

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

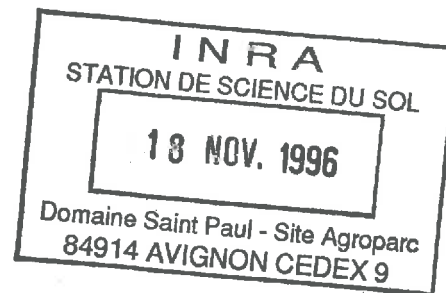
THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université des Sciences et
Technologies de Lille, mention : Sciences
Spécialité : Spectrochimie, Réactivité, Molécules, Solides

ETUDE DE L'EXTRACTION DES METAUX EN
TRACES DE SOLS POLLUES EN VUE DE LA
DETERMINATION DE LEUR BIODISPONIBILITE

par

Annie LEBOURG



Soutenue le 23 octobre 1996 devant le jury composé de :

M^{me} G. RAURET, Université de Barcelone
M. M. ASTRUC, Université de Pau et des Pays de l'Adour
M. A. BERMOND, Institut National Agronomique de Paris - Grignon
M. J.-C. FISCHER, Université de Lille I
M. T. STERCKEMAN, Institut National de la Recherche Agronomique
M. M. HOENIG, Institut de Recherches Chimiques, Ministère des
Classes Moyennes et de l'Agriculture de Belgique

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur

Travail réalisé dans le cadre d'un contrat de trois ans entre la Région Nord-Pas de
Calais et l'Institut National de la Recherche Agronomique

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras, grâce au soutien financier de l'Institut National de la Recherche Agronomique et de la Région Nord - Pas de Calais, et en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Analytique et Marine de l'Université des Sciences et Technologies de Lille I. Que chacun de ces partenaires en soit remercié.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Thibault Sterckeman, Directeur du Laboratoire d'Analyses des Sols de l'INRA d'Arras, pour la confiance dont il a fait part à mon égard, pour ses nombreux conseils et critiques ainsi que pour sa grande disponibilité.

Je remercie Monsieur Henri Ciesielski, Ingénieur de recherche et Chef du laboratoire, et Monsieur Nicolas Proix, Ingénieur d'étude, de m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances en matière de chimie du sol et de chimie analytique. Ils se sont toujours montrés à l'écoute des problèmes techniques que j'ai pu rencontrer et ont su m'apporter une aide précieuse pour les résoudre.

Je suis profondément reconnaissante à Monsieur Jean-Claude Fischer et à Monsieur Michel Wartel, Professeurs à l'Université de Lille I, pour leurs enseignements en matière de spéciation et de techniques de dosage ainsi que pour l'aide scientifique et matériel qu'ils ont fourni lors de la réalisation de ce travail. L'utilisation du modèle confectionné par Monsieur Fischer nous a permis d'acquérir des résultats essentiels à l'orientation de nos recherches.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Isabelle Lamy, de l'INRA de Versailles, Monsieur Alain Gomez, de l'INRA de Bordeaux, et Monsieur Alain Bermond, de l'INA-PG, pour leur disponibilité ainsi que pour les commentaires et les suggestions qu'ils ont formulés tout au long de ce travail. Je remercie aussi plus particulièrement Monsieur Alain Bermond d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je remercie Monsieur Philippe Cambier, de l'INRA de Versailles, pour ses conseils en matière de spéciation.

Je remercie également Christophe Douez, pour le temps qu'il a bien voulu consacré à m'aider lors des analyses de carbone, les stagiaires de l'IUT de Béthune et de l'USTL qui ont participé à l'acquisition de données, et surtout l'ensemble du personnel du laboratoire d'Analyses de Sols qui, par sa serviabilité, sa compétence et sa gentillesse, a contribué à la bonne marche de ce travail et à rendre mon séjour agréable.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
SELECTION DE METHODES D'EXTRACTION	3
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1. Introduction	3
2. Rappel de quelques définitions	3
3. Principales solutions d'extraction	6
3.1. Acides dilués	6
3.2. Complexants organiques	7
3.2.1. <i>Acide éthylène diaminotétraacétique (EDTA)</i>	7
3.2.2. <i>Acide diéthylène triaminepentaacétique (DTPA)</i>	8
3.3. Eau déionisée	10
3.4. Solutions salines non tamponnées	10
3.4.1. <i>Chlorures</i>	10
3.4.2. <i>Nitrates</i>	12
4. Discussion	14
5. Conclusion	16
MISES AU POINT METHODOLOGIQUES	19
CHAPITRE 2: ETUDE METHODOLOGIQUE DES EXTRACTIONS	19
1. Introduction	19
2. Sols utilisés	20
3. Mode de présentation des résultats	20
4. Dosage de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les extraits de sol	21
4.1. Exemple de mise au point de dosage : Pb-NaNO ₃	22
4.2. Autres méthodes de dosage	26
4.3. Validation des méthodes de dosage	28
4.3.1. <i>Mode opératoire</i>	29
4.3.2. <i>Résultats - Conclusion</i>	29
5. Mise au point des protocoles d'extraction	30
5.1. Description du matériel d'extraction et de filtration	32
5.2. Etude des risques de fixation et de contamination par le matériel utilisé	33
5.2.1. <i>Etude de la fixation des métaux en traces sur les parois des tubes à centrifuger</i>	33

5.2.2. Etude de la fixation des métaux en traces sur les filtres	34
5.2.2.1. Double filtration d'extraits de sol	34
5.2.2.2. Simple filtration d'une solution de CaCl_2	36
5.3. Influence de la méthode de filtration sur les concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les extraits de sol et sur la répétabilité des mesures	36
5.3.1. Mode opératoire	36
5.3.2. Résultats	37
5.3.3. Discussion-Conclusion	38
5.4. Etude de la cinétique des extractions	40
5.4.1. Mode opératoire	40
5.4.2. Résultats	40
5.4.3. Conclusion	42
5.5. Conclusion : description des protocoles d'extraction adoptés	42

CHAPITRE 3 : METHODES DE SPECIATION DES METAUX EN TRACES DANS LES EXTRAITS DE SOL 45

1. Introduction	45
2. Modélisation de la spéciation	46
2.1. Le modèle	47
2.2. Formulation de la base de données	47
2.3. Méthodes d'analyse des éléments pris en compte dans les calculs	49
3. Méthode expérimentale d'étude de la spéciation	49
3.1. Description de la méthode	52
3.1.1. Principe	52
3.1.2. Protocole expérimental	54
3.1.3. Conditionnement de la résine	55
3.2. Validation de la méthode de spéciation	55
3.2.1. Essais en milieu CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹	56
3.2.2. Essais en milieu NaNO_3 0,1 mol.l ⁻¹	58
3.2.3. Conclusion	59

APPLICATION A L'ETUDE DE SOLS POLLUES 61

CHAPITRE 4 : ETUDE QUANTITATIVE ET QUALITATIVE D'EXTRAITS DE SOL 61

1. Introduction	61
2. Description des sols étudiés	62
2.1. Sols pollués de la région Nord - Pas de Calais	62
2.2. Sol sableux des Landes	63
3. Extractibilité des métaux en traces	64
3.1. pH des extraits de sol	64
3.2. Concentrations en solution	65

3.3. Concentrations ramenées à la masse de sol	69
3.4. Résultats exprimés en % de la concentration totale	70
3.5. Relation entre l'extractibilité des métaux en traces et les caractéristiques physico-chimiques des sols	71
3.6. Conclusion	74
4. Spéciation des métaux en traces dans les extraits de sol	75
4.1. Comparaison des résultats expérimentaux aux premiers calculs de spéciation	75
4.1.1. Extraits de sol en milieu CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹	76
4.1.2. Extraits de sol en milieu NaNO_3 0,1 mol.l ⁻¹	77
4.2. Correction des constantes de complexation	79
4.3. Résultats des calculs	81
4.3.1. Le cadmium	81
4.3.2. Le cuivre	83
4.3.3. Le plomb	85
4.3.4. Le zinc	88
4.4. Conclusion	90
5. Etude des phénomènes de précipitation dans les extraits de sol	91
5.1. Activités des ions dans les extraits de sol	92
5.2. Etude de l'état de saturation des extraits de sol	95
5.3. Conclusion	102
6. Discussion	102
6.1. Le cadmium	102
6.2. Le cuivre	103
6.3. Le plomb	104
6.4. Le zinc	105
7. Conclusion	106

