



Géosciences de surface (Hydrologie–Hydrogéologie)

# Évaluation de la mobilité des métaux dans les sédiments fluviaux du bassin de la Vire (Normandie, France) par extractions simples ou séquentielles

Lydia Leleyter\*, Fabienne Baraud

ERPCB, université de Caen, Campus II, Sciences, 2, bd du Maréchal-Juin, 14032 Caen, France

Reçu le 1<sup>er</sup> mars 2004 ; accepté après révision le 21 décembre 2004

Disponible sur Internet le 8 mars 2005

Présenté par Georges Pédro

## Résumé

Ce travail compare la quantité de métaux présents dans des sédiments fluviaux de la Vire (Normandie), mobilisés par différentes extractions chimiques, simples ( $Mg(NO_3)_2$ , HCl et EDTA) ou séquentielle. Le lessivage par  $Mg(NO_3)_2$  sous-évalue la mobilité, tandis que l'extraction séquentielle est la plus agressive des méthodes utilisées (sauf pour le calcium et le plomb), sans qu'il soit possible de déterminer de façon satisfaisante et univoque à quelle(s) fraction(s) du sédiment correspondent les quantités mobilisées par les lessivages simples, de grandes variabilités apparaissant suivant l'élément considéré. Enfin, on note un enrichissement en polluants métalliques (Cd, Pb et Zn) des sédiments étudiés. *Pour citer cet article : L. Leleyter, F. Baraud, C. R. Geoscience 337 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

## Abstract

**Evaluation of metals mobility in sediments of the Vire basin (Normandy, France) by single or sequential extractions.** This work compares the quantities of labile metals removed from the Vire River (Normandy) sediments by a sequential extraction procedure to those liberated by single leaches ( $Mg(NO_3)_2$ , HCl and EDTA). Compared to the other extractions,  $Mg(NO_3)_2$  underestimated the mobility results. The sequential procedure was the most aggressive, except for Ca and Pb. The hypothetical correlation between quantities of an element removed by single leaches and its fractionation in the sediment according to the sequential procedure was not satisfying. Finally, it should be underlined that enrichments of Cd, Pb and Zn were noticed in the Vire sediments. *To cite this article: L. Leleyter, F. Baraud, C. R. Geoscience 337 (2005).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* Extractions simples ; Extractions séquentielles ; Sédiments ; Mobilité ; Métaux

*Keywords :* Single extraction ; Sequential extraction ; Speciation ; Sediments ; Mobility ; Metals

\* Auteur correspondant.

Adresses e-mail : [lydia.reinert@chimie.unicaen.fr](mailto:lydia.reinert@chimie.unicaen.fr) (L. Leleyter), [f.baraud@vire.iutcaen.unicaen.fr](mailto:f.baraud@vire.iutcaen.unicaen.fr) (F. Baraud).

## Abridged English version

### 1. Introduction

Metals toxicity not only depends on their total concentration, but also on their speciation, mobility, bioavailability and reactivity. Indeed, adsorbed elements onto solid particles are potentially available as they may be dissolved due to changes in the physico-chemical properties of the environment [1,9,12,13,18].

Many chemical extraction (leaches) procedures have been proposed in the literature to estimate the mobility of heavy metals in soil, or sediments and/or even to determine their bioavailability, defined (according to [7]) as the capacity of an element to be transferred from a soil fraction to a living organism, whatever the mechanism is. The various extractions procedures described in the literature mainly differ by the number of step to operate. The single leaches (one step) are inexpensive and rapid methods. Depending on the nature of the reactant used, they essentially fall into three categories [17]; those that employ salts [22], acids [11,19,20,23] or complexing or reducing agents [19].

Sequential extraction procedures (several steps) enable also to differentiate mobile and residual fractions, but also present the advantage of characterizing the different labile fractions [18,22]. They are a useful tool for solid speciation of particulate elements, to study the origin, the fate, the biological and physicochemical availability and transport of sorbed elements.

The aim of the study was to compare the extractability of metals in sediments determined by various procedures: three various single leaches and a sequential extraction procedure.

Additional objectives were to characterize bottom sediments from the Vire River in Normandy (France), by studying the metals concentrations and their mobility. The Vire River flows into the 'Baie des Veys', which is an area of ecological and economical major importance, where high mortality rate of oysters, still unexplained, had been observed.

### 2. Experimental

#### 2.1. Sampling

The Vire River and its tributaries drain an area of about 3500 km<sup>2</sup>, located in northwestern France [2].

Bottom sediments were collected (February 2003) on eight sampling locations (Fig. 1): V1, V2 located on the lower Vire River, V3, V4, V5, V6 on the upper basin and 'Au' and 'So' located respectively on Aure and Souleuvre rivers (tributaries). V1 and Au are under marine influence.

#### 2.2. Extractions procedures

To evaluate the fraction of mobile and/or bioavailable heavy metals, representative aliquots of each sample were leached by three different single chemical reagents.

- (i) 1 mol l<sup>-1</sup> Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- (ii) 0.2 mol l<sup>-1</sup> HCl
- (iii) 0.05 mol l<sup>-1</sup> EDTA

This involves mixing 10 ml of the extractant with 1 g of sediment, shaking at room temperature for 1 h, filtration on 0.45 μm and storage at 4 °C until chemical analyses.

Additionally, the samples were leached by an optimized sequential chemical extraction procedure [18]. This procedure selectively and efficiently dissolves all the chemical constituents of the sediments, in the following order: F1, water soluble, F2, exchangeable, F3, acido-soluble, F4, Mn-oxide, F5, Fe-oxide, F6, oxidable fractions and F7 =  $\sum_{i=1}^6 F_i$ .

Total concentrations of elements in sediments were determined by microwave-assisted acid digestion (HF, HNO<sub>3</sub> and HClO<sub>4</sub>), based on a normalized digestion procedure (NF X 31-147). Thus the residual fraction results from the difference between the total sample and the F7 (or NRF: non-residual fraction) fraction.

Elemental analyses in digests and leachates were realized using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP–AES) (Varian Vista–MPX).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. River sediment composition

Quantification of heavy-metal enrichment was expressed by an enrichment factor (FE) (Table 1), calculated according to various authors as [5], from the Sc concentration ratios and the world average concentration values reported by [3]:

$$FE = \left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{sediment}} / \left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{reference}}$$

Enrichment factors are inferior to 2 for all the sediments, for all the elements analysed, except for Cd, Pb and Zn. These enrichments are probably due to anthropogenic influences rather than natural enrichment. The highest value is observed for Cd at the V1 location ( $FE = 25$ ), which presents important enrichment in the residual fraction but also significant amount of very labile fraction (15% of total Cd associated to F3) (Fig. 2).

Moreover, the two sediments collected on the lower basin (Au and V1) present some Ca and Sr enrichment, undoubtedly due to the sea influence.

### 3.2. Comparison of the different labile fractions

The percentage extracted, relative to the total concentration, is supposed to represent the potentially mobile fraction (thus potentially bioavailable) of an element under changing environmental conditions. The median percentages resulted from the single leaches and the sequential extraction were calculated over the eight samples and reported in Figs. 3a and 3b, in order to compare the efficiency of the procedures tested.

#### 3.2.1. Single-leach procedures

Considering the average values, similar results for almost all the elements are observed with EDTA and HCl (Fig. 3a) with similar relative ordering of elements, in terms of their environmental mobility (except for Sr): from the least to most mobile:  $Cr \approx Al < Fe < Ni \approx Co < Zn < Cd < Cu < Mn < Ca < Pb$ .

When focusing on each specific location, it appears that Pb is highly solubilized by EDTA (50 to 84%, respectively for V1 and Au), but not by HCl, in the samples under marine influence, suggesting that HCl and EDTA solubilize different fractions (Fig. 3b).

Compared to HCl and EDTA,  $Mg(NO_3)_2$  appears as a less aggressive reactant for all the studied elements (Figs. 3a and 3b). As suggested by [17], it might be concluded that  $Mg(NO_3)_2$  is not adapted to metals mobility or bioavailability studies.

#### 3.2.2. Sequential and single-leach procedures

The percentage of element recovered with sequential extraction was calculated for each step (F1 to F6) as well as for the non-residual fraction (F7). The mean F7 percentage, calculated over the eight samples, classify the elements according to their increasing average percentage:  $Al < Cd < Cr < Pb < Co < Zn < Fe <$

$Ni < Mn < Cu$  (Fig. 3a). Compared to the previous results, the relative sequence of mobility has changed, especially for Pb.

Contrary to the results obtained by [23], the applied sequential procedure was more aggressive than any single leaches except for Ca and Pb (Figs. 3a and 3b). In fact, the only elements released with salts are generally exchangeable elements adsorbed on permanent structural charges mainly present on clay minerals. Acids are supposed to leach elements associated to carbonates and oxides, whereas EDTA would leach elements from oxides and organic matter [6,7,16]. Fig. 4 compares the percentages of elements (except Pb and Ca) leached by HCl, EDTA and the sum of various fractions from the sequential procedure. No correlation can easily be drawn between HCl extraction and F3 + F4 + F5 fractions for the elements analysed, except for Cd and maybe Mn. Quantities leached by EDTA are not correlated to F4 + F5 + F6 fractions, nor to F3 + F6, except, once again, for Cd and Mn.

## 4. Conclusion

In this study, we showed that:

- quantities of elements leached by the single leaches and sequential extractions tested were different and that the relative sequence of mobility also changed;
- $Mg(NO_3)_2$  appeared as the less aggressive reactant and is then not adapted to evaluate metals mobility or bioavailability;
- EDTA and HCl single leaches gave similar results and are less aggressive compared to the sequential procedure used (except for Ca and Pb);
- no satisfying result was obtained when comparing the sum of various fractions from the sequential procedures with any of the single leaches tested.

Then, in order to define the bioavailable fraction of a sediment, further investigations are needed. Experiments with plants must be run to link chemical extractions results and actual plants uptake.

Finally, it should be underlined that enrichments of Cd, Pb and Zn were noticed in the Vire sediments. This might be taken into account in the studies dealing with the oysters mortality observed in the 'Baie des Veys'.

## 1. Introduction

L'évaluation des risques liés à une pollution métallique d'un sol ou d'un sédiment ne dépend pas uniquement de la quantité totale de métaux détectée dans le milieu. Le risque est plus particulièrement lié à la forme chimique de l'élément, ainsi qu'à sa mobilité et à sa biodisponibilité potentielles des éléments et à leur capacité à contaminer des ressources en eau ou à infiltrer la chaîne alimentaire.

En effet, les sols et les sédiments contiennent de nombreux sites de rétention des espèces métalliques, comme des sites à charges permanentes, présents notamment dans les phyllosilicates, ou des groupes de surface très réactifs dont le comportement est semblable à celui d'un acide faible. Les phénomènes de « sorption » (absorption ou adsorption) pouvant être réversibles, tous les éléments métalliques « sorbés » sur un sol ou un sédiment sont donc potentiellement remobilisables, lors du changement d'un paramètre physico-chimique tel que la salinité, le pH, le potentiel d'oxydoréduction et/ou la concentration en ligands [1, 9,12,13,18].

De nombreux protocoles d'extractions chimiques (lessivages) ont été proposés dans la littérature afin d'estimer l'importance de la fraction mobilisable (ou « labile ») des métaux présents dans des sols ou des sédiments, voire d'essayer d'appréhender la biodisponibilité de ces éléments (définie, selon [7], comme l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant ; cette définition caractérise une aptitude, plus que le déroulement effectif du phénomène).

Une comparaison des différentes techniques d'extractions chimiques proposées dans la littérature permet de les classer en fonction du nombre d'étapes à mettre en œuvre.

Les extractions simples (une étape), peu coûteuses et rapides, peuvent se classer en trois grandes catégories suivant la nature du réactif utilisé [17] :

- des sels, comme  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  [4] ou  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  [22] ;
- des acides forts, comme HCl [11,19,20,23] ;
- des agents complexants ou réducteurs, comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) [13].

Les extractions séquentielles [18,22], multi-étapes, permettent, quant à elles, de différencier non seulement la fraction globalement labile de la fraction résiduelle, mais aussi de préciser la répartition des éléments dans différentes fractions des sols ou sédiments susceptibles d'être solubilisés dans le milieu naturel lors du changement d'un des paramètres physico-chimiques de la phase aqueuse. Elles sont ainsi des outils plus performants que les extractions simples pour prédire l'origine, le devenir, la mobilité, voire la biodisponibilité des éléments. Ainsi, les éléments liés à la fraction réellement échangeable, c'est-à-dire les éléments situés essentiellement dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux, sont très labiles. Ils sont susceptibles d'être solubilisés lors d'une diminution du pH ou d'une augmentation de la salinité. Les éléments solubilisés avec la fraction acido-soluble seront, comme leur nom l'indique, très sensibles à une diminution du pH, tandis que les éléments piégés par les fractions oxydables (essentiellement composées de matière organique) et réductibles (essentiellement les oxydes de fer et de manganèse) seront, quant à eux, plus sensibles aux variations du potentiel d'oxydoréduction. Cependant, le problème majeur de ces techniques d'extractions séquentielles réside, selon [13], dans le manque d'efficacité et de sélectivité de chaque étape. De plus, une redistribution des éléments dans les différentes fractions des sols/sédiments pendant les extractions est toujours envisageable [13]. Toutefois, sans nier ce phénomène de réadsorption, il resterait négligeable et ne peut remettre en question les résultats de spéciation obtenus [8].

Le principal objectif de la présente étude est de comparer les résultats obtenus par différents protocoles de lessivage de métaux dans des sédiments fluviaux : trois extractions simples différentes et un protocole d'extractions séquentielles.

En parallèle, cette étude doit permettre de caractériser des sédiments fluviaux du bassin versant de la Vire (Normandie, France), qui se jette dans la baie des Veys. C'est une zone estuarienne d'intérêts écologique (rôle essentiel pour les oiseaux d'eau et les phoques se reproduisant sur le littoral français) et économique (activité conchylicole qui a connu, au cours des dernières années, des mortalités d'huîtres importantes, jusqu'à 40 %, restant jusqu'à présent inexplicables) majeurs. Cette caractérisation des sédiments

concerne la concentration en éléments traces métalliques (ETM) et leur mobilité.

## 2. Matériels et méthodes

### 2.1. Échantillonnage

La Vire et ses affluents drainent une région d'environ 3500 km<sup>2</sup>, située dans le Nord-Ouest de la France [2].

Les sédiments de fond ont été collectés durant l'hiver 2003 sur huit sites d'échantillonnage, qui seront désignés comme suit (Fig. 1) : V1 et V2 (situés sur la Vire à l'aval du fleuve), V3, V4, V5 et V6 (situés sur la Vire à l'amont du fleuve) et « Au » et « So », situés respectivement sur l'Aure et la Soulevre, deux affluents de la Vire. On notera que les sites V1 et Au sont sous influence marine.

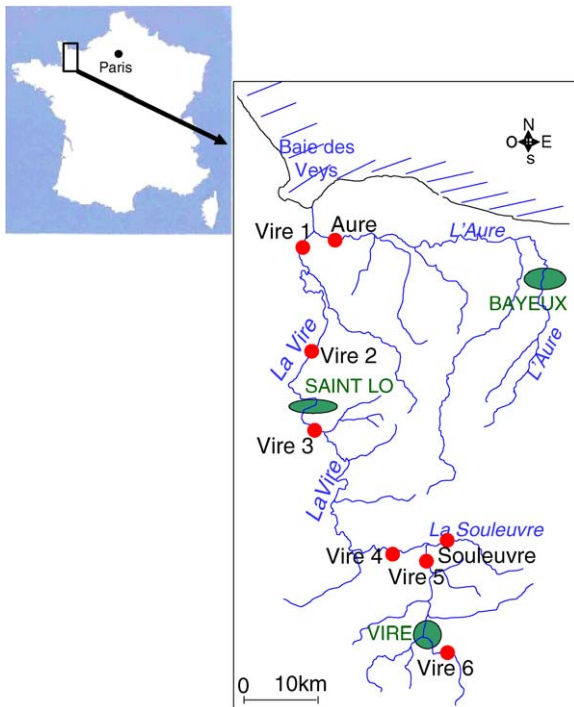


Fig. 1. Sites d'échantillonnage de sédiments – Bassin de la Vire, d'après [15].

Fig. 1. Location map of the study area with the sampling stations [15].

Après échantillonnage, tous les sédiments ont été séchés à température ambiante et stockés à 4 °C dans des flacons en polypropylène. Le séchage à l'air ne présente ici aucune contre-indication, car les sédiments ont tous été collectés en conditions oxygènes [14, 21].

### 2.2. Extractions

Pour évaluer l'importance de la fraction labile, donc potentiellement biodisponible, la fraction totale (< 2 mm) d'un échantillon représentatif de chaque site d'échantillonnage est lessivée parallèlement par trois réactifs chimiques différents :

- (i) Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> à 1 mol l<sup>-1</sup>
- (ii) HCl à 0,2 mol l<sup>-1</sup>
- (iii) EDTA à 0,05 mol l<sup>-1</sup>

Chacun de ces lessivages a été effectué en mélangeant 10 ml du réactif avec 1 g de sédiment à température ambiante, sous agitation magnétique continue pendant 1 h. Le mélange est ensuite filtré sur filtre Millipore (en fluorure de polyvinylidène : (CHR-CFF)<sub>n</sub>), de porosité 0,45 μm. Chaque lessivat est stocké, jusqu'à l'analyse, dans un flacon en polypropylène, à 4 °C.

De plus, afin d'étudier la répartition des métaux dans ces sédiments, chaque échantillon subit un protocole d'extractions séquentielles en sept étapes décrites par [18], permettant de solubiliser successivement différentes fractions du sédiment (F1 : soluble à l'eau, F2 : éléments échangeables, F3 : acido-soluble, F4 : oxydes de manganèse, F5 : oxydes de fer, F6 : fraction oxydable et F7 =  $\sum_{i=1}^6 F_i$ ), qui permet de solubiliser de manière sélective et efficace les différentes fractions des sédiments.

La concentration totale en métaux de chaque échantillon est déterminée après minéralisation tri-acides (HF, HNO<sub>3</sub> et HClO<sub>4</sub>) assistée par micro-ondes selon la norme NF X 31-147. La concentration de la fraction résiduelle est obtenue par différence entre la concentration totale et la somme des différentes fractions labiles (F7).

La concentration en métaux de chaque fraction est déterminée par ICP-AES (*Inductively Coupled Atomic Emission Spectrometry*) (Varian Vista-MPX). Deux matériaux de référence certifiés ont été analysés afin de valider les résultats analytiques (PACS-2, LGC

Tableau 1  
Facteur d'enrichissement (FE) des sédiments selon leur origine

Table 1  
Enrichment factor (FE) of sediment at the various locations

|    | Al | Mg | Ca | Sr | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Mn | Ni | Pb | Zn |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Au | 2  | 1  | 20 | 6  | 14 | 1  | 1  | 3  | 1  | 1  | 1  | 13 | 4  |
| V1 | 2  | 1  | 10 | 3  | 25 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 7  | 4  |
| V2 | 2  | 1  | 0  | 0  | 19 | 2  | 1  | 1  | 1  | 2  | 1  | 7  | 4  |
| V3 | 2  | 1  | 0  | 0  | 19 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 6  | 3  |
| V4 | 2  | 1  | 0  | 0  | 19 | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 9  | 4  |
| So | 2  | 1  | 0  | 0  | 21 | 2  | 1  | 1  | 1  | 2  | 1  | 10 | 3  |
| V5 | 3  | 1  | 0  | 1  | 17 | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 3  | 2  |
| V6 | 2  | 1  | 0  | 0  | 19 | 2  | 1  | 1  | 1  | 1  | 1  | 10 | 4  |

6139). En outre, les valeurs de RSD (*Relative Standard Deviation*) obtenues sont inférieures à 5 %.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Composition des sédiments fluviaux

Le facteur d'enrichissement métallique des sédiments étudiés a été calculé en normalisant par rapport au scandium, comme l'ont déjà fait différents auteurs, tel que [5], selon la formule suivante :

$$FE = \left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{sédiment}} / \left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{référence}}$$

où  $\left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{sédiment}}$  est le rapport de la concentration de l'élément analysé sur la concentration du scandium dans le sédiment et  $\left\{ \frac{[X]}{[Sc]} \right\}_{\text{référence}}$  est le rapport de la concentration du même élément analysé sur la concentration du scandium, selon les teneurs moyennes mondiales rapportées par [3]. L'ensemble des sédiments étudiés présente un facteur d'enrichissement inférieur ou égal à 2, pour l'ensemble des éléments étudiés, excepté pour Cd, Zn et Pb, avec des valeurs de facteurs d'enrichissement allant de 2 à 25 (Tableau 1). Un lien éventuel avec la mortalité inexplicquée des huîtres en baie des Veys pourrait être envisagé, de la même façon qu'un lien a été établi entre les teneurs élevées retrouvées dans les huîtres de la baie de Marennes-Oléron et les flux de Cd transporté par le système fluvial Lot–Garonne–Gironde jusqu'à l'estuaire de la Gironde [6,10,15].

En effet, ces accumulations correspondent probablement à des apports anthropiques (pollution automobile, activités agricoles) plutôt qu'à un enrichissement

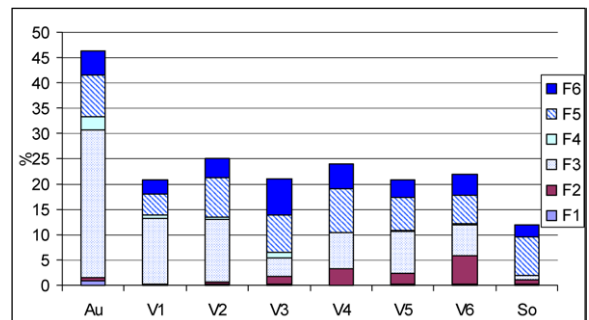


Fig. 2. Répartition du Cd dans les différentes fractions minéralogiques (F1 à F6) pour les huit stations étudiées.

Fig. 2. Percentage of leached Cd in the different fractions (F1 to F6) on the eight river sediment samples.

naturel. Pour le cadmium, cette hypothèse est appuyée par le fait que la valeur maximale (très importante FE = 25) est obtenue pour la station V1, à l'embouchure de la Vire. Cependant, une étude de la répartition du cadmium dans les différentes fractions du sédiment (Fig. 2) montre que cet enrichissement est majoritairement dû à un enrichissement de la fraction résiduelle. On note tout de même que près de 15% du cadmium présent dans les sédiments prélevés à la station V1 sont associés à la fraction acido-soluble, extrêmement labile.

En ce qui concerne l'accumulation en zinc, elle est relativement faible et stable (FE de 2 à 4) sur l'ensemble du bassin versant, tandis que le plomb (très lié à la pollution automobile ponctuelle) présente quant à lui des FE importants, mais très variables sur l'ensemble du bassin versant.

Par ailleurs, deux échantillons collectés à l'aval du bassin versant (Au et V1) présentent un enrichisse-

ment en calcium et strontium que l'on peut, sans aucun doute, imputer à l'influence marine.

### 3.2. Comparaison entre les différentes extractions chimiques

Le pourcentage d'élément lessivé par rapport à la concentration totale est supposé représenter la fraction susceptible d'être labile dans le milieu naturel, et donc éventuellement biodisponible.

Pour chaque élément, la valeur du pourcentage est moyennée sur l'ensemble des huit sédiments fluviaux, pour chacun des 4 protocoles étudiés (trois extractions simples et une séquentielle), afin de comparer les différentes méthodes utilisées.

Quelle que soit la méthode utilisée, le pourcentage d'aluminium lessivé reste inférieur à 7%. On peut donc considérer que la dissolution du réseau des phyllosilicates reste très limitée dans tous les cas.

#### 3.2.1. Extractions simples

En considérant en première approche les valeurs moyennées (Fig. 3a), on note des résultats similaires, pour la majorité des éléments, par lessivage acide ou à l'EDTA. De plus, en dépit de quelques faibles différences (notamment pour le strontium), l'ordre relatif de mobilité des éléments est le même pour ces deux types de lessivage, à savoir (de l'élément le moins mobile au plus mobile) :  $Cr \approx Al < Fe < Ni \approx Co < Zn < Cd < Cu < Mn < Ca < Pb$ .

Cependant, si on étudie non plus les valeurs moyennées sur l'ensemble des sites, mais les valeurs obtenues pour chaque site, on note que le plomb est très lessivable par l'EDTA pour les deux sédiments sous influence marine (respectivement 50 à 84% pour V1 et Au), tandis qu'il n'est pas (ou que peu) lessivé par l'acide pour ces deux sites. HCl et EDTA ne s'attaquent donc pas exactement à la même fraction labile (Fig. 3b).

Comparativement à HCl ou à l'EDTA, le sel testé  $Mg(NO_3)_2$  apparaît moins agressif pour l'ensemble des éléments étudiés (Figs. 3a et 3b). On peut conclure (en accord avec les résultats obtenus par [17]) qu'une extraction saline ne semble pas adaptée à l'évaluation de la quantité d'ETM mobile et/ou biodisponible.

#### 3.2.2. Extractions séquentielles et extractions simples

Le pourcentage d'élément lessivé est calculé au cours de chaque étape (F1 à F6), ainsi que pour la frac-

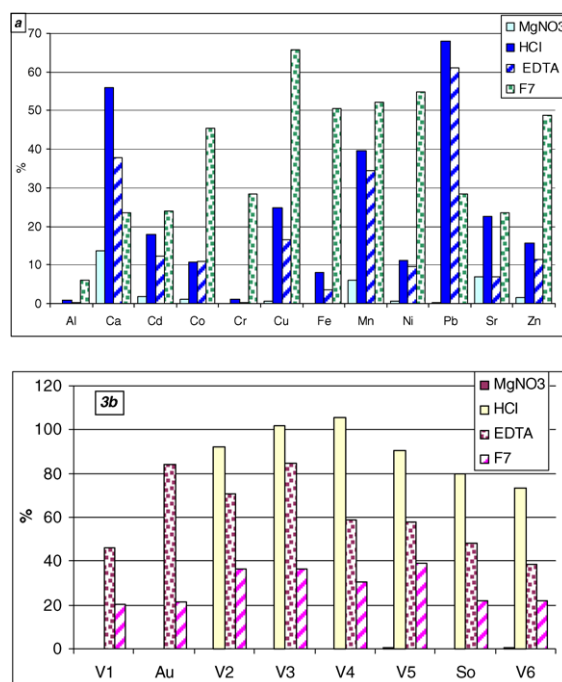


Fig. 3. (a) Pourcentage moyen de métaux lessivés par les différentes extractions chimiques testées. (b) Pourcentage de Pb lessivé par les différentes extractions chimiques, sur les huit stations étudiées.

Fig. 3. (a) Average percentages of metals extracted by the various extractions procedures. (b) Percentages of Pb extracted by the various extractions procedures.

tion labile globale (F7). Une valeur moyenne, calculée sur les huit échantillons, a permis de classer les éléments en fonction de leur mobilité :  $Al < Cd < Cr < Pb < Co < Zn < Fe < Ni < Mn < Cu$ . L'ordre obtenu diffère des classements établis préalablement avec les autres lessivages, notamment pour le plomb, qui apparaît ici relativement peu mobile.

De manière générale, contrairement aux résultats obtenus par [23], l'extraction séquentielle est plus agressive que les lessivages simples testés (Figs. 3a et 3b). Ce résultat peut sembler logique, en supposant que les extractions simples solubilisent une partie des fractions labiles. En effet, les éléments lessivés par un sel sont les éléments échangeables, situés essentiellement sur les sites à charge fixe des minéraux argileux, tandis que les éléments lessivés par un acide seraient, selon [7,16], plutôt des éléments situés sur les carbonates et les oxydes (F3 + F4 + F5). Ceux lessivés par l'EDTA seraient supposés provenir, soit des fractions

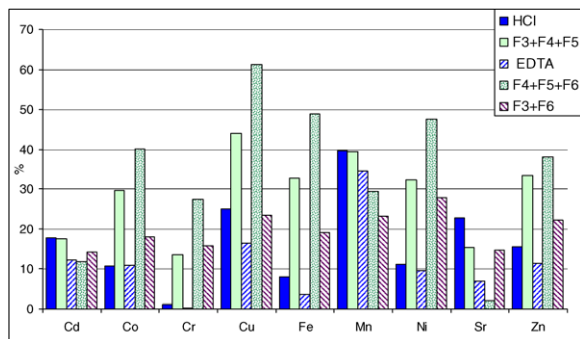


Fig. 4. Pourcentage moyen de métaux lessivés par HCl, EDTA et par différentes fractions de l'extraction séquentielle.

Fig. 4. Average percentages of metals extracted by HCl, EDTA and various fractions from the sequential extraction.

réductibles et oxydables (F4 + F5 + F6) selon [7,16], soit des fractions carbonatées et oxydables (F3 + F6) selon [24]. Cependant, ces hypothèses sont en contradiction avec les résultats obtenus pour le calcium et le plomb. Ces deux éléments montrent une tendance inverse, avec une mobilité réduite environ de moitié, si l'on considère l'extraction séquentielle par rapport aux extractions par HCl ou EDTA (Fig. 3a).

Par ailleurs, si l'on veut vérifier les hypothèses avancées ci-dessus, en excluant de l'étude Pb et Ca, on s'aperçoit (Fig. 4) que la relation entre l'extraction simple par HCl et la somme des fractions F3 + F4 + F5 de l'extraction séquentielle est loin d'être évidente, excepté pour Cd et éventuellement Mn. De la même manière, l'extraction simple par l'EDTA ne semble correspondre ni à la somme des fractions F4 + F5 + F6, ni à la somme des fractions F3 + F6 de l'extraction séquentielle, sauf, à nouveau, pour Cd, voire Mn.

#### 4. Conclusion

Peu de travaux mettent en parallèle des résultats obtenus après des lessivages simples et séquentiels sur des sédiments fluviaux [11]. Dans cette étude, en ce qui concerne la comparaison des extractions chimiques en vue de l'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM, nous avons montré que :

- les quantités d'ETM lessivées par les diverses extractions simples et séquentielle testées sont diffé-

rentes, ainsi que l'ordre de mobilité des ETM qui en résulte ;

- l'extraction simple par la solution saline ( $Mg(NO_3)_2$ ) est nettement moins agressive que les autres et semble peu adaptée à une étude de mobilité et biodisponibilité des ETM ;
- les lessivages par l'EDTA ou par HCl apportent des résultats comparables et sont généralement moins agressifs que l'extraction séquentielle (sauf pour le calcium et le plomb) ;
- contrairement aux hypothèses avancées dans la littérature, une comparaison entre la somme de différentes fractions de l'extraction séquentielle et les lessivages avec HCl ou EDTA, ne donne aucun résultat satisfaisant permettant de faire correspondre ces extractions simples à l'une ou l'autre de ces fractions.

Ainsi, pour définir la fraction biodisponible d'un élément d'un sol/sédiment, il reste nécessaire de réaliser des travaux complémentaires, notamment de tests biologiques sur des végétaux, afin de pouvoir corréler les résultats d'extractions chimiques avec des quantités effectivement absorbées par des végétaux.

Par ailleurs, en ce qui concerne la caractérisation des sédiments fluviaux du bassin versant de la Vire, un enrichissement en polluants métalliques (Cd, Pb et Zn) a été observé et serait éventuellement à prendre en compte lors de l'étude de la mortalité inexplicquée des huîtres en baies des Veys.

#### Références

- [1] O. Abollino, M. Aceto, M. Malandrino, E. Mentasti, C. Sarzani, R. Barberis, Distribution and mobility of metals in contaminated sites, Chemometric investigation of pollutant profiles, Environ. Pollut. 119 (2002) 177–193.
- [2] AESN-DIREN, La baie des Veys et ses bassins versants, Éditions Atlas, 1999.
- [3] C.-J. Allègre, G. Michard, Introduction à la géochimie, Presses Universitaires de France, Paris, 1973.
- [4] Y.-J. An, D.H. Kampbell, Total, dissolved and bioavailable metals at lake Texoma marinas, Environ. Pollut. 122 (2003) 253–259.
- [5] J. Audry, S. Schäfer, G. Blanc, J.-M. Jouanneau, Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France), Environ. Pollut. 132 (2004) 413–426.
- [6] S. Audry, J. Schäfer, G. Blanc, C. Bossy, G. Lavaux, Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in



- the Lot-Garonne fluvial system (France), *Appl. Geochem.* 19 (2004) 769–786.
- [7] D. Baize, Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), Inra, Paris, 1997.
- [8] N. Belzile, P. Lecomte, A. Tessier, Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments, *Environ. Sci. Technol.* 23 (1989) 1015–1020.
- [9] A.C. M Bourg, Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility, in : W. Salomons, U. Forstner, P. Mader (Eds.), *Heavy Metals: Problems and Solutions*, Springer, Berlin, 1995, pp. 19–32.
- [10] B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, J.-L. Gonzalez, P. Lazure, D. Auger, I. Truquet, Influence of the Gironde Estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: consequences on the Marennes-Oléron bay (France), *Oceanol. Acta* 23 (2000) 745–757.
- [11] I.S. da Silva, G. Abate, J. Lichtig, J.-C. Masini, Heavy metal distribution in recent sediments of the Tiete-Pinheiros river system in Sao Paulo state, Brazil, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 105–116.
- [12] U. Forstner, Metal speciation: general concepts and applications, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51 (1993) 5–23.
- [13] U. Forstner, M. Kersten, Assessment of metal mobility in dredged material and mine waste by pore water chemistry and solid speciation, in : W. Salomons, U. Forstner (Eds.), *Chemistry and Biology of Solid Waste: Dredged Material and Mine Tailings*, Springer-Verlag, Berlin, 1988, pp. 214–237.
- [14] D.M. Gaiero, J.-L. Probst, P.J. Depetris, S. Bidart, L. Leleyter, Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: their geochemical control and transport to the SW Atlantic ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (19) (2003) 3603–3623.
- [15] J.-M. Jouanneau, B. Boutier, J.-F. Chiffolleau, C. Latouche, I. Phillips, Cadmium in the Gironde fluvio-estuarine system: behaviour and flow, *Sci. Total Environ.* 97/98 (1990) 465–469.
- [16] C. Juste, Mobilité et biodisponibilité des oligo-éléments, in : *Les oligo-éléments et le sol, 2<sup>e</sup> journées de l'analyse de terre*, GEMAS, Éditions Frontières, 1989, pp. 5–15.
- [17] A. Lebourg, T. Sterckeman, H. Ciesielski, N. Proix, Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux traces du sol, *Agronomie* 16 (1996) 201–215.
- [18] L. Leleyter, J.-L. Probst, A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in river sediments, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 73 (2) (1999) 109–128.
- [19] S. McCreedy, G.F. Birch, S.E. Taylor, Extraction of heavy metals in Sydney harbour sediments using 1 M HCl and 0.05 M EDTA and implications for sediment-quality guidelines, *Aust. J. Earth Sci.* 50 (2003) 249–256.
- [20] P. Négrel, C. Grosbois, W. Kloppmann, The labile fraction of suspended matter in the Loire River (France): multi-element chemistry and isotopic (Rb–Sr and C–O) systematics, *Chem. Geol.* 166 (2000) 271–285.
- [21] F. Rapin, A. Tessier, P.G.C. Campbell, R. Carignan, Potential Artifacts in the determination of metal partitioning in sediments by a sequential extraction procedure, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986) 836–840.
- [22] L.M. Shuman, Fractionation method for soil microelements, *Soil Sci.* 140 (1985) 11–22.
- [23] R.A. Sutherland, Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 353–365.
- [24] A.M. Ure, C.M. Davidson, R.P. Thomas, Single and sequential extraction schemes for trace metal speciation in soil and sediment, in : P. Quevauviller, E.A. Maier, B. Griepink (Eds.), *Quality Assurance for Environmental Analysis (BCR)*, Elsevier, 1995, pp. 505–523.