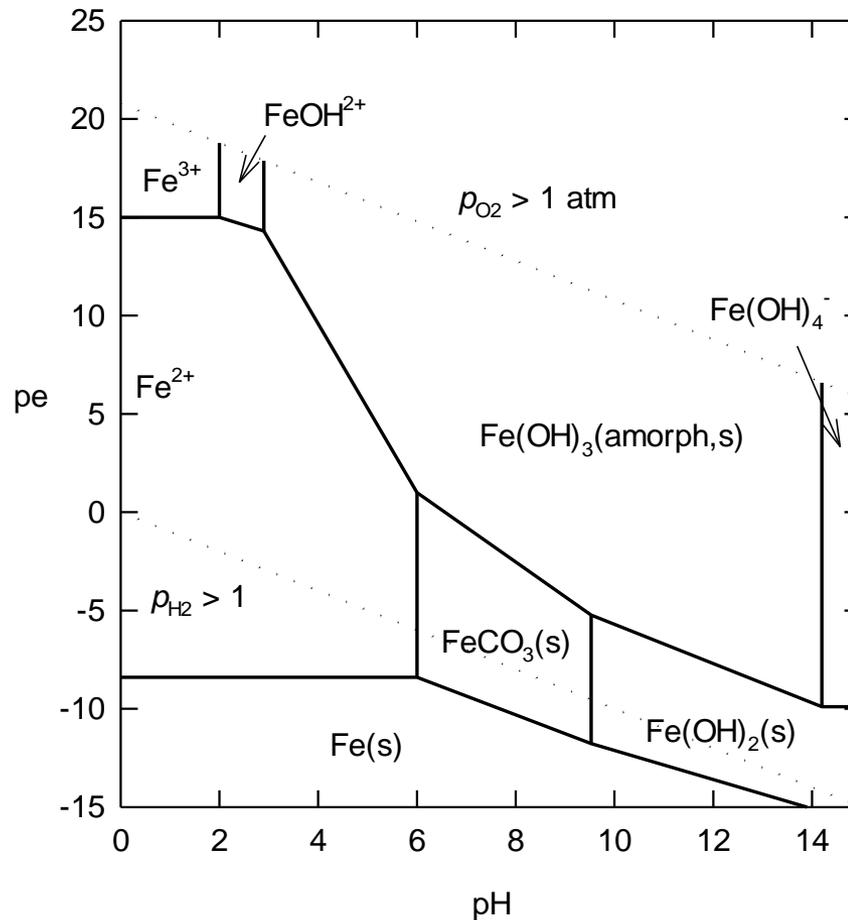
Ex.: biodisponibilité du Fe et du Mn

- Les teneurs en Fe (1-10 %) et Mn (20-3000 mg/kg) des sols sont très élevées ⇒ **Les carences sont toujours induites par un ou plusieurs facteurs du milieu, dont pH et potentiel rédox.**
- $(\text{Fe}^{2+}) > (\text{Fe}^{3+})$ sauf en conditions trop oxydantes
- **Les carences apparaissent généralement en sols calcaires, ou après chaulage, en conditions oxydantes.** Au niveau du passage des roues (tassement du sol), on note souvent une disparition des symptômes de carence en Mn.



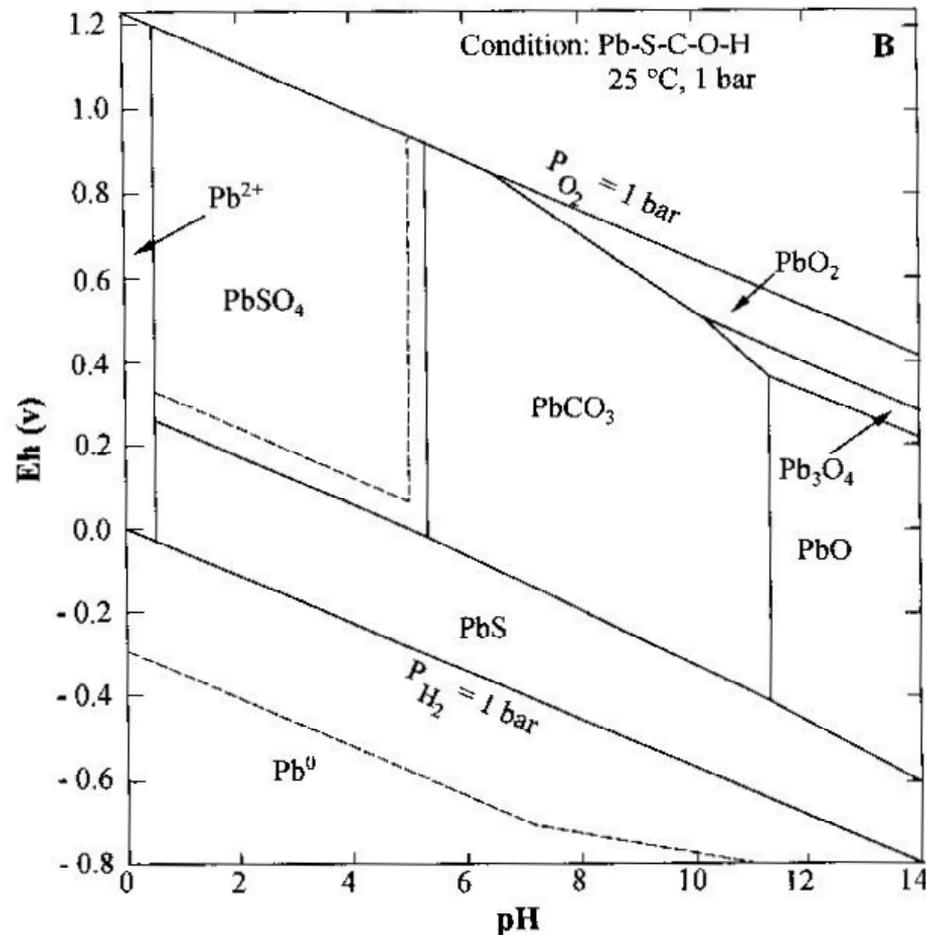
Facteurs contrôlant les réactions solide-solution

Précipitation : rôle du pH et des conditions rédox



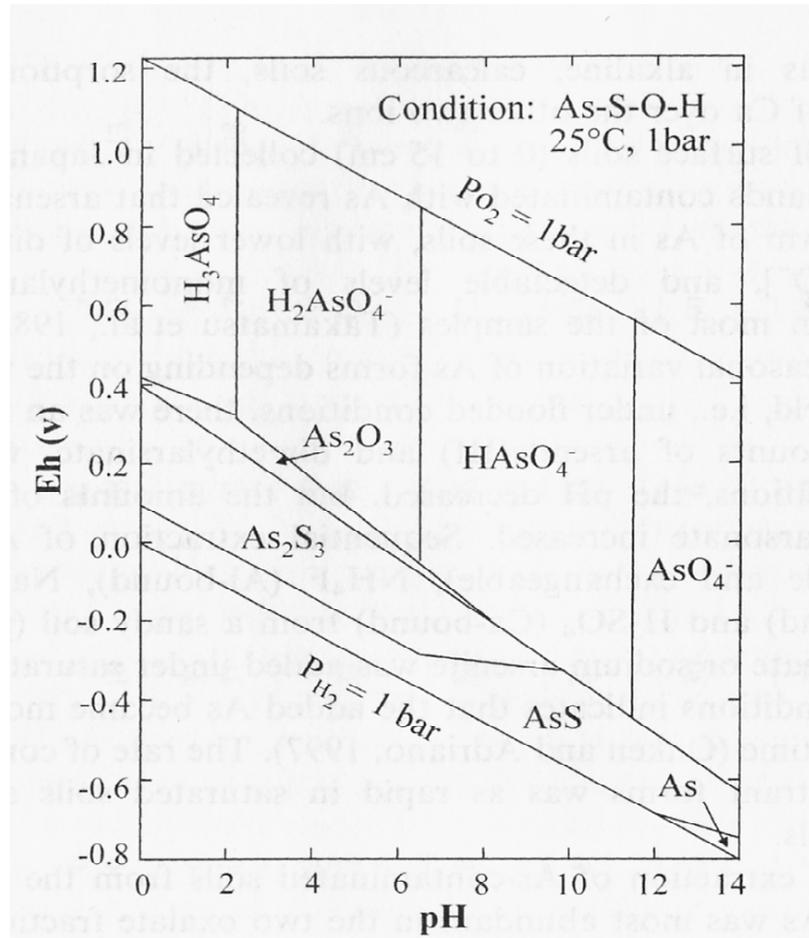
Facteurs contrôlant les réactions solide-solution

Rôle du pH et des conditions rédox : Pb



Facteurs contrôlant les réactions solide-solution

Rôle du pH et des conditions rédox : As



Facteurs contrôlant la spéciation en solution

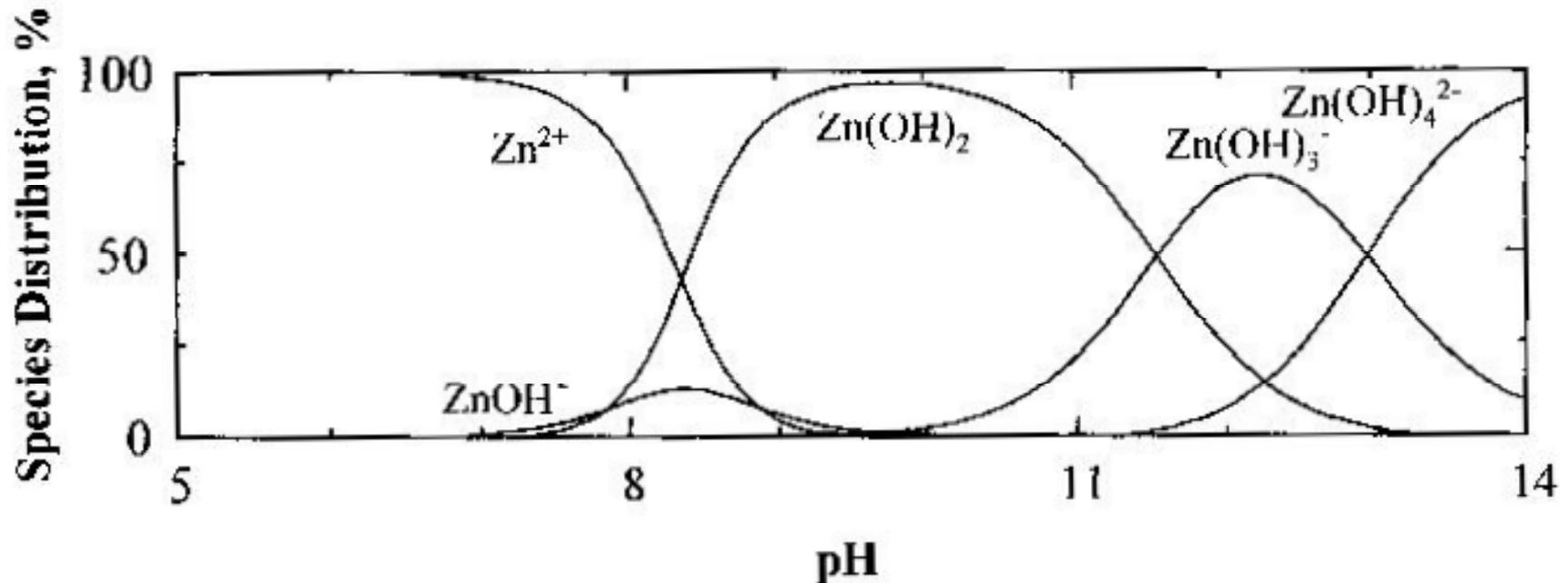
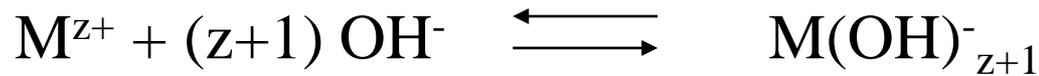
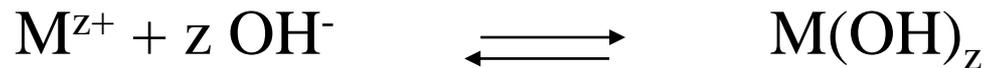
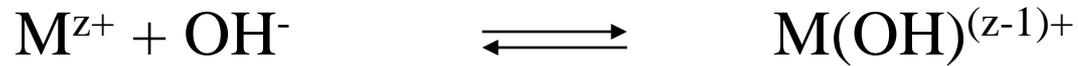


- pH
- Nature et quantité des ligands en solution
- le potentiel rédox
- La force ionique
- la nature de l'élément trace



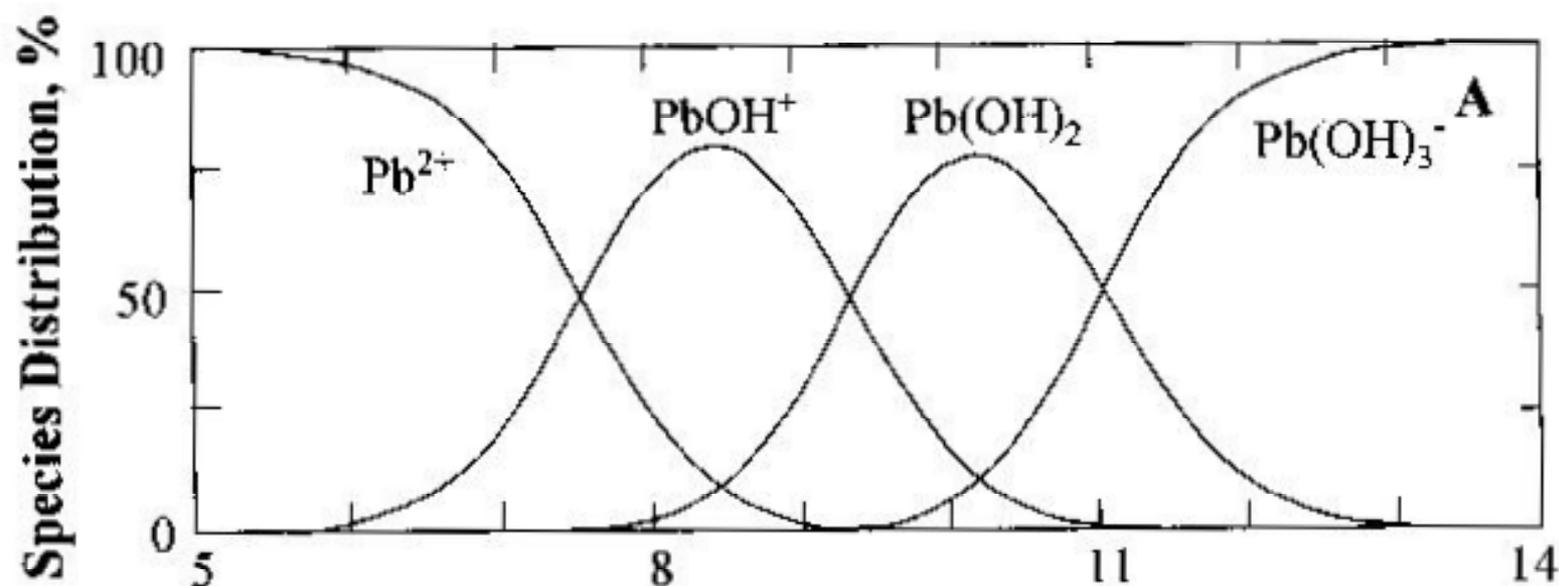
Facteurs contrôlant la spéciation en solution

Hydrolyse de l'eau



Facteurs contrôlant la spéciation en solution

Hydrolyse des cations : ex Pb



Facteurs contrôlant la spéciation en solution

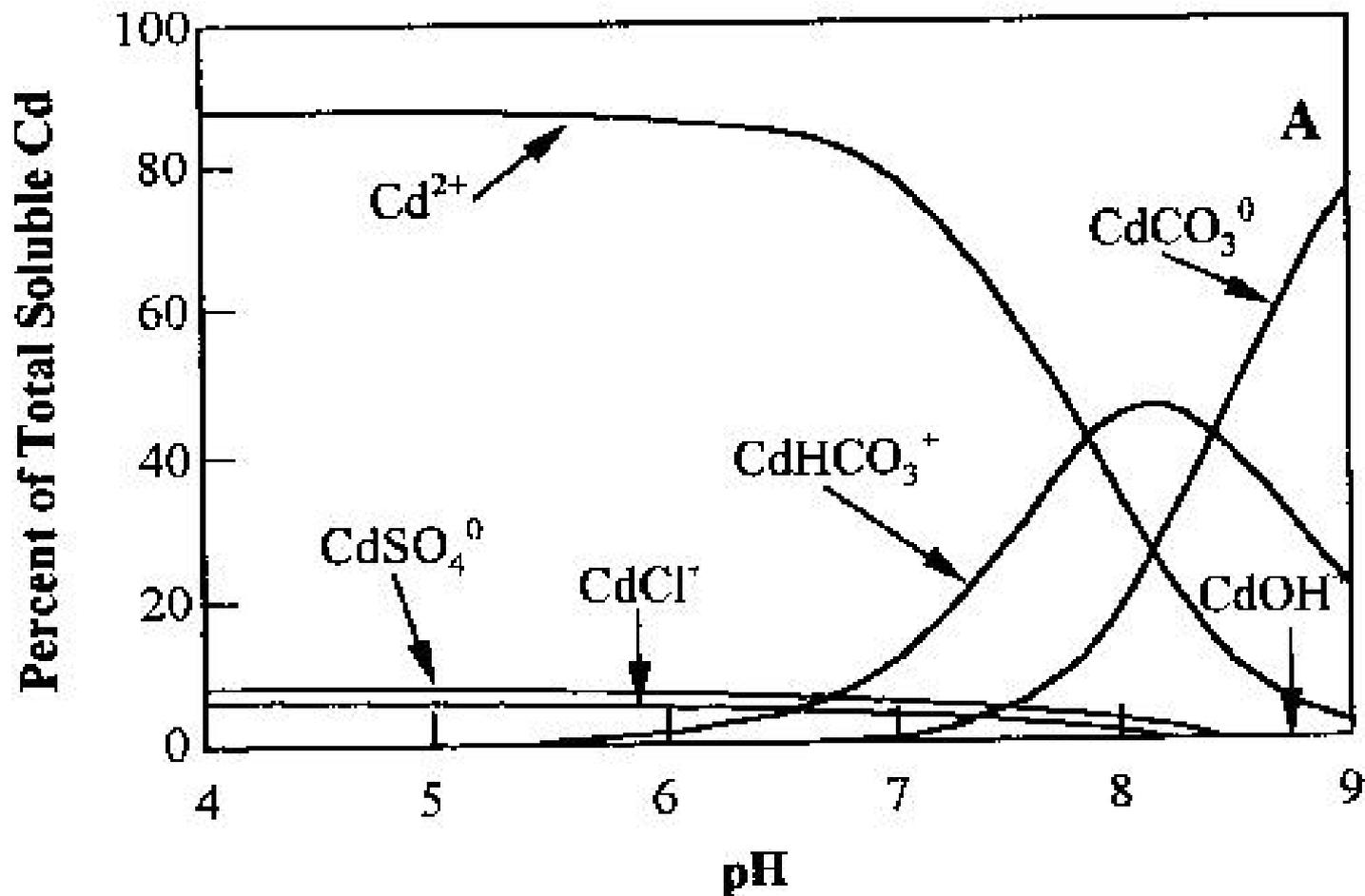
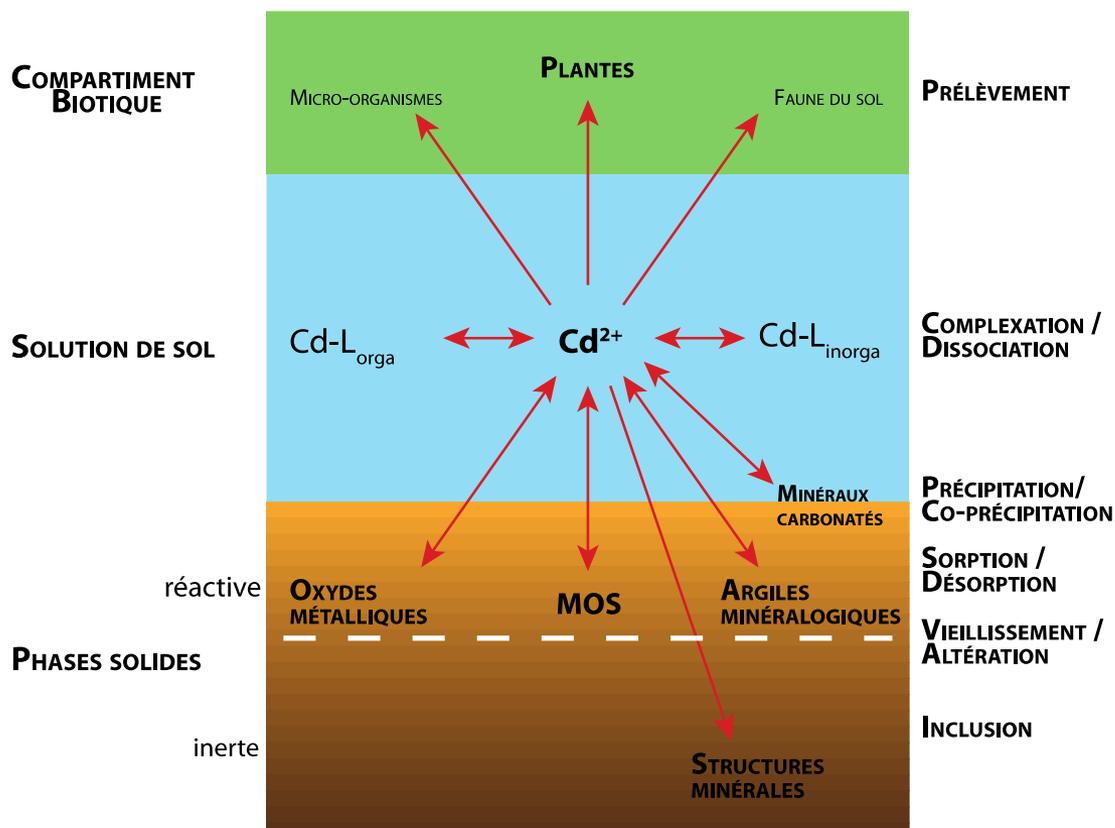


Schéma récapitulatif

Principaux compartiments du sol et processus physico-chimique et biologiques impliqués dans le devenir du Cd dans les sols



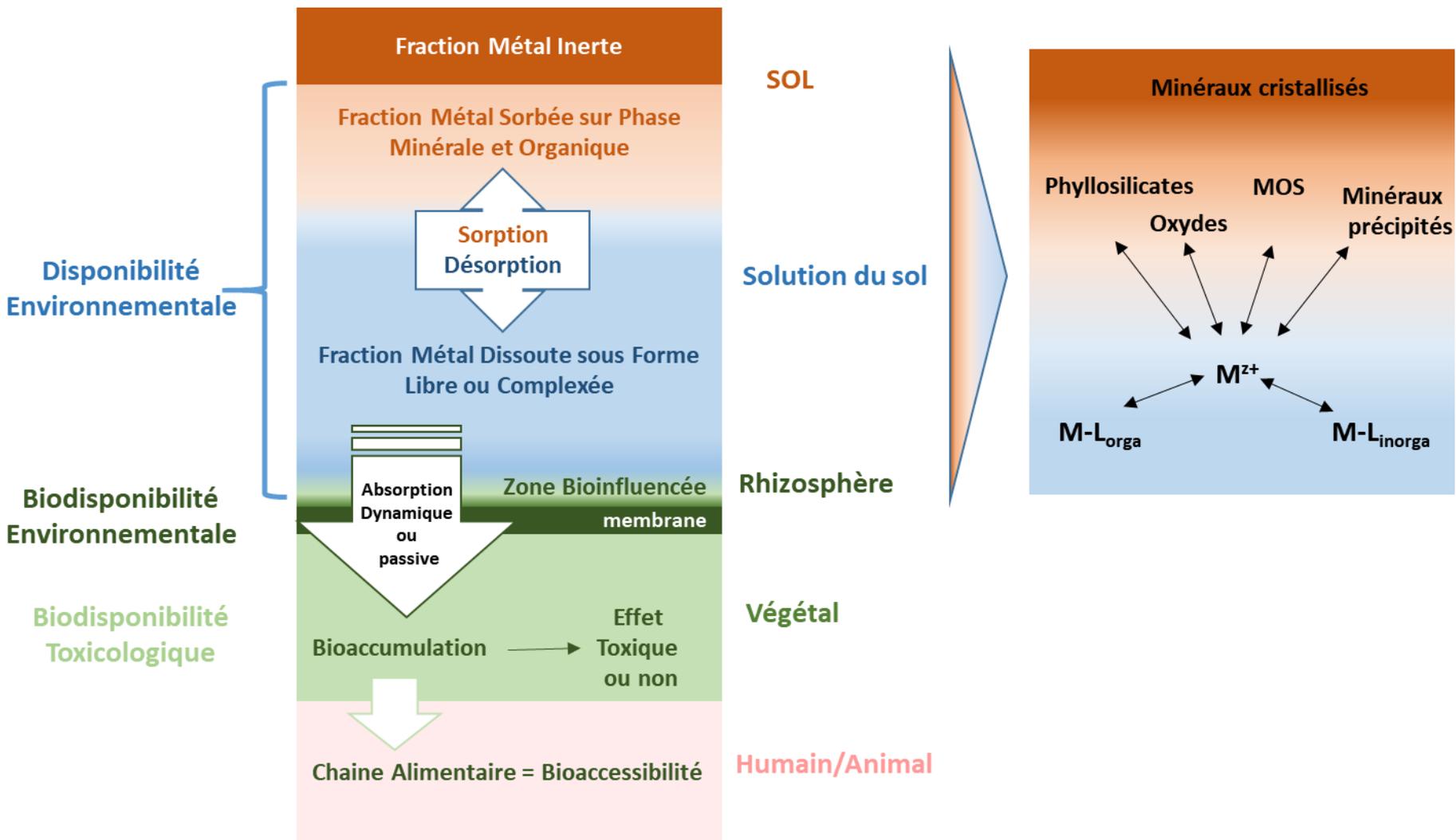


Figure 1. Biodisponibilité des ETM (Métal) pour les végétaux définit par 3 compartiments (disponibilité environnementale, biodisponibilité environnementale et biodisponibilité toxicologique) et transfert des ETM vers la chaîne alimentaire (D'après Lanno et al. 2004; ISO 17402, 2008). Le graphique de droite est un focus du compartiment « disponibilité environnementale » et des interactions entre un métal (M^{z+}) d'une part dans la solution du sol avec des ligands organiques ou inorganiques, et d'autre part avec les phases minérales (phyllosilicates, oxydes, minéraux précipités) et les matières organiques du sol (MOS).

Quantification de la sorption



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Pourquoi étudier les échanges des ETM entre le sol et la solution du sol?



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Pourquoi étudier les échanges entre sol et solution du sol pour les ETM ?

- Importance de connaître la dynamique des échanges sol-solution des ETM dans le sol pour :
- Prévoir le devenir de ces éléments dans le sol
- Prévoir leur accumulation dans les organismes vivants, notamment végétaux, micro-organismes
- ...
- Prévoir leur transfert verticaux vers les nappes,
- Prévoir la toxicité
- Prévoir les transferts de ces éléments dans les différents compartiment de l'env
- ↳ Problème de pollution de l'environnement
- ↳ Problème de sécurité sanitaire des produits alimentaires
- ↳ Réglementation
- ↳ ...



Quantification de la sorption

Avant tout, ce poser la question de ce que l'on veut déterminer, mesurer, prédire
et pour quel objectif

Les paramètres les plus importants qui contrôlent l'adsorption des métaux et leur distribution entre le sol et l'eau sont

- le type de sol,
- la spéciation des métaux,
- la concentration des métaux,
- le pH du sol,
- le rapport masse solide/masse de la solution
- et le temps de contact



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Mesures opérationnelle pour mesurer échange sol-solution:

- **Isotherme d'adsorption**

- Estimation d'une fraction adsorbé / désorbé
- Estimation pouvoir tampon

- **Extractions**

- Concentration de la forme soluble, fraction labile, fraction complexée.
- Mesure d'un pool « disponible » ou « labile »
- Pas d'infos sur la dynamique

- **Cinétique d'échange isotopique**

- Estimation de la quantité mobile (labile)
- Estimation du pouvoir tampon

Concept de pouvoir tampon : capacité du sol à maintenir la concentration en élément constante dans la solution du sol, quand celle-ci diminue : réapprovisionnement par la phase solide du sol (déséquilibre)



Quantification de la sorption

Différents modèles développés pour simuler la sorption (2 catégories):

Modèles empiriques : basés sur les isothermes d'adsorption (ex : modèle Kd) : *décrire empiriquement les données expérimentales d'adsorption*

Avantage : simple à mettre en place et à modéliser mathématiquement

Inconvénient : adsorption supposée constante sur toutes conditions géochimiques

Modèles semi-empirique - mécanistes : *tente de donner une compréhension et une description des mécanismes de l'adsorption*

Modèle géochimique : modèle d'échange d'ion ou complexation de surface – modèle thermodynamique

Avantage : incorpore variable géochimique du syst

Inconvénient : diversité des paramètres nécessaires : modèles mécanistes plus complexe que modèles empiriques



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier

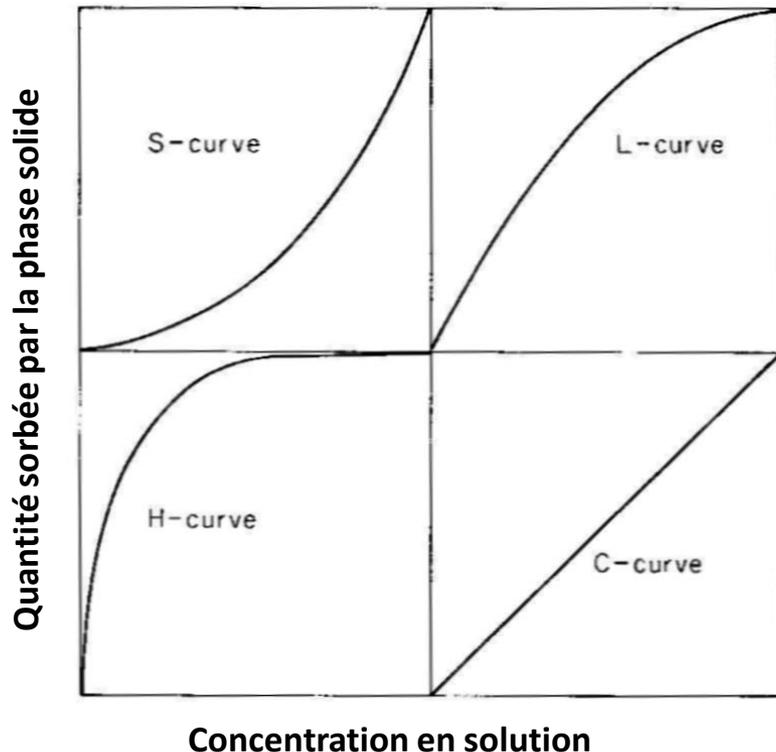


Modèles empiriques : Approche opérationnelle

« Isothermes » de sorption observés

⇒ choisie a posteriori à partir des données d'adsorption observées

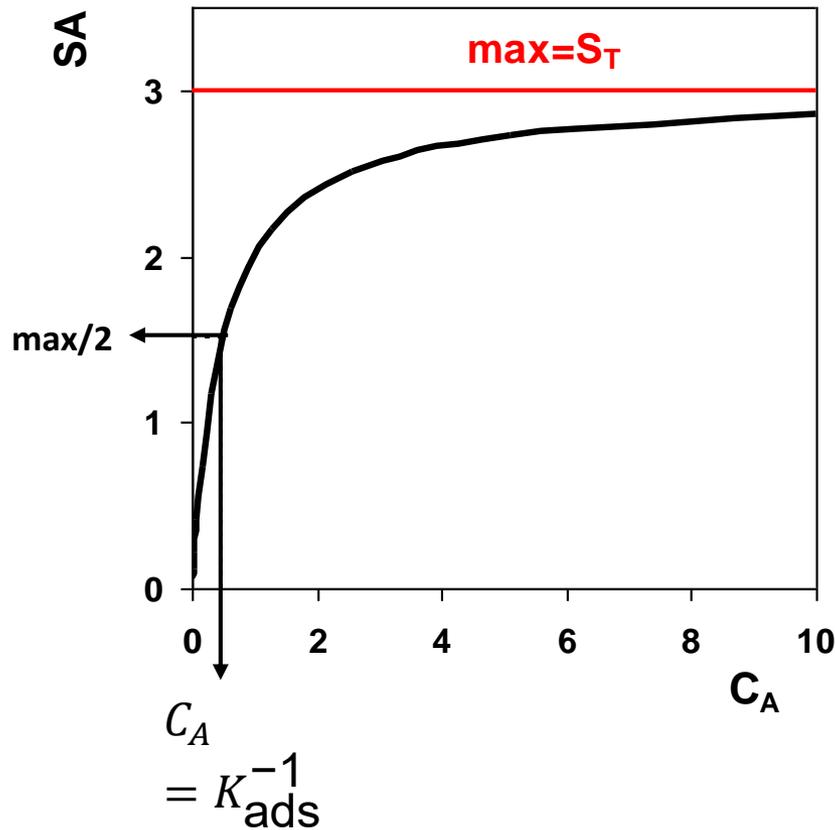
Basés sur des relations mathématiques simples entre la concentration du métal dans la phase liquide et la phase solide à l'équilibre et à température constante



- ❑ Forme de l'isotherme fonction surtout de concentration (apport) de l'adsorbat exploré
- ❑ Phénomène de saturation systématique à très forte concentration de l'adsorbat

Représentation de la sorption

« Isotherme d'adsorption » de Langmuir



$$K_{ads} = \frac{(SA)}{(S)(A)}$$

Soit S_T le nombre maximum de sites de surface: (adsorption max de A)

= déterminée par le nombre de sites d'adsorption réactifs en surface

$$\begin{aligned} S_T &= S + SA \\ \Rightarrow \frac{SA}{S_T} &= \frac{K_{ads} C_A}{1 + K_{ads} C_A} \end{aligned}$$

Représentation de la sorption

« Isotherme d'adsorption » de Langmuir

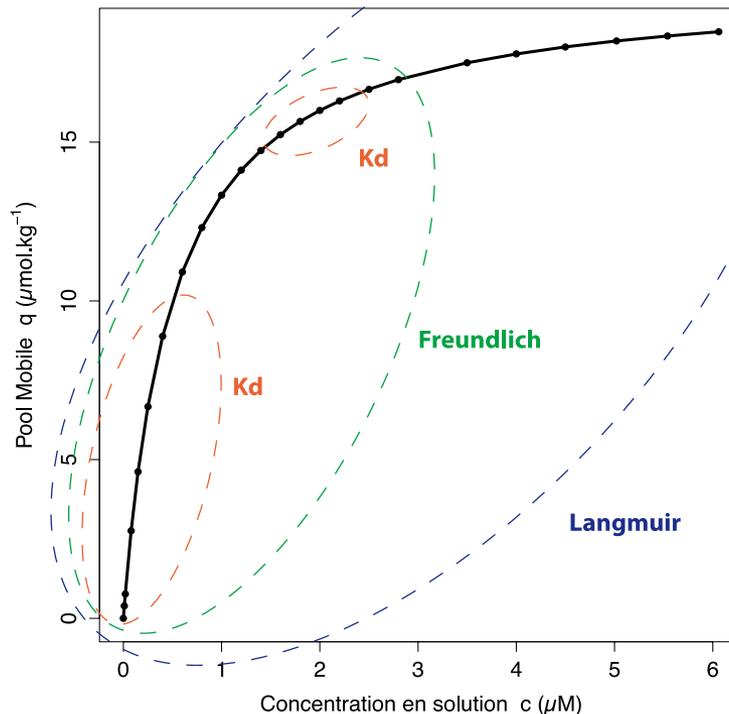
$$SA = S_T \frac{K_{ads} C_A}{1 + K_{ads} C_A}$$
$$\frac{SA}{C_A} = S_T * K_{ads} - K_{ads} * SA$$



Coefficient Kd (q_i/c_i)

Représentation de la sorption

Différents isothermes (Langmuir, Freundlich et Kd) utilisés pour modéliser la sorption du métal sur une surface sorbante



Modèle mathématique :

Langmuir

$$q = \frac{q_{\max} \times K \times C}{1 + K \times C}$$

Freundlich

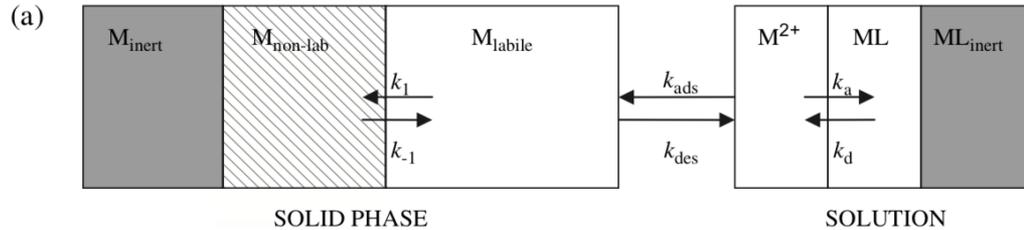
$$q = K_f \times C^n$$

Kd

$$q = K_d \times C$$

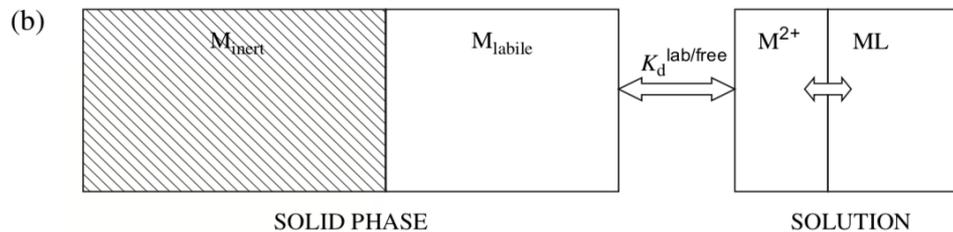
Cette forme d'équation peut être utilisée pour établir un lien entre la quantité de métal adsorbée sur des sols et la concentration dissoute des ions métalliques libres.

Différents modèles Kd décrivant le partitionnement métal dans sol

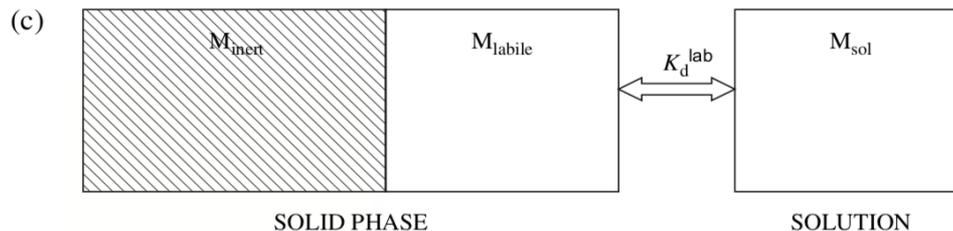


a) Représentation la plus complexe en prenant en compte l'adsorption et la désorption du métal sous sa forme libre (M^{2+}) sur et de la phase solide et l'association et la dissociation des complexes ML en solution.

Les complexes en solution et le pool de Cd du sols considérés comme inertes (sombre) ne participent pas au passage de M^{2+} en solution.



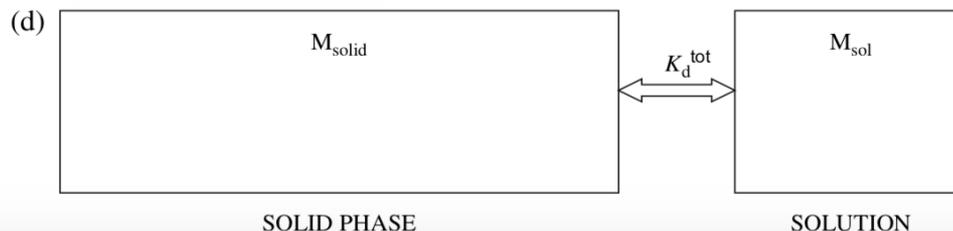
Les réactions sont décrites à partir de constantes cinétiques d'ordre 1 décrivant des processus plus ou moins rapide de réapprovisionnement ou d'appauvrissement de la solution en M^{2+} (k_{ads} , k_{des} , k_a , k_d , k_1 , k_{-1}).



(b-d) visions plus simples à l'équilibre en considérant des pools de Cd plus ou moins labiles du sol et de la solution du sol.

Le ratio du métal mobile du sol sur le métal libre en solution ($K_d^{lab/free}$)

ou la concentration totale en solution ($K_{d,lab}$)
ou pour finir le ratio du pool de Cd total du sol sur la concentration totale de Cd en solution ($K_{d,tot}$).



Adapté de Degryse et al., (2009)

Représentation de la sorption

Ecart entre données expérimentales et le comportement calculé = s'explique par la présence d'une compétition entre différents adsorbats pour les sites d'adsorption à la surface.

- influence du pH sur l'adsorption des métaux
- force ionique
- hétérogénéité des sites d'adsorption

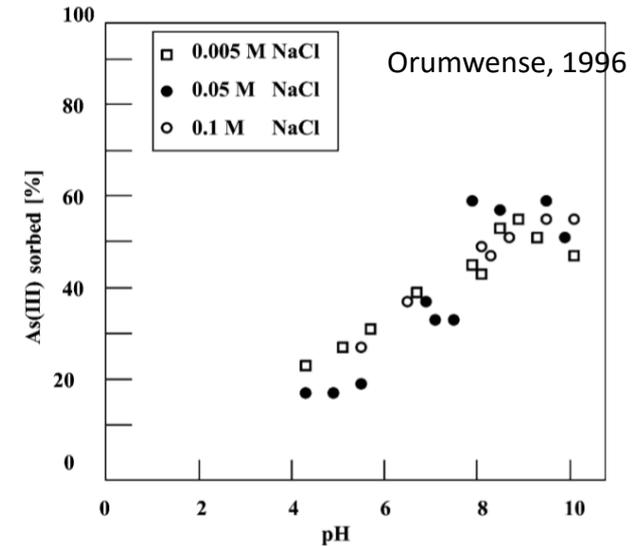


Fig. 1. Adsorption of As(III) on Wyoming bentonite as a function of pH and ionic strength. Reaction conditions: 25 g/l clay, $[As(III)]_0 = 0,4 \mu M$, Orumwense, 1996

⇒ Ces isothermes ne prennent pas en compte les interactions électrostatiques entre les ions en solution et une surface solide chargée

Modèles semi-empirique - mécanistes

Le terme "modèles mécanistes" fait donc référence à tous les modèles qui décrivent l'adsorption en tenant compte de la description des réactions qui se produisent entre les ions en solution et la surface chargée.

= Les deux principales réactions qui se produisent sont
l'échange d'ions et
la complexation de la surface

Choisie a priori en établissant des réactions d'équilibre liées par des bilans de masse des différentes composantes et des effets de charge de surface.

⇒ Les trois modèles les plus utilisés sont
le modèle à capacité constante,
le modèle à couche diffuse et
le modèle à triple couche



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

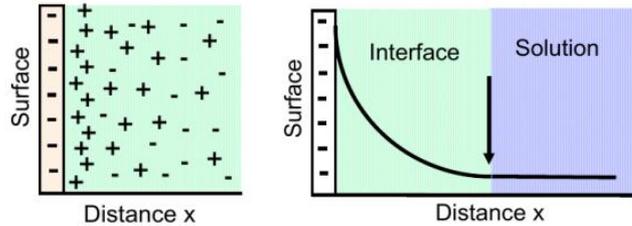
Valérie Sappin-Didier



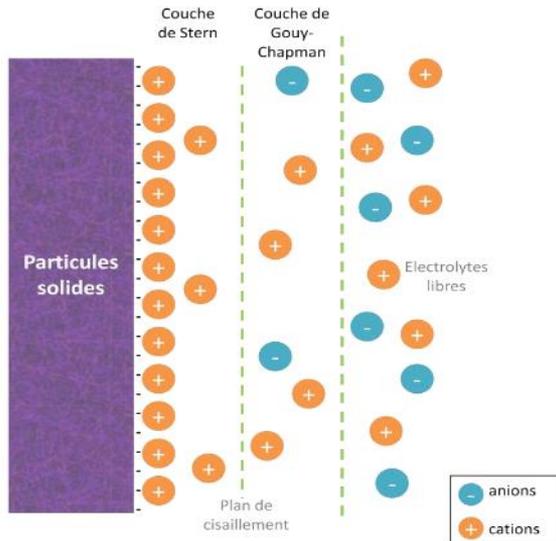
Modèles semi-empirique - mécanistes

Répartition des charges à l'interface solide/liquide

Cette répartition est appelée double couche



Modèle de double couche électrique



Complexation de sphère interne, externe

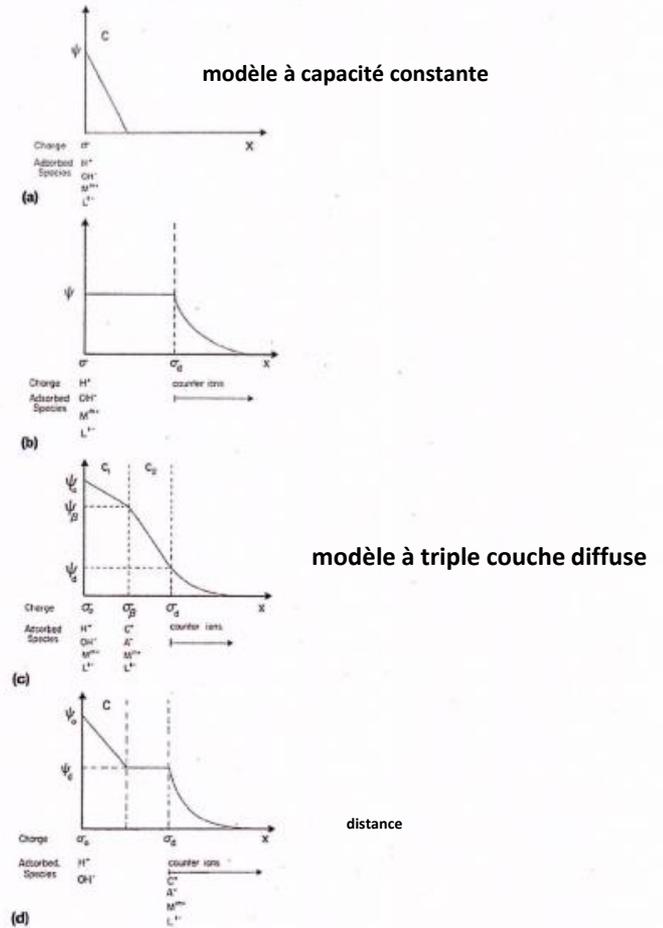


Figure 1 Placement of ions, potentials, charges, and capacitances for the (a) constant capacitance model (after Westall, (1986)); (b) diffuse layer model, (after Dzombak and Morel (1990)); (c) triple layer model, (after Westall, (1980)); (d) one-pK model, (after Westall, (1986)). (a) and (d) Reproduced from Davis JA and Hayes K (eds) *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, ACS symposium Series 323: 54–78, Copyright (1986) American Chemical Society; (b) reprinted from Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990). *Surface Complexation Modeling. Hydrrous Ferric Oxide*. New York: Wiley, with permission from Wiley; (c) reprinted with permission from Kavanaugh, M.C. and Leckie, J.O. (eds) *Particulates in Water Characterization, Fate, Effects and Removal*. ACS Advances in Chemistry Series 189: 33–44, Copyright (1980) American Chemical Society.



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Modèles semi-empirique - mécanistes

Modèles géochimiques

Modèles multi-surfaces, élaborer afin de décrire la répartition des ETM les différentes phases réactives du sol et la solution du sol

⇒ Repose sur spéciations du métal en phase solide et dans la solution de sol en plus des interactions entre le sol et la solution de sol.

= considère les constantes d'équilibre pour les différents types de groupes de surface sur les différentes phases minérale, MO : renseigner ces phases, codes de calculs de spéciation
Prendent en compte pH, force ionique, ...

très complexes et impliquent un grand nombre de paramètres

: modèle de complexation MUltiSite (MUSIC), CD-MUSIC (Charge Distribution – Multi-Site Ion Complexation) (Hiemstra & van Riemsdijk, 1996)

: modèle complexation des métaux par les substances humiques : modèle NICA (Non Ideal Competitive Adsorption) (Benedetti et al., 1995; Kinniburgh et al., 1996)



Mesures opérationnelles : Extractions chimiques

Méthodes seront revues en M2 (introduction pour TP)

- Une majorité d'auteurs ont recherché **LA** méthode d'extraction du pool « biodisponible » d'un élément du sol
- Extractions chimiques
 - ↳ Séquentielle
 - ↳ Sélective

Choix fonction de la question :

Veut on connaître la localisation/répartition du métal dans un sol ?

La fraction soluble ?

La fraction labile, échangeable, biodisponible, ?



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Mesures opérationnelle : Extraction chimique

Méthodes seront revues en M2 (introduction pour TP)

➤ Très nombreuses méthodes multiples et variées: basée sur des réactions chimiques, de la localisation des ETM,

- Réactions d'échanges ou complexation :

Soluble : eau

Echange : différents solution salines non tamponnées (CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NH_4NO_3) (pool échangeable à priori le plus biodisponible) (différentes concentration, V/M, temps agitation,)

Acides plus ou moins forts plus ou moins concentrés (pour simuler l'excrétion racinaire)

Complexants organiques (EDTA, DTPA)

- Dissolution des phases minérales ou organiques :

Oxydation de la MO (H_2O_2)

Dissolution des oxydes de fer

Dissolution des phases carbonatées (acides)



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Mesures opérationnelle : Extraction chimique

Méthodes seront revues en M2 (introduction pour TP)

Extraction sélective : on fait le choix de ne s'intéresser qu'à une fraction (Métal labile, métal soluble, métal sur la MO, ...)

Extraction séquentielle : on veut la répartition du métal sur l'ensemble du sol

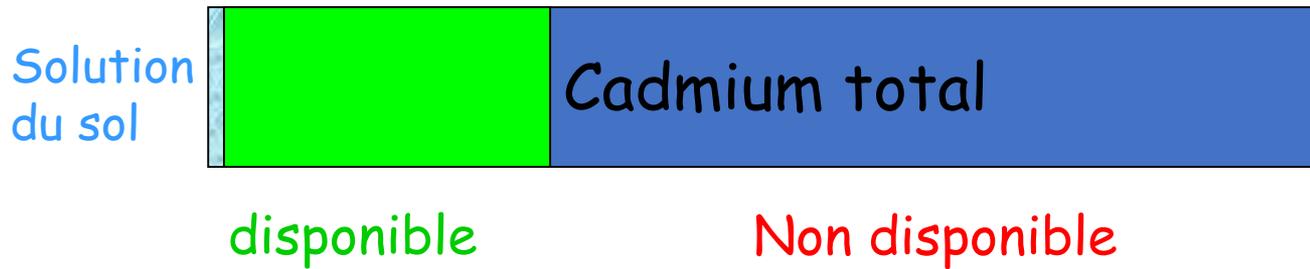
Cascade d'extractions sur une même aliquote de sol :

Table 3
Summary of the Tessier et al. (1979) sequential extraction procedure

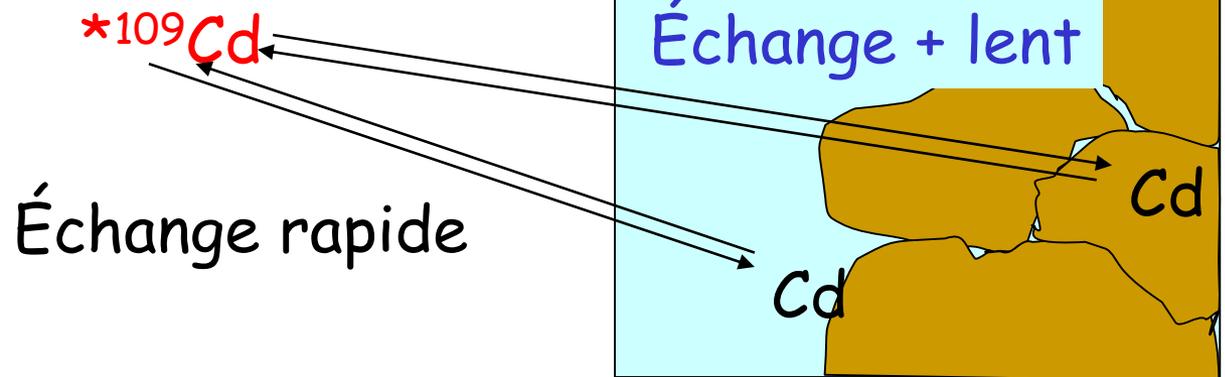
Exemple de protocole

Step	Operational definition	Chemical reagents and conditions
1	Exchangeable	1 g is extracted at room temp. for 1 h with 8 ml of 1 M MgCl ₂ (pH 7) with continuous agitation ^a
2	Carbonate	To Step 1 residue add 8 ml of 1 M NaOAc adjusted to pH 5 with HOAc, shake for 5 h at room temperature
3	Reducible	To Step 2 residue add 20 ml of 0.04 M NH ₂ OH·HCl in 25% HOAc at 96 °C for 6 h
4	Oxidizable	To Step 3 residue add 3 ml of 0.02 M HNO ₃ and 5 ml of 30% H ₂ O ₂ (pH 2) and heat to 85 °C for 2 h; add 3 ml of acidified H ₂ O ₂ , heat to 85 °C for 3 h; finish with 5 ml of 3.2 M NH ₄ OAc in 20% HNO ₃ and agitate for 0.5 h
5	Residual	To Step 4 residue add 2 ml of conc. HClO ₄ and 10 ml of HF, heat to dryness; add 1 ml of HClO ₄ and 10 ml of HF, heat to near dryness; finish with 1 ml of HClO ₄ , with the residue dissolved in 12 M HCl ^b

Mesures opérationnelle : Dilution isotopique

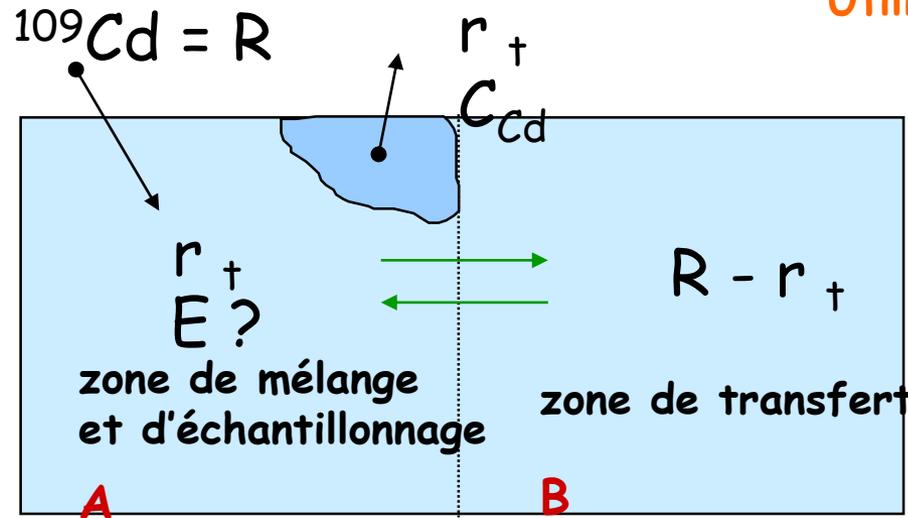


Principe de la méthode



Mesures opérationnelle : Dilution isotopique

Utilisation de Cd radioactif



$$E/C_{\text{Cd}} = R/r$$

Exemple d'un système à deux compartiments

Hypothèses :

Ions radioactifs et ions froids = même destin dans système

Ac. spé. (ions présents en solution) = Ac. spé. (ions isotopiquement échangeable dans système)



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

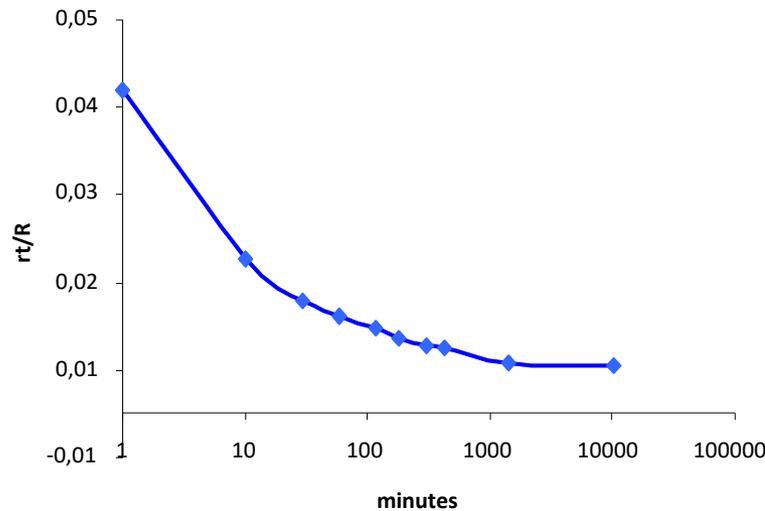
Valérie Sappin-Didier



Mesures opérationnelle : Dilution isotopique

Radioactivité r en solution diminue avec le temps (Fardeau et al, 1985) :

$$r_t / R = (r_1 / R) [t + (r_1 / R)^{1/n}]^{-n} + r_{\text{éq}} / R$$



$$. C_{\text{Cd}} / (r_1 / R) . t^{-n} + r_{\text{éq}} / R$$

Utilisation de Cd radioactif

R : $^{109}\text{Cd}^{2+}$ introduit; r : $^{109}\text{Cd}^{2+}$ restant en solution; r_1 : $^{109}\text{Cd}^{2+}$ restant en solution après 1 minute; $r_{\text{éq}}/R$: restant en solution à l'infini; C_{Cd}^{2+} en solution; n : taux de décroissance de la radioactivité.

Temps cinétique: 0 à 10000 min



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier

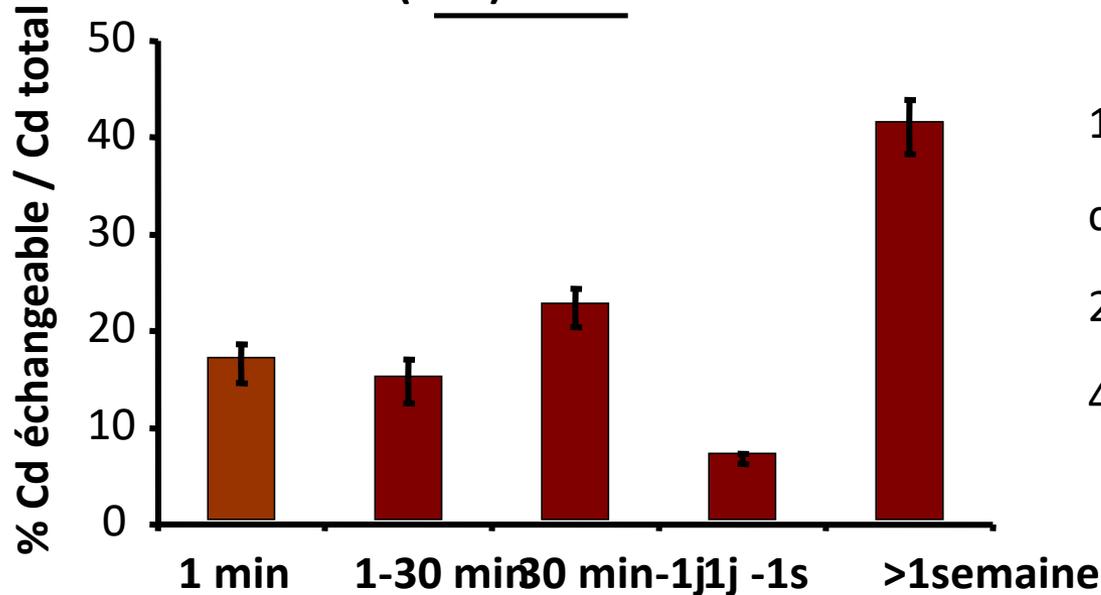


Mesures opérationnelle : Dilution isotopique

Utilisation de Cd radioactif

Spikage radioactif

E(CCd) sol V1



17 % du Cd s'échange sur temps très court

22 % temps intermédiaire (30 min - 1 j)

41 % très peu ou pas échangeable

❖ [Cd] Labile = 7.8 mg.kg⁻¹ après 1 min (≈ 17%)
= 28.4 mg.kg⁻¹ après 1 semaine (≈ 60%)

Sappin-Didier et al., 2007

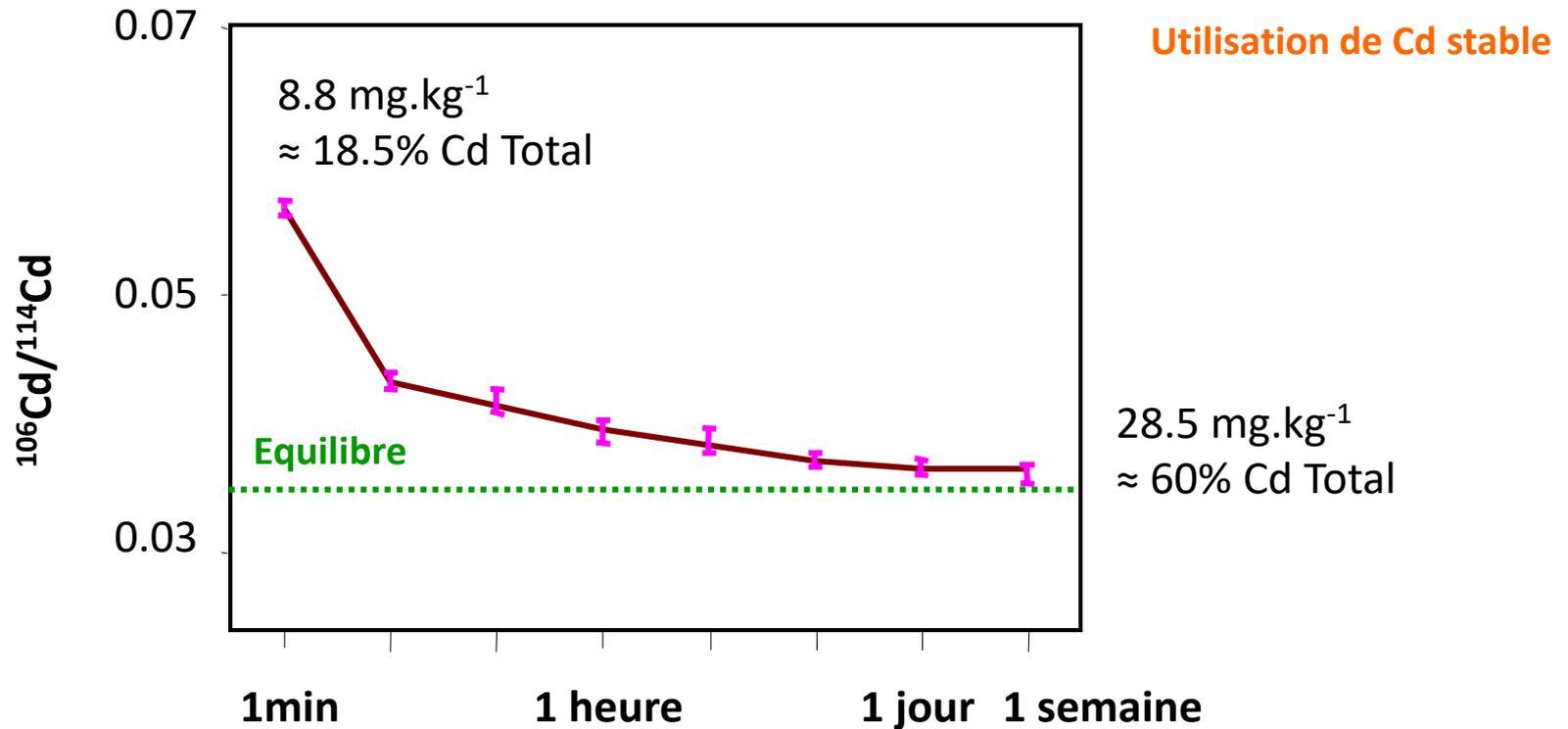
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



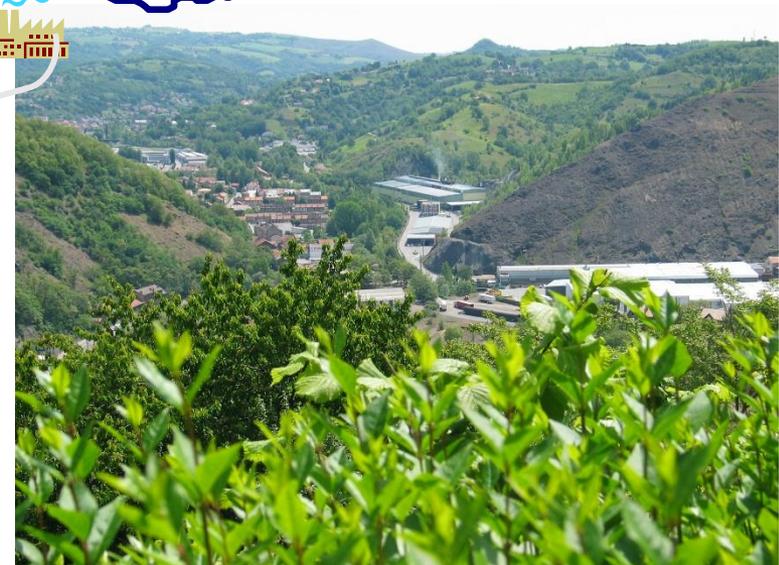
Mesures opérationnelle : Dilution isotopique



- ❖ Résultats traceurs stables = Résultats traceurs radioactifs
- ❖ Cd stable ajouté >> Cd radioactif ajouté

Sivry et al., 2006

Couplage approche : étude de cas : Decazeville



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Couplage approche : étude de cas : Decazeville

The aims were : **(1)** to identify mineral-bearing phases of Zn and Cd in the contaminated soil;

(2) to establish the link between mineral-bearing phases and mobility of Cd and Zn.

Approach : using a combination of micro-characterization physical (XRD, MEB-EDS, Electronic microprobe, LA-ICP-MS), chemical method (sequential extraction, isotopic dilution).

Context : origin of contamination = Former industrial Zn (1842-1987). Soil = pH 5.4, 47 mg.kg⁻¹, 2983 mg Zn.kg⁻¹, 851 mg Pb.kg⁻¹.

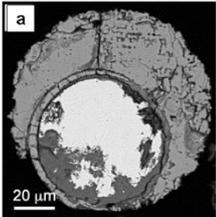


Couplage approche : étude de cas : Decazeville

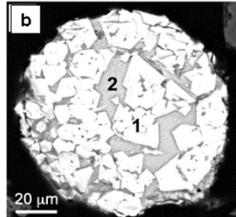
Metal-bearing phases (some phases identified)



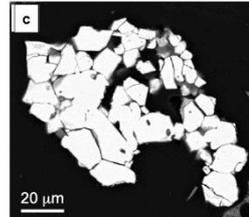
Metallurgic mineral phases



a : plain spheroid composed of pure Fe core surrounded by an oxidised fringe



b : plain spheroid composed of magnetite (1) and glass (2)



c : Particle of franklinite ($ZnFe_2O_4$)

Oxides of FeII et FeIII :

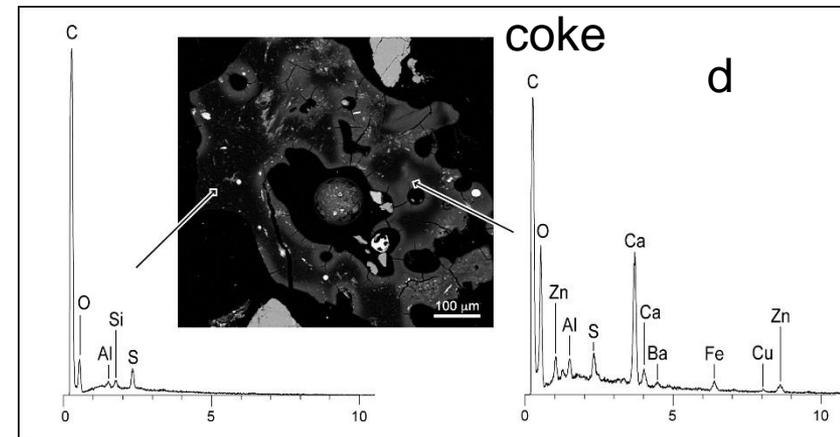
- Wustite (FeO)
- magnetite (Fe_3O_4) (**b**)
- hematite (Fe_2O_3) : 2,4 % of Zn
- goethite ($FeOOH$) : 0.85 % of Zn
- Iron metal (**a**)
- franklinite ($ZnFe_2O_4$) : 26,6 % of Zn (**c**)

Other oxides :

- multimetallic oxides of Sn, Fe, Pb, Zn : up to 0,57 % of Cd

Coke :

- metal enrichment along grain (Zn)
- Cd : up to 2700 mg.kg⁻¹ (**d**)

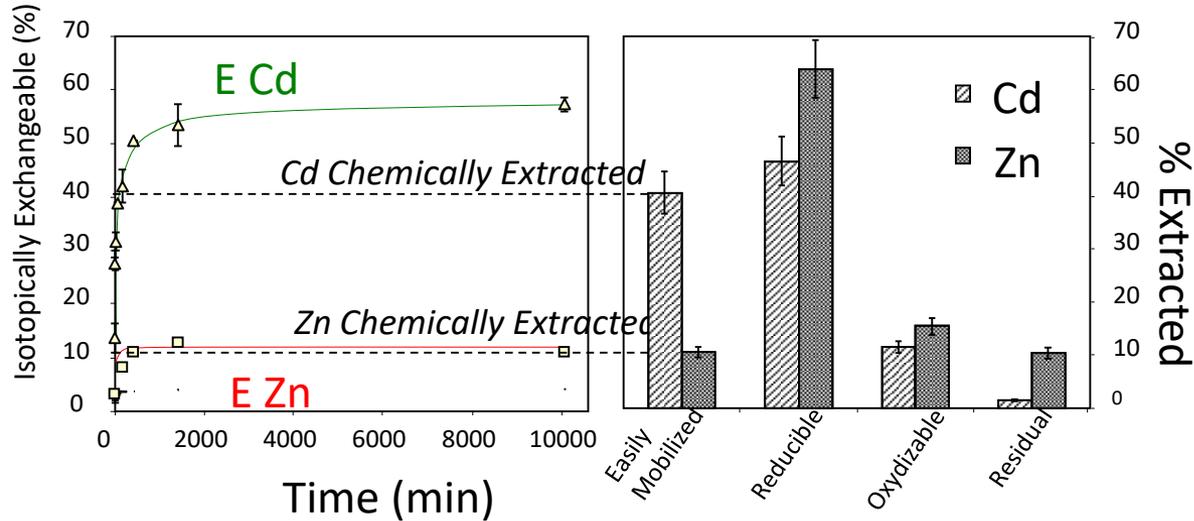


Sivry Y., Munoz M., Sappin-Didier V., Riotte J., Denaix L., de Parseval P., Destrigneville D., Dupré B., 2010. Multimetallic contamination from Zn-ore smelter: solid 1 speciation and potential mobility in riverine floodable soils of the upper Lot River (SW France). European Journal of Mineralogy, 22, 679-691



Couplage approche : étude de cas : Decazeville

Methods : Sequential extraction derived from Tessier et Campbell (1991)
Isotopically exchangeable kinetic derived from Sivry et al. (2011)



Conclusion

- Pool 1 Easily mobilized : 40,6 % Cd and 10,4 % Zn
Cd and Zn adsorbed on clay minerals, oxides, oxy-hydroxides, coal, coke, spheroids (= ECd, EZn)
- Pool 2 Reducible : 46,5 % Cd and 64 % Zn
Metal included on oxides, FeIII oxy-hydroxides, multimetallic oxides
Cd : Mn oxides (= E_{Cd} (% ?))
- Pool 3 Oxydizable : 11,5 % Cd and 15,4 % Zn
Metals immobilized by organic matter, sulfides, FeII oxides, Fe metal, alloys (= E_{Cd} (% ?))
- Pool 4 Residual : 1,4 % Cd and 10,2 % Zn
Metals included in silicates, glass, willemite (Zn)



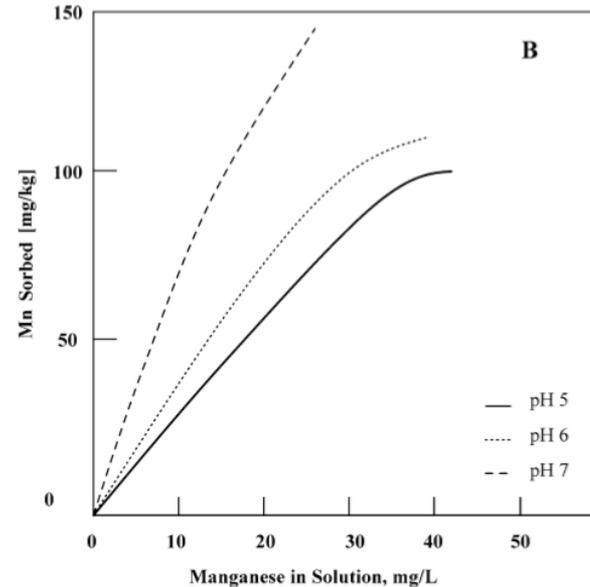
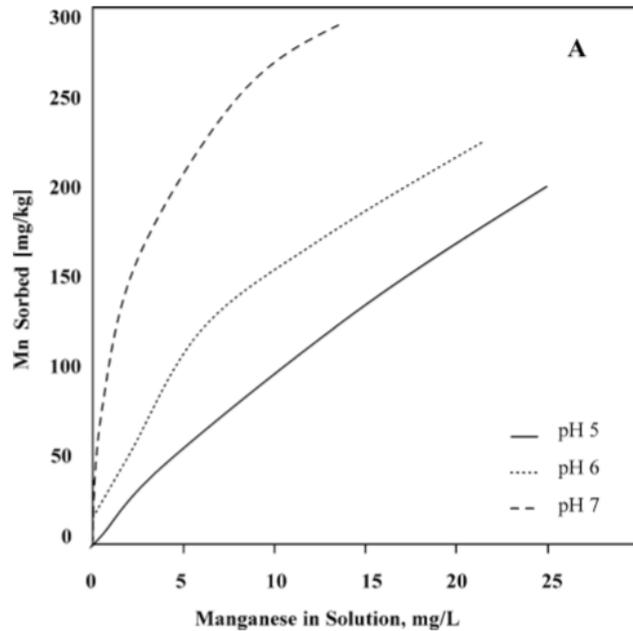
INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Sorption du Mn



(Willet et Bond, 1995)

Fig. 17. Adsorption of Mn by soils from Ao (A) and B horizons (B)

Sorption du Mn : conforme à isotherme de Freundlich

Adsorption accrue de l'horizon Ao (0-4 cm) est due à une CEC plus élevée, à une plus grande quantité de MO du sol et à une teneur plus élevée en oxyde de fer amorphe.

Adsorption augmente avec l'augmentation du pH, ce qui peut être expliqué par l'hydrolyse accrue du Mn^{2+} , et l'augmentation de la charge négative sur le complexe d'échange.

Sorption du Cd

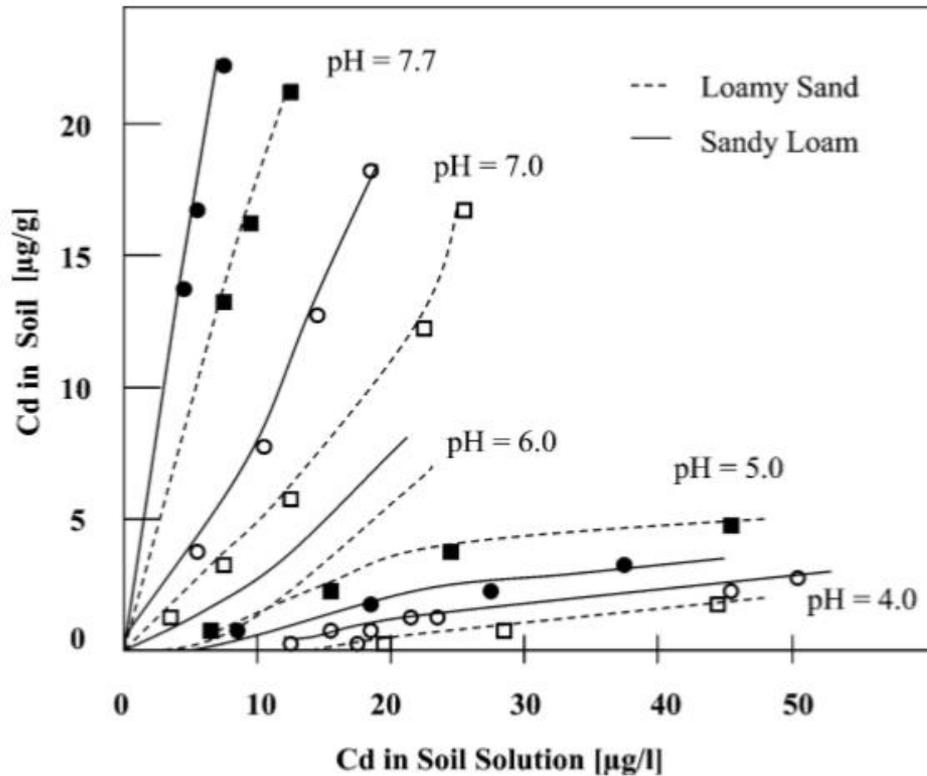


Fig. 10. Cadmium adsorption isotherms for two soils as influenced by soil texture and pH (redrawn after [136]). Davis, Leckie 1980

La capacité de sorption du sol augmente environ trois fois par unité de pH

Sorption du Cd est un processus rapide où plus de 95 % de l'adsorption a eu lieu au cours des 10 premières minutes et où l'équilibre a été atteint en 1 h (Santillan-Medrano, Jurinak, 75).

Conclusion



INRAE

Cours Master EXCE – M1 2023-2024

Valérie Sappin-Didier



Illustration des mécanismes de sorption