CHAPITRE 5 : EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA BIODISPONIBILITE DES METAUX EN TRACES DU SOL

1. Introduction	109
2. Résultats	110
2.1. Résultats des extractions	110
2.2. Etat de saturation des extraits de sol	110
2.3. Relation sol-plante	113
3. Discussion - Conclusion	115

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANNEXES

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les métaux en traces présents dans la majorité des sols ont essentiellement une origine géochimique (roche mère, volcans, etc.). Sur certains sites, les activités industrielles, agricoles et domestiques humaines contribuent de façon non négligeable à la teneur totale en métaux des sols. Les contaminants émis par les industries ou apportés avec les épandages agricoles (boues de station d'épuration, engrais et pesticides) s'accumulent dans le sol et subissent divers processus physiques, chimiques et biologiques, qui peuvent conduire une partie des toxiques à migrer vers les nappes phréatiques ou à s'intégrer à la chaîne alimentaire (Adriano, 1986 ; Berrow et Burridge, 1984 ; McGrath, 1987 ; Tyler et al., 1989). Parmi les nombreux métaux susceptibles d'induire des pollutions, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn.

Les éléments en traces tels que, le cuivre, le zinc, le chrome et le nickel sont indispensables au développement des végétaux et/ou des animaux. Cependant, à de trop fortes doses, ils peuvent se révéler toxiques. D'autres, tels que le cadmium et le plomb, dont le caractère indispensable n'a pas été démontré, sont potentiellement toxiques (Adriano, 1986). Quel que soit l'élément, il importe de préciser dans quelle mesure sa présence constitue ou non un risque pour les différents maillons de la chaîne trophique.

La gestion du risque de transfert des métaux en traces du sol à la plante nécessite de mettre au point des outils d'aide au diagnostic. Actuellement, en France, le niveau de pollution d'un sol est évalué au moyen d'une extraction totale, destinée initialement à réglementer l'épandage des boues de station d'épuration (norme AFNOR NF 44-041). Les concentrations ainsi obtenues permettent de quantifier l'enrichissement d'un sol par rapport à sa teneur géochimique, mais il est reconnu qu'elles reflètent mal la quantité de métaux assimilables par les végétaux. En effet, il est admis que seules certaines formes chimiques d'un élément, facilement mobilisables, sont absorbées par les racines. La mise au point de méthodes d'extraction plus sélectives vis à vis des différents compartiments du sol et des espèces chimiques constituerait un moyen d'améliorer l'évaluation du transfert des métaux du sol aux plantes. De telles extractions sont normalisées ou en cours de normalisation dans différents pays européens, mais font défaut en France. Ces méthodes ont pour avantage d'être relativement simples et rapides de mise en oeuvre. Cependant, l'intérêt des résultats qu'elles fournissent est sujet à controverse. De plus, les protocoles d'extraction proposés sont multiples et souvent adaptés à l'étude de l'association spécifique d'un sol et d'une plante (Ure, 1995). Par conséquent, d'un point de vue pratique, les résultats publiés sont généralement inexploitable en terme d'évaluation du risque de transfert dans des conditions autres que celles adoptées lors de l'essai sur lequel on se base. En d'autres termes, il ne suffit pas de montrer l'intérêt que comporte une méthode d'extraction. Il convient également de mettre au point un référentiel d'interprétation des résultats de l'extraction.

Les auteurs des extractions se sont principalement attachés à valider les méthodes en recherchant des corrélations entre les teneurs en métaux extraits des sols et celles dosées dans des végétaux (Kiekens, 1995). Ce n'est que depuis peu que la nécessité d'étudier les aspects analytiques et méthodologiques des techniques d'extraction a été soulignée (Houba, 1995). De même, la compréhension de la mise en solution des éléments du sol et la description qualitative de la composition des extraits sont peu abordées. Pourtant, elles sont susceptibles d'aider à expliquer les échecs de certains essais de validation. En effet, les faibles concentrations relevées dans la majorité des extraits de sol et la complexité de la matrice rendent les analyses souvent difficiles. De plus, si l'on suppose que l'extraction permet d'estimer la composition de la solution du sol, la comparaison des phénomènes physico-chimiques envisagés dans les extraits de sols à ceux observés dans les sols en place peut conduire à justifier l'intérêt d'un réactif.

En conséquence, les objectifs de cette thèse sont :

- de réaliser un travail de synthèse bibliographique afin de mettre en évidence une ou plusieurs méthodes d'extraction chimique permettant d'évaluer dans de nombreux cas la fraction biodisponible, c'est à dire assimilable par les végétaux, de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn de sols pollués.
- de mettre au point des protocoles d'extraction et des méthodes d'analyses permettant de s'affranchir, ou tout au moins de limiter, les problèmes analytiques engendrés par l'utilisation de réactifs d'extraction.
- de décrire la composition quantitative et qualitative des extraits de sol et d'étudier le fonctionnement physico-chimique des extractions afin de comprendre les différences d'extractibilité des métaux en traces par les diverses solutions, et d'orienter le choix d'une méthode en fonction des similitudes observées entre les processus qui contrôlent les concentrations dans les extraits de sol et ceux qui régulent la solubilisation et la spéciation des éléments dans la solution du sol.

SELECTION DE METHODES
D'EXTRACTION

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1. INTRODUCTION

De nombreuses méthodes d'extraction chimique relativement simples et rapides ont été mises au point afin d'estimer la biodisponibilité des métaux en traces du sol. Leur principe est basé sur un compromis entre la mise en solution plus ou moins sélective des éléments présents dans le sol (solution du sol et fraction échangeable) et la sensibilité analytique des appareils de dosage (Gupta, 1984 ; Juste, 1988). Leur but est de simuler les phénomènes qui contrôlent la biodisponibilité des éléments en traces du sol. Elles nécessitent des normes d'interprétation de l'analyse de sol calées sur la réponse du végétal (Laurent et Castillon, 1989), l'objectif étant de s'affranchir des tests biologiques par la suite. Des relations mathématiques sont donc recherchées entre les quantités de métaux extraites du sol et celles prélevées par les végétaux. Une corrélation significative entre ces données montre que l'extractant est un indicateur valable du risque de transfert des métaux en traces du sol à la plante, même s'il ne permet pas de mesurer directement la quantité de métal réellement biodisponible.

Les techniques d'extraction ont été initialement développées pour diagnostiquer des carences. Certaines d'entre elles sont normalisées dans divers pays (tableau 1). Leur application à l'estimation des risques de toxicité est actuellement étudiée (Pays-Bas, Allemagne) ou déjà normalisée (Suisse) (VSBo, 1986 ; Houba et al., 1990 ; DIN, 1993).

La synthèse bibliographique présentée ici reprend les principaux résultats publiés depuis environ vingt ans concernant les essais d'évaluation de la biodisponibilité de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn à l'aide de solutions d'acides dilués, de complexants organiques, d'eau et de solutions salines non tamponnées. Le but de cette synthèse est de sélectionner les méthodes d'extraction chimique qui feront l'objet des études méthodologiques et de spéciation.

2. RAPPEL DE QUELQUES DEFINITIONS

Utilisées avec des significations variées, les notions d'extractibilité, de biodisponibilité, de mobilité et de spéciation sont parfois confondues. Aussi, afin d'éviter toute confusion entre ces termes, il nous a semblé nécessaire de les définir.

L'extraction chimique est la mise en solution aqueuse d'une fraction d'un ou de plusieurs éléments présents dans la phase solide du sol. Lorsqu'une seule extraction est pratiquée sur un échantillon de sol, elle est qualifiée "d'extraction simple". En revanche, si plusieurs solutions d'extraction sont utilisées successivement sur un même aliquote de sol, on parle alors "d'extraction séquentielle". Dans chacun de ces

cas, l'extraction est suivie du dosage de la totalité de l'élément passé en solution, au moyen d'une technique adaptée (colorimétrie, spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique, potentiométrie, etc.). Nous avons choisi de ne traiter dans cette synthèse que le cas des extractions simples. Les extractions séquentielles sont difficiles et longues à réaliser. En outre, leur principe de fonctionnement physico-chimique est contesté et sujet à controverse. En effet, chaque solution d'extraction est susceptible d'agir sur plusieurs fractions du sol et pas aussi sélectivement que prévu (Hirner, 1992 ; Whalley et Grant, 1993). De plus, lors de la mobilisation d'une forme chimique d'un métal, il se produirait une redistribution de ce métal dans les diverses fractions du sol, ce qui biaiserait les résultats escomptés (Roger, 1986 ; Robbe, 1987 ; Bermond et Malenfant, 1990 ; Nirel et Morel, 1990 ; Hirner, 1992 ; Xiao-Quan et Bin, 1993). Cependant, selon Belzile et al. (1989) et Tessier et Campbell (1991), l'erreur ainsi introduite serait négligeable.

Tableau 1. Méthodes d'extraction non totale des éléments en traces du sol normalisées ou proposées à la normalisation en Europe.

Pays	Méthode	Objectif	Référence
Allemagne	NH_4NO_3 1 mol.l ⁻¹	Détermination des éléments en traces mobiles	DIN, 1993
France	$\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 0,01 mol.l ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 mol.l ⁻¹ , pH = 7	Évaluation des teneurs assimilables en Cu, Zn et Mn (conseils en fertilisation)	AFNOR, 1994
	DTPA 0,005 mol.l ⁻¹ + TEA 0,1 mol.l ⁻¹ + CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹ , pH = 7,3	Évaluation des teneurs assimilables en Cu, Zn, Fe et Mn (conseils en fertilisation)	AFNOR, 1994
Italie	EDTA 0,02 mol.l ⁻¹ + $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,5 mol.l ⁻¹ , pH = 4,65	Évaluation de la biodisponibilité de Cu, Zn, Fe et Mn pour des sols de pH acide	UNICHIM, 1991
	DTPA 0,005 mol.l ⁻¹ + TEA 0,1 mol.l ⁻¹ + CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹ , pH = 7,3	Évaluation de la biodisponibilité de Cu, Zn, Fe et Mn pour des sols de pH neutre et basique	UNICHIM, 1991
Pays-Bas	CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹	Évaluation de la biodisponibilité et de la mobilité des métaux lourds de sols pollués	Houba et al., 1990
Suisse	NaNO_3 0,1 mol.l ⁻¹	Détermination de la teneur soluble en métaux lourds (Cu, Zn, Cd, Pb et Ni) et évaluation des risques d'écotoxicité	VSBö, 1986
Royaume-Uni	EDTA 0,05 mol.l ⁻¹ pH = 4	Évaluation de la biodisponibilité de Cu	MAFF, 1981

On peut définir l'extractibilité comme la faculté d'un élément à passer en solution. Elle est fonction de la solution d'extraction (nature et concentration) et des conditions opératoires suivies (rapport sol/solution, durée et mode d'agitation, température,

méthode de centrifugation et de filtration, etc.) mais également de la matrice étudiée et de l'état de l'élément dans le sol (Lindsay et Norvell, 1978 ; Sanders et Adams, 1987 ; Alloway et al., 1988 ; Chowdhury et al., 1992 ; He et Singh, 1993 ; Jopony et Young, 1994).

La biodisponibilité est entendue comme la potentialité d'un élément du sol à être absorbé par un végétal. Les conditions expérimentales suivies pour l'estimer mettent en oeuvre un ensemble de facteurs qui influent fortement sur la capacité des éléments du sol à migrer vers les tissus végétaux. Ainsi, la biodisponibilité est relative à une variété végétale, un stade de développement, des pratiques culturales, au type de sol et à sa profondeur.

La mobilité est définie par la capacité d'un élément à migrer d'un point à un autre, à passer d'une forme chimique à une autre ou à changer de phase (passage de la phase solide à la phase liquide principalement) (Juste, 1988). Cette notion inclut implicitement le facteur temps sans le qualifier de façon précise. Ainsi, Gupta (1992) distingue une fraction mobile (à court terme) et une fraction mobilisable (à long terme).

Enfin, on considère que la spéciation est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments du sol ou de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence, etc.).

Il est possible de relier entre eux les différents concepts définis. Ainsi, il est admis que la biodisponibilité et la mobilité d'un élément du sol dépendent de sa spéciation (Brümmer et al. 1986). En outre, l'extraction chimique est utilisée pour évaluer la biodisponibilité, la mobilité et la spéciation. En effet, il est classique de comparer les teneurs extraites chimiquement du sol à celles que renferment les végétaux et de rechercher des "corrélations sol-plante". Ces comparaisons peuvent être réalisées sur la végétation spontanée ou cultivée. Afin de mieux maîtriser les conditions expérimentales (climatologie en particulier), on préfère généralement les cultures en vase de végétation sous serre aux cultures de plein champ. Cependant, les cultures en pot reproduisent mal les conditions normales d'enracinement et peuvent, en raison du confinement racinaire, perturber l'absorption par le végétal (Jackson et Alloway, 1991). De façon analogue, il peut être envisagé d'estimer la mobilité à partir de l'extractibilité, ce qui nécessite au préalable une étude spécifique du site (caractérisation du bassin versant, étude lysimétrique, simulation de la percolation à l'aide de colonnes de sol,...) en vue de la mise en évidence d'une relation extractibilité-mobilité valable uniquement dans le cas examiné. Quant à la spéciation, elle est habituellement étudiée au moyen d'extractions séquentielles ou simples. Ainsi, les fractions de métaux considérées comme échangeables, liées à la matière organique, aux carbonates ou à d'autres constituants de la phase solide du sol peuvent être quantifiées, sous réserve des critiques énoncées plus haut. La répartition des éléments dans les différents compartiments du sol et la forme chimique sous laquelle ils se trouvent dans ces compartiments sont également définies à l'aide de modèles ou de techniques analytiques adaptées à la fraction étudiée, passés en revue récemment par Glidewell et Goodman (1995), Greenway (1995), Lumsdon et Evans (1995), Pickering (1995) et Ritchie et Sposito (1995).

3. PRINCIPALES SOLUTIONS D'EXTRACTION

Avec l'amélioration des performances des techniques de dosages, les méthodes d'extraction chimique ont évolué vers l'utilisation de solutions de moins en moins agressives vis à vis du sol. Ces extractions sont parfois qualifiées de douces ou de ménagées. Dans la littérature publiée lors de ces deux dernières décennies, quatre types de solution d'extraction sont principalement cités : les acides dilués, les complexants organiques, les solutions salines et l'eau pure. Les conditions expérimentales mises en oeuvre pour tester la valeur prédictive de ces solutions sont particulièrement variées en ce qui concerne à la fois le protocole d'extraction chimique choisi et les méthodes de culture suivies (espèce végétale, caractéristiques physico-chimiques du sol, culture en serre ou en champ, etc.) qui permettent d'établir les corrélations. Or elles influencent fortement les résultats d'estimation de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. C'est pourquoi elles sont précisées dans la discussion de la plupart des données reprises ici.

3.1. Acides dilués

Les quantités totales de métaux contenus dans le sol sont couramment déterminées en utilisant des acides forts concentrés. En revanche, l'évaluation de la fraction biodisponible est parfois réalisée à l'aide d'acides dilués, tels que CH_3COOH $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, HCl $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ou le mélange de divers acides.

Différentes études citées par Lindsay et Cox (1985), réalisées dans des rizières, montrent une bonne corrélation sol-plante pour Zn en utilisant HCl $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. De même, Hughes et Noble (1991) ont observé des relations entre les quantités de Cr et de Ni assimilées par des végétaux hyperaccumulateurs se développant sur un sol dérivé de serpentinite et les teneurs extraites du sol par de l'acide acétique $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Un mélange d'acides nommé "Mehlich 1", composé d' HCl $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ et d' H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol.l}^{-1}$, a également été testé. Ainsi, dans le cas d'essais sur des sols amendés par des boues, Mulchi et al. (1992) ont montré l'existence d'une corrélation entre le contenu en Zn, Cu, Ni et Cd d'extraits de sol et les teneurs relevées dans du tabac. En revanche, la solution "Mehlich 1" ne semble pas adaptée à l'estimation de la biodisponibilité de Zn vis à vis du maïs sur des sols carencés enrichis par du sulfate de zinc (Lins et Cox, 1988). Ceci pourrait s'expliquer par son trop fort pouvoir d'extraction (elle peut extraire les deux tiers du Zn total) et par le fait que les quantités extraites ne sont pas influencées par les variations de pH du sol alors que ces dernières agissent sur l'absorption du métal par la plante (Lins et Cox, 1988).

D'une façon générale, l'extraction par les solutions acides diluées se montre trop agressive et peu discriminante vis à vis des différentes formes sous lesquelles les éléments en traces sont présents dans le sol. Dans ces conditions, la modélisation de l'absorption de ces éléments par les plantes est rarement réalisable (Juste et Soldà, 1988 ; Didier et al., 1992).

3.2. Complexants organiques

Les complexants organiques mettraient en solution les éléments échangeables ainsi que ceux complexés principalement par la matière organique et ceux fixés sur les hydroxydes (de Fe, Mn, Al) du sol susceptibles d'être eux-mêmes mis en solution par le réactif (Shuman, 1988 ; Gatti et al., 1991 ; Didier et al., 1992 ; Sheppard et Thibault, 1992). L'EDTA et le DTPA sont les composés les plus utilisés pour évaluer la biodisponibilité de Cd, Zn, Ni, Cu et Pb. Pour chacun d'eux diverses méthodes sont proposées (Beckett, 1989).

3.2.1. Acide éthylène diaminotétraacétique (EDTA)

En Angleterre, l'EDTA 0,05 mol.l⁻¹ ajusté à pH 4 a été choisi pour estimer la quantité de Cu biodisponible (MAFF, 1981). Cette même solution d'extraction semble également satisfaisante pour évaluer la quantité de Ni assimilable par des végétaux hyperaccumulateurs de métaux se développant sur un sol dérivé de serpentinite (Hughes et Noble, 1991). Quant au B.C.R. (Bureau Communautaire des Références), il recommande l'EDTA (forme acide) 0,05 mol.l⁻¹ ajusté à pH 7 par addition de soude, pour extraire Cd, Cu, Pb, Ni et Zn. En France, une norme AFNOR (Association Française de Normalisation) propose une solution de Na₂-EDTA 0,01 mol.l⁻¹ dissous dans l'acétate d'ammonium molaire, ajusté à pH 7, afin de définir les teneurs en Cu, Zn et Mn assimilables, en vue de conseils en fertilisation ou de diagnostiquer des carences (AFNOR, 1994).

McLaren et al. (1984) ont effectivement observé des corrélations sol-plante pour Cu et pour Zn extraits par Na₂-EDTA 0,04 mol.l⁻¹, ajusté à pH 6, lors de l'étude de l'assimilation de ces éléments par de la luzerne présente sur de nombreux sites de Nouvelle Zélande, potentiellement carencés en Cu et en Zn. De même, Haq et Miller (1972) ont montré qu'une solution d'EDTA 0,01 mol.l⁻¹ dans (NH₄)₂CO₃ 1 mol.l⁻¹, ajusté à pH 8,6, permettait d'évaluer la quantité de Zn susceptible d'être assimilée par le maïs (étude en serre de 85 sols relativement pauvres en zinc).

Mehlich (1984) a mis au point une solution d'extraction, dite "Mehlich 3", renfermant divers composés dont l'EDTA (CH₃COOH 0,02 mol.l⁻¹ + NH₄NO₃ 0,25 mol.l⁻¹ + NH₄F 0,015 mol.l⁻¹ + HNO₃ 0,013 mol.l⁻¹ + EDTA 0,001 mol.l⁻¹). D'après Tucker et Hight (1990), cette méthode a l'avantage de fournir des résultats reproductibles pour l'extraction de Zn et de Cu. Il semble que les teneurs en cuivre extrait d'un sol acide pollué soient corrélées avec les teneurs que renferment les racines de *Citrus sp.* (Alva et al., 1993). De même, les essais de Mulchi et al. (1992) soulignent l'intérêt d'utiliser cet extractant pour évaluer la biodisponibilité de Zn, Cu, Ni et Cd de sols pollués, cultivés en tabac.

La méthode de Lakanen et Erviö (1971) (EDTA 0,02 mol.l⁻¹ + CH₃COOH 0,5 mol.l⁻¹ + NH₄CH₃COO 0,5 mol.l⁻¹, pH ajusté à 4,65) se révèle plus ou moins satisfaisante, selon les métaux et les sols considérés, pour estimer la biodisponibilité (Lindsay et Norvell, 1978 ; Lindsay et Cox, 1985 ; Gatti et al., 1991 ; Roca et Pomares, 1991 ; Gupta et Aten, 1993). Son emploi ne serait à prescrire que dans le cas de sols acides, comme cela est souligné dans la norme italienne pour Fe, Mn, Zn et Cu (UNICHIM, 1991). Cependant, les quantités ainsi extraites, ou suivant la norme AFNOR, se révèlent souvent élevées et peu corrélées aux teneurs réellement biodisponibles (Didier et al.,

1992 ; Gupta et Aten, 1993). En effet, ce réactif a tendance à mobiliser les éléments retenus dans des compartiments du sol que les racines ne peuvent atteindre. Une étude de Hogg et al. (1993) souligne ainsi que l'utilisation de l'EDTA conduit à surestimer Cu assimilable. Cette surestimation serait issue de l'affinité entre l'EDTA et le cuivre et de la mise en solution par l'agent chélatant de composés organiques, auxquels le cuivre est fortement lié (Andersson, 1975). Shuman (1988) envisage également que les composés organiques ainsi libérés agissent à leur tour comme des complexants, amplifiant ainsi la mise en solution de Cu. Des résultats comparables obtenus pour Pb sont expliqués par ces mêmes hypothèses (Andersson, 1975). Pour améliorer les corrélations sol-plante, Sillanpää (1982) propose de corriger la concentration en Cu extrait par le réactif de Lakanen et Erviö en fonction de la teneur en matière organique du sol. De la même façon, Laurent et Castillon (1989) préconisent d'intégrer aux modèles de prévision de carence en cuivre la teneur en matière organique et/ou la teneur en P_2O_5 en fonction du type de sol. En effet, il existe un antagonisme entre le cuivre et la matière organique et, dans une moindre mesure, le phosphore. On note également que la nature même de la matière organique est à considérer : les acides humiques insolubilisent le cuivre, alors que les acides fulviques forment avec cet élément des composés solubles assimilables par les végétaux.

3.2.2. Acide diéthylène triaminepentaacétique (DTPA)

Le DTPA possède un pouvoir d'extraction plus faible que celui de l'EDTA mais plus fort que celui des solutions salines (Jackson et Alloway, 1991 ; Roca et Pomares, 1991 ; Gupta et Aten, 1993). Contrairement à ces dernières, le DTPA serait capable de solubiliser une partie des métaux fixés sur les oxydes de manganèse (Shuman, 1988).

Initialement son emploi a été préconisé par Lindsay et Norvell (1978) pour diagnostiquer les carences en Fe, Zn, Mn et Cu de sols de pH neutre à alcalin. Le réactif qu'ils proposent est constitué de DTPA $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, de triéthanolamine (TEA) $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. La présence de CaCl_2 et de TEA dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO_3 et la libération trop importante de métaux. Pour obtenir la complexation optimale de Fe, Mn, Zn et Cu, le pH de la solution d'extraction est amené à 7,3 ; il correspond également au pH des sols étudiés (Lindsay et Norvell, 1978). Divers essais de culture (maïs, sorgho et blé) réalisés principalement sous serre, dans des conditions correctes d'utilisation (sols de teneurs faibles en métaux, de pH neutre à alcalin et application à l'étude de Fe, Mn, Zn et Cu) ont montré l'intérêt de cette méthode (Haq et Miller, 1972 ; Lindsay et Norvell, 1978 ; Morel et Guckert, 1984 ; Lindsay et Cox, 1985 ; O'Connor, 1988 ; Gatti et al., 1991 ; Roca et Pomares, 1991). Sillanpää (1982) a également mis en évidence de bonnes corrélations sol-plante pour Cu et pour Zn lors de l'étude de plus de trois mille sites répartis dans le monde entier, cultivés en blé et en maïs. Ce réactif est utilisé en Italie pour évaluer les teneurs en Fe, Mn, Zn et Cu assimilables de sols basiques (UNICHIM, 1991). En France, cette méthode est normalisée pour les mêmes éléments, sans restriction de pH (AFNOR, 1994).

Dans le cas de sols pollués et de métaux autres que Fe, Zn, Mn et Cu, les résultats obtenus avec la méthode d'extraction de Lindsay et Norvell (1978) divergent selon les éléments étudiés et les conditions expérimentales adoptées. Ainsi, Roca et Pomares

(1991) ont observé une corrélation sol-plante dans le cas du maïs, de la pomme de terre et de la laitue pour Cd, Cu, Zn et Ni, mais pas pour Cr, sur un sol calcaire pollué par des boues de station d'épuration. Les études de la biodisponibilité de Cd réalisées par Street et al. (1977) (culture en serre de maïs sur des sols de pH neutre à alcalin enrichis en Cd) ainsi que par Juste et Tauzin (1992) (culture en serre de ray-grass sur des sols acides amendés par des boues) aboutissent à des conclusions identiques. De même, Adams et Kissel (1989) ont pu relier l'absorption de Cu et de Ni, mais pas de Zn, par du soja cultivé sur des sols de pH acide à neutre ayant reçu des apports de boues et de Ca(OH)_2 ou de FeCl_2 aux quantités extractibles par le réactif. Brown et al. (1989) observent une bonne corrélation entre la concentration en Ni extrait par le DTPA et celle déterminée dans divers organes de végétaux (grain d'avoine et ray-grass) récoltés après culture en serre sur des sols possédant des pH différents, enrichis en Ni et en Cd par l'apport de boue. En revanche, aucune corrélation sol-plante n'est relevée pour le cadmium. D'autres essais ont également révélé l'absence de valeur prédictive du DTPA pour divers sols pollués. Ainsi, Kuo (1990) a constaté une faible corrélation sol-plante entre Cd extrait par le DTPA et Cd assimilé par des cardes cultivées sur des sols acides amendés par des boues. D'autre part, Hamilton et Westermann (1991) n'observent pas de corrélations entre les concentrations en Zn extrait et celles que renferment des haricots cultivés sur un sol enrichi en zinc (ZnSO_4). Enfin, l'assimilation de Cd et de Pb par du ray-grass cultivé sous serre sur deux sols acides amendés par une boue ou enrichis par $\text{Pb(NO}_3)_2$ et $\text{Cd(NO}_3)_2$ n'a pu être évaluée à l'aide du DTPA (Hooda et Alloway, 1993). En effet, alors que l'apport de métaux au sol (pollution accidentelle ou enrichissement expérimental) provoque généralement une augmentation de la concentration dans la solution d'extraction, on n'observe pas systématiquement en parallèle un accroissement de l'assimilation par les végétaux (O'Connor, 1988). Pour obtenir une meilleure estimation des teneurs en Cd, Zn, Pb et Cu sur des sols acides, il est recommandé d'introduire les valeurs du pH, du taux de matière organique et de la teneur en oxydes de fer amorphes dans des modèles simples de prédiction de l'assimilation (Lindsay et Norvell, 1978 ; Morel et Guckert, 1984 ; Kuo, 1990). Néanmoins, il semble que les phénomènes de compétition entre les éléments présents dans les extraits de sols acides ou pollués et la possible saturation de la capacité de complexation du réactif soient un frein à l'estimation des risques de toxicité liés à la biodisponibilité des métaux en traces à l'aide d'un chélatant (Schneider, 1989).

En horticulture, et de même que Lindsay et Norvell, Alt et Peters (1992) suggèrent, d'évaluer la biodisponibilité des éléments présents dans le sol à l'aide d'un mélange de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ et de DTPA $0,002 \text{ mol.l}^{-1}$. Ils ont ainsi montré que, pour des sols acides à neutres, enrichis en Cu et où sont cultivés des chrysanthèmes, la solution d'extraction ne permettait pas d'estimer la teneur en Cu biodisponible au delà d'une concentration en cuivre de $0,36 \text{ mg.l}^{-1}$ dans l'extrait de sol. En effet, passé ce seuil, alors que la concentration en Cu en solution augmente, la teneur dans le végétal demeure relativement constante.

D'après O'Connor (1988), l'utilisation d'une solution de DTPA dans de l'hydrogencarbonate d'ammonium (AB-DTPA) est restreinte aux mêmes conditions que celles définies dans la méthode de Lindsay et Norvell (sols de teneurs faibles en métaux, de pH neutre à alcalin et application à l'étude de Fe, Mn, Zn et Cu). Cependant, elle aurait l'avantage d'être nettement plus rapide d'exécution (15 minutes d'agitation au lieu de 2 heures). De plus, comme les quantités extraites en

Zn, Pb, Cd et Ni par une solution de AB-DTPA et par le réactif de Lindsay et Norvell sont significativement corrélées, on en a déduit que l'utilisation de AB-DTPA pourrait avantageusement remplacer celle du DTPA (Soltanpour et Workman, 1979 ; Boon et Soltanpour, 1991).

3.3. Eau déionisée

La solution du sol constitue le principal compartiment dans lequel les racines puisent les éléments nutritifs nécessaires au développement de la plante (Coïc et Coppenet, 1989). Ce constat a conduit à suggérer d'utiliser l'eau comme un réactif simulant bien les conditions naturelles.

D'après Didier et al. (1992) et Mench et al. (1992), l'extraction de Cd, Cu, Zn, Pb et Ni par de l'eau déionisée permettrait une bonne évaluation des risques de transfert de ces métaux extraits de sols pollués. Cependant cette technique pose différents problèmes analytiques. En effet, l'extraction à l'eau ne permet pas une floculation adéquate de la suspension, ce qui perturbe le dosage ou donne des résultats par excès en raison de la présence dans le réactif de particules colloïdales en suspension porteuses de l'élément recherché. D'autre part, les mesures sont rendues difficiles du fait des faibles quantités mises en solution et de phénomènes d'interférence chimique (Sanders et al., 1987 ; Didier et al., 1992). Ce type d'évaluation serait donc plutôt adapté à l'étude affinée de sols pollués et nécessiterait un appareillage de mesure performant.

3.4. Solutions salines non tamponnées

Sous ce terme sont regroupées les solutions de sels divers : BaCl_2 , AlCl_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , NH_4NO_3 , etc.. Selon les méthodes employées, la concentration en sels des solutions varie généralement de $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ à 1 mol.l^{-1} . La solubilisation des métaux se ferait essentiellement par réaction d'échange cationique, le passage en solution pouvant être influencé par les capacités complexantes de l'anion accompagnant ou du cation lui-même.

3.4.1. Chlorures

L'extraction de Cd, Zn et Ni par BaCl_2 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ a permis une bonne évaluation de la biodisponibilité de ces éléments vis à vis du ray-grass dans le cas d'un sol de pH acide, amendé par des boues de station d'épuration (Juste et Soldâ, 1988). Les teneurs obtenues dans BaCl_2 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ sont sensiblement les mêmes que celles relevées dans CaCl_2 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Dans le but d'extraire le chrome et le nickel de sols dérivés de serpentinite, Hughes et Noble (1991) ont testé AlCl_3 $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$. Aucune corrélation sol-plante (végétaux en place, hyperaccumulateurs de métaux) n'a été relevée pour le chrome. En revanche, cette solution a permis une estimation correcte de l'assimilation du nickel.

Tableau 2. Coefficients de détermination de régressions linéaires réalisées entre les concentrations dans CaCl₂ et les teneurs dans diverses plantes.

Elément	Concentration de la solution	Végétal	Taille de la population	Coefficient de détermination (r ²)	Source	
Cd	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,40 (log)*	Gupta et Aten, 1993	
		Ray-grass		0,58 (log)		
	0,05 mol.l ⁻¹	Laitue		0,48 (log)		
		Ray-grass		0,62 (log)		
	0,01 mol.l ⁻¹	Laitue		0,45 (log)		
		Ray-grass		0,54 (log)		
	0,05 mol.l ⁻¹	Laitue	40	0,46 (log)		Jackson et Alloway, 1991
		Chou		0,69 (log)		
0,05 mol.l ⁻¹	Ray-grass	7	0,64	Juste et Soldâ, 1988		
0,01 mol.l ⁻¹	Laitue	50	0,83 (log)	Novozamsky et al., 1993		
	Endive		0,65 (log)			
0,05 mol.l ⁻¹	Maïs	4	r ² > 0,81	Mench et al., 1992		
0,1 mol.l ⁻¹	Ray-grass	26	0,87	Wu, 1989		
Cu	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,35 (log)	Gupta et Aten, 1993	
		Ray-grass		0,54 (log)		
	0,05 mol.l ⁻¹	Laitue		0,36 (log)		
		Ray-grass		0,69 (log)		
	0,01 mol.l ⁻¹	Laitue		0,36 (log)		
		Ray-grass		0,75 (log)		
0,1 mol.l ⁻¹	Orge	40	0,69 (log)	Sanders et al., 1987		
	Betterave		0,20-0,77 (log)			
	Trèfle		0,18-0,38 (log)			
Zn	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,75 (log)	Gupta et Aten, 1993	
		Ray-grass		0,68 (log)		
	0,05 mol.l ⁻¹	Laitue		0,77 (log)		
		Ray-grass		0,69 (log)		
	0,01 mol.l ⁻¹	Laitue		0,69 (log)		
		Ray-grass		0,64 (log)		
	0,05 mol.l ⁻¹	Ray-grass	7	0,73		Juste et Soldâ, 1988
	0,1 mol.l ⁻¹	Orge	40	0,69 (log)		Sanders et al., 1987
Betterave		0,65-0,94 (log)				
Trèfle		0,74-0,79 (log)				
Ni	0,05 mol.l ⁻¹	Laitue	16	0,04	Gupta et al., 1987	
	0,05 mol.l ⁻¹	Ray-grass	7	0,85	Juste et Soldâ, 1988	
	0,1 mol.l ⁻¹	Betterave	40	0,77-0,94 (log)	Sanders et al., 1987	
	Trèfle	0,71-0,88 (log)				

* concentrations exprimées en log

L'efficacité du chlorure de calcium, à différentes concentrations, pour évaluer la biodisponibilité de Cd, Zn, et Ni, contenus dans des sols pollués et de pH varié est montrée par diverses études faisant intervenir la culture de multiples espèces végétales (Sauerbeck et Stypereck, 1984 ; Sanders et al., 1987 ; Wu, 1989 ; Mench et al., 1992 ; Mench, 1993 ; Novozamsky et al., 1993). Quelques résultats sont reportés dans le tableau 2. Les raisons invoquées pour expliquer cette efficacité, si la solution est centimolaire, sont d'une part la faible modification du pH naturel du sol lors de l'extraction, d'autre part le déplacement aisé par Ca^{2+} des ions fixés sur le complexe argilo-humique du sol (réaction d'échange) et enfin la similitude entre la composition qualitative et quantitative de la solution du sol avec la solution d'extraction, excepté en ce qui concerne les chlorures (Houba et al., 1990 ; Houba et Novozamsky, 1993). Cependant, d'après Jackson et Alloway (1991), l'extraction de Cd par CaCl_2 0,1 mol.l⁻¹ serait représentative de l'assimilation par les plantes (laitue et chou) seulement si le pH du sol est supérieur à 5,5. De plus, l'emploi de CaCl_2 est susceptible de surestimer la fraction extractible de Cd par la formation de complexes avec Cl^- (Gupta et Aten, 1993). Pour la même raison, l'évaluation de Zn par cette méthode est contestée (Gupta et Aten, 1993). Dans le cas de Cd, cet inconvénient peut être limité en intégrant le pH et la teneur en Zn (ion en compétition avec Cd) dans les équations de corrélation sol-plante (Houba et Novozamsky, 1993). Les teneurs en Cu extrait par CaCl_2 0,01 mol.l⁻¹ peuvent se révéler proches des limites de détection et donc difficilement exploitables (Alt et Peters, 1992). Lorsque ce n'est pas le cas, des corrélations significatives entre les concentrations en Cu dans les extraits de sol et les teneurs dans les végétaux sont parfois observées (tableau 2).

3.4.2. Nitrates

Pour éviter les phénomènes de complexation de l'ion étudié et les problèmes de dosage par spectrométrie d'absorption atomique en four engendrés par l'ion chlorure (Didier et al., 1992), des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de NaNO_3 et de NH_4NO_3 sont aussi utilisées. L'emploi de ces solutions a également été développé afin de permettre le dosage des éléments en traces par polarographie, technique pour laquelle l'emploi du nitrate est quasiment indispensable.

Les tests réalisés à l'aide de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol.l⁻¹ se sont avérés satisfaisants pour Cd, Zn, Cu, Ni et Pb lors d'essais en serre et au champ, sur des sols acides à neutres pollués (Didier et al., 1992 ; Mench et al., 1992), mais sont encore trop peu nombreux pour permettre d'apprécier l'efficacité de ce réactif.

Le NaNO_3 aurait également pour avantage de ne pas perturber le pH du sol et de ne pas avoir de propriétés complexantes (Gupta et Aten, 1993). Malgré des concentrations en solution parfois proches des limites de détection, Gupta et Aten (1993) montrent que les faibles quantités de Cd, Zn, et Cu extraits de sols pollués sont corrélées aux teneurs relevées dans des végétaux (laitue et ray-grass) (tableau 3) et sont proches de celles de la solution du sol. De bonnes corrélations ont également été obtenues lors de l'estimation de l'assimilation de Cd par le maïs, les feuilles et les racines de radis et les feuilles d'épinard (Gupta, 1984 ; Gupta et Stadelmann, 1984), de Cu par le maïs (Gupta, 1987) et de Ni par la laitue (Gupta et al., 1987). Parallèlement, on a observé que l'influence de paramètres tels que le pH et la capacité d'échange cationique sur les équilibres entre les phases solide et liquide du

sol, tout comme les compétitions entre ions (Cd et Pb) pour les mêmes sites, sont correctement simulées par l'extraction au NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ (Gupta et Stadelmann, 1984 ; Gupta, 1987). Il en résulte que les concentrations en métaux solubles pouvant induire des concentrations toxiques dans les végétaux sont indépendantes des caractéristiques physico-chimiques des sols. Ainsi, après de nombreux essais de culture en serre, des valeurs guides maximales tolérables dans les extraits de sol ont été définies et normalisées en Suisse (VSBo, 1986). Afin de vérifier la pertinence de ces valeurs pour évaluer les risques de toxicité en Cd, Zn et Cu, Gupta (1991) a réalisée une étude sur 25 parcelles polluées où ont été cultivés du ray-grass et de la laitue. Il a obtenu des diagnostics satisfaisants, sauf dans le cas de l'assimilation du cadmium par la laitue. En effet, il a relevé des teneurs élevées dans les feuilles alors que les quantités de Cd extrait des sols sont très faibles. Concernant le cuivre, la valeur seuil définie s'avère trop forte pour distinguer correctement, sur l'ensemble des sols, tout risque de toxicité. Le cas du plomb n'est que rarement abordé. En effet, les concentrations assimilées par les végétaux sont souvent trop faibles pour définir toute relation sol-plante (Gupta et Aten, 1993).

Tableau 3. Coefficients de détermination de régressions linéaires réalisées entre les concentrations dans NaNO_3 et les teneurs dans diverses plantes.

Elément	Concentration de la solution	Végétal	Taille de la population	Coefficient de détermination (r^2)	Source
Cd	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Ray-grass	12	0,83	Gupta, 1984
		Radis	11	0,77	
	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	43	0,48 (log)*	Gupta, 1991
Ray-grass		0,44 (log)			
	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	13	0,47 (log)	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,45 (log)	
Cu	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	35	0,74 (log)	Gupta, 1991
		Ray-grass		0,66 (log)	
	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	13	0,33 (log)	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,78 (log)	
Zn	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	35	0,71 (log)	Gupta, 1991
		Ray-grass		0,69 (log)	
	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	13	0,74 (log)	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,57 (log)	
Ni	$0,1 \text{ mol.l}^{-1}$	Laitue	15	0,31	Gupta et al., 1987

* concentrations exprimées en log

Une étude de Symeonides et McRae (1977) souligne l'efficacité de NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} pour évaluer la biodisponibilité de Cd pour des radis cultivés sur des sols enrichis par l'ajout de CdCl_2 (tableau 4). Le travail de Pruess (1992) montre que l'extraction de nombreux éléments en traces du sol par cette même solution est corrélée significativement aux teneurs en ces éléments dans divers végétaux. A partir de ces

recherches, un projet de normalisation de la méthode d'extraction par NH_4NO_3 a été proposé sous la référence DIN V 19730 (DIN, 1993). Néanmoins, lors des essais de Jackson et Alloway (1991) et de Singh et al. (1995) cette méthode s'est révélée peu appropriée à l'évaluation de l'assimilation de Cd par la laitue, le chou, le blé et la carotte cultivés sous serre sur des sols de pH varié amendés ou non par des boues. Enfin, l'utilisation de NH_4NO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ pour évaluer la biodisponibilité de Cd, Cu et Zn vis à vis du ray-grass et de la laitue cultivés sur différents sites pollués ne semble pas systématiquement adaptée (Gupta et Aten, 1993). Ces échecs auraient principalement deux causes : la solution a tendance à modifier le pH du sol et NH_3 est susceptible de complexer Cu, Ni et Cr (Gupta et Aten, 1993) ainsi que Cd et Zn.

Tableau 4. Coefficients de détermination de régressions linéaires réalisées entre les concentrations dans NH_4NO_3 et les teneurs dans diverses plantes.

Elément	Concentration de la solution	Végétal	Taille de la population	Coefficient de détermination (r^2)	Source
Cd	0,5 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,37 (log)*	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,49 (log)	
	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue		0,38 (log)	
		Ray-grass		0,48 (log)	
	1 mol.l ⁻¹	Laitue	40	0,22 (log)	Jackson et Alloway, 1991
Chou	0,52 (log)				
1 mol.l ⁻¹	Blé	12	n.s.-0,33	Singh et al., 1995	
Carotte	0,23-0,53				
Laitue	n.s.-0,23				
1 mol.l ⁻¹	Radis	75	0,94	Symeonides et McRae, 1977	
Cu	0,5 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,27 (log)	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,64 (log)	
	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue		0,30 (log)	
	Ray-grass		0,71 (log)		
Zn	0,5 mol.l ⁻¹	Laitue	13	0,81 (log)	Gupta et Aten, 1993
		Ray-grass		0,62 (log)	
	0,1 mol.l ⁻¹	Laitue		0,73 (log)	
		Ray-grass		0,47 (log)	

* : concentrations exprimées en log ; n.s. : corrélation non significative

4. DISCUSSION

Il apparaît intéressant de comparer les méthodes d'extraction entre elles et plus particulièrement celles employant CaCl_2 , NaNO_3 et NH_4NO_3 , solutions qui sont les plus fréquemment utilisées pour l'étude de sols pollués.

D'un point de vue analytique, les quantités extraites doivent être suffisantes afin de réduire les problèmes de mesure liés à des concentrations proches ou en dessous des limites de détection. Ainsi, du fait des faibles quantités extraites, il s'avère délicat d'appliquer ces méthodes d'extraction aux sols dont les teneurs en éléments en traces sont de l'ordre de grandeur du fond géochimique (Sauerbeck et Stypereck, 1984). La comparaison de différentes solutions d'extraction, toutes à la concentration de 0,1 mol.l⁻¹, met en évidence un pouvoir d'extraction croissant selon l'ordre moyen suivant : Ca(NO₃)₂ < BaCl₂ = CaCl₂ (Juste et Soldâ, 1988 ; Mench et al., 1992). Gupta et Aten (1993) ont observé que CaCl₂ 0,1 mol.l⁻¹ extrait davantage de cuivre, de cadmium, de zinc et de plomb que NH₄NO₃ et NaNO₃ à la même molarité. Novozamsky et al. (1993) ont également montré que pour Cd, Cu et Zn la capacité d'extraction de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹ est plus forte que celle de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹. Il convient cependant de préciser que dans ce cas les ratios sol/solution, les temps d'agitation et les étapes de centrifugation et de filtration diffèrent selon les méthodes. Par conséquent, cette comparaison ne permet pas de juger rigoureusement la capacité d'extraction d'une solution mais plutôt le protocole analytique dans son ensemble. Cependant, d'une manière générale, l'extractibilité des éléments en traces du sol semble plus élevée avec CaCl₂ qu'avec NH₄NO₃ et NaNO₃, si l'on considère des solutions de concentration maximale de 0,1 mol.l⁻¹.

D'autre part, afin de doser les faibles teneurs en solution dans les extraits de sol, la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique est généralement employée. On constate alors que les dosages en milieux NaNO₃ et NH₄NO₃ sont particulièrement sujets à des interférences chimiques et provoquent une détérioration rapide des fours (Gupta et Aten, 1993 ; Houba et Novozamsky, 1993). Le CaCl₂ semble aussi poser quelques problèmes analytiques, surtout s'il est utilisé à une concentration décimolaire, du fait de la quantité de chlorure (Didier et al., 1992 ; Houba et Novozamsky, 1993). Enfin, par un exercice d'intercalibration Houba (1995) a mis en évidence la faible reproductibilité de ces méthodes d'extraction, ce qui souligne la nécessité d'améliorer les différentes étapes du protocole d'extraction et la qualité des dosages.

Dans les tableaux 2, 3, et 4 sont rassemblés les résultats des essais de culture ayant permis de comparer les quantités de métaux polluants extraits par des solutions de CaCl₂, NaNO₃ et NH₄NO₃ et celles assimilées par différents végétaux. Les valeurs extrêmes des coefficients de détermination des régressions linéaires définies entre ces données (exprimées en log des concentrations) pour Cd, Cu, Zn et Ni sont reportées dans le tableau 5. Seuls les résultats obtenus pour le zinc sont relativement homogènes : la fourchette des coefficients de détermination des régressions linéaires est sensiblement la même quel que soit le milieu d'extraction. L'étude de Cu fournit la gamme de coefficients la plus large de toutes dans chacune des solutions, ce qui souligne la forte influence des conditions expérimentales adoptées sur les résultats. Quant au cadmium, les meilleures corrélations sol-plante déterminées semblent celles définies en milieu CaCl₂. Cependant, aucune des solutions considérées ne s'avère mieux adaptée qu'une autre à l'évaluation de la biodisponibilité de Cd, Cu, Zn et Ni si l'on se réfère à l'ensemble des données reportées.

Tableau 5. Étendue des coefficients de détermination de régressions linéaires réalisées entre les concentrations dans les extraits de sols (log) et les teneurs dans divers végétaux (log), définie à partir des données des tableaux 2, 3 et 4.

Elément	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Cd	0,40-0,83	0,44-0,48	0,22-0,52
Cu	0,18-0,77	0,33-0,78	0,27-0,71
Zn	0,64-0,79	0,57-0,74	0,47-0,81
Ni	0,71-0,94	-	-

5. CONCLUSION

Il n'existe évidemment pas de méthode d'extraction chimique universelle permettant d'évaluer simultanément et sans difficultés analytiques l'absorption de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn par tout végétal.

Le choix d'une méthode d'extraction, dans l'objectif de diagnostiquer les risques de toxicité liés à la biodisponibilité des métaux de sols pollués, peut être basé sur deux critères : d'une part l'étendue du domaine d'application de la méthode (nombre de métaux, nature des sols et des végétaux) et d'autre part les limites analytiques de son emploi, point qui est rarement traité dans la littérature.

L'utilisation d'acides dilués pour évaluer la biodisponibilité des métaux en traces n'est généralement pas satisfaisante et serait uniquement adaptée à l'étude de certains sols acides.

Les solutions d'extraction renfermant de l'EDTA, dont l'emploi est normalisé dans différents pays dans le but de formuler des diagnostics agronomiques, se montrent rarement adaptées à l'évaluation des teneurs en métaux biodisponibles de sites pollués. En effet, ce complexant a tendance à surestimer les teneurs en éléments assimilables (surtout le cuivre et le plomb) et permet rarement de définir une corrélation sol-plante. De même, l'utilisation de réactifs contenant du DTPA ne s'applique qu'à des sols de pH basique à neutre et pour l'étude de carences en Cu et en Zn (ainsi qu'en Fe et Mn). L'emploi de chélatant pour l'étude de sols acides et d'un plus grand nombre d'éléments serait envisageable en faisant intervenir d'autres paramètres du sol (notamment le pH et la teneur en matière organique) dans les relations entre la concentration dans l'extrait de sol à l'absorption des métaux en traces par les végétaux. Cette application nécessite également la mise au point d'un protocole d'extraction permettant de s'affranchir de la saturation de la capacité complexante du réactif et des phénomènes de compétition entre éléments présents dans les extraits de sol.

L'extraction des métaux polluants du sol par de l'eau déionisée ne paraît pas adaptée du fait des diverses difficultés analytiques qu'elle induit.

Les effets d'une contamination en Pb, Cr et Ni sont rarement évalués à l'aide de solutions salines non tamponnées. En revanche, les impacts de pollution en Cd, Cu et Zn sont plus souvent étudiés. La variabilité des conditions expérimentales suivies pour estimer la biodisponibilité et les contradictions relevées dans les résultats ne permettent pas de définir clairement le domaine d'application des trois réactifs les plus employés : CaCl₂, NaNO₃ et NH₄NO₃. Cependant, il semble que ces méthodes soient particulièrement adaptées à l'étude de la biodisponibilité des métaux en traces

de sols pollués. En effet, il est souvent montré pour Cd, Cu et Zn des corrélations significatives entre les concentrations dans l'extrait de sol et les teneurs renfermées par des végétaux cultivés sur ce sol. Il paraît donc possible de déterminer, pour certains éléments, une correspondance entre la concentration maximale acceptable dans un tissu végétal défini et la quantité d'élément extrait du sol par une solution saline non tamponnée. L'intérêt porté par les chercheurs de différents pays européens pour les solutions de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} ne cesse de croître depuis les vingt dernières années. L'utilisation de ces réactifs en vue de l'évaluation de la biodisponibilité des métaux de sols pollués et du diagnostic des risques de toxicité est normalisée en Suisse et en cours de normalisation en Allemagne et aux Pays-Bas. D'après les divers résultats exposés dans cette synthèse, il nous apparaît également intéressant de retenir ces solutions et d'étudier plus en détails leur méthodologie afin de déterminer et de limiter les problèmes analytiques qu'elles occasionnent.

MISES AU POINT
METHODOLOGIQUES

CHAPITRE 2

ETUDE METHODOLOGIQUE DES EXTRACTIONS

1. INTRODUCTION

Les méthodes d'extraction chimique par des solutions salines non tamponnées sont nombreuses et variées. Parmi les différents protocoles proposés, nous avons choisi ceux retenus par le Programme Mesure et Essais de la Commission des Communautés Européennes (ex-Bureau Communautaire de Références ou BCR) lors d'une comparaison interlaboratoire (tableau 1) (Sterckeman, communication personnelle). Les extractions sont toutes réalisées sur des sols séchés à une température inférieure à 40°C, broyés et tamisés à 2 mm (norme AFNOR X31-101).

Tableau 1. Description des méthodes d'extraction.

	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Molarité de la solution	0,01 mol.l ⁻¹	0,1 mol.l ⁻¹	1 mol.l ⁻¹
Prise d'essai	10 g	40 g	20 g
Volume de solution	100 ml	100 ml	50 ml
Temps d'agitation	2 heures	2 heures	2 heures
Température	20 ± 2 °C	20 ± 2 °C	20 ± 2 °C
Centrifugation	10 min à 3000 g	10 min à 4000 tr.min ⁻¹	Non précisée*
Filtration	Aucune	0,45 µm	0,45 µm
Acidification	Aucune	HNO ₃	HNO ₃

*La centrifugation des extraits obtenus avec NH₄NO₃ est recommandée, sans être décrite de façon précise, uniquement si l'étape de filtration ne permet pas d'oter la totalité des matières en suspension présentes dans les extraits de sol.

L'étude méthodologique des extractions chimiques est réalisée dans plusieurs objectifs. Le premier est de définir un protocole permettant de réduire les problèmes analytiques que leur utilisation engendre (voir chapitre 1). Il s'agit d'optimiser à la fois les méthodes de dosage et les différentes étapes de l'extraction afin d'améliorer la reproductibilité des méthodes. La nécessité de ces mises au point est entre autre soulignée par les forts coefficients de variation des résultats d'une étude interlaboratoire menée par Houba (1995) (tableau 2). De même, le coefficient de variation des résultats de l'extraction de Cd par NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹, réalisée par 12 laboratoires, peut atteindre 40 % (DIN, 1995). Nous nous sommes donc penchés sur les problèmes d'adsorption des métaux en traces sur les parois des récipients utilisés, les sources de contamination des solutions et l'influence de la méthode de filtration et de la durée de l'agitation sur les concentrations dosées dans les extraits de sol. Le second objectif est de mettre au point un protocole d'extraction adapté à l'étude de la spéciation des métaux en traces extraits des sols. En effet, ce type d'étude nécessite de s'affranchir de la présence de particules et de matières en suspension avant analyse

des concentrations totales dans les solutions. Pour cela, il convient de trouver un matériel de filtration efficace vis à vis de la rétention des formes non dissoutes, exempt de pollution métallique et n'occasionnant pas la fixation des composés dissous. La limite entre formes dissoutes et non dissoutes est toujours le sujet de grands débats. En chimie marine, cette limite a été fixée arbitrairement à 0,45 μm . Pour certains, la taille des composés solubles est inférieure à 5 nm, celle des colloïdes est comprise entre 10 et 5000 nm et celle des particules est supérieure à 500 nm. Dans ce cas, la séparation des composés dissous est envisagée par filtration sur gel ou dialyse (Pickering, 1995). La filtration des extraits de sol est généralement réalisée à l'aide de simples filtres en papier ou de cartouches filtrantes. Nous nous sommes donc limités au test de différents filtres de ce type. De plus, Jopony et Young (1994) ont montré que les teneurs en Pb d'extraits de sols filtrés à 0,22 μm n'étaient pas significativement différentes de celles d'extraits de sols dialysés ou ultracentrifugés.

Tableau 2. Détermination de la concentration en métaux extraits d'un sol par n laboratoires indépendants. Concentration moyenne ([M] en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) et coefficient de variation (CV %) respectifs (d'après Houba, 1995).

	CaCl_2 0,01 mol.l ⁻¹			NaNO_3 0,1 mol.l ⁻¹			NH_4NO_3 1 mol.l ⁻¹		
	[M]	CV %	n	[M]	CV %	n	[M]	CV %	n
Cd	56	145	6	2	31	94	14	37	95
Cr	281	75	4	nd	nd	nd	22	52	82
Cu	416	54	50	438	13	124	859	13	85
Ni	192	68	10	20	38	83	64	120	72
Pb	nd	nd	nd	6	146	31	33	143	68
Zn	283	83	56	77	35	94	328	42	99

2. SOLS UTILISES

Les teneurs en métaux en traces extraits par les solutions salines non tamponnées étant généralement très faibles, la mise au point méthodologique des méthodes d'extraction nécessite l'emploi de sols relativement riches en ces éléments afin d'extraire des quantités dosables et d'obtenir des résultats exploitables.

Les sols utilisés ont été prélevés sur les vingt premiers centimètres de profondeur, dans diverses régions de France. Ils ont été choisis afin de disposer de terres de caractéristiques physico-chimiques variées et de tester les méthodes d'extraction dans différentes conditions expérimentales (tableau 3).

3. MODE DE PRESENTATION DES RESULTATS

Les teneurs notées dans les différents tableaux ci-dessous sont les moyennes de n répétitions suivies de l'erreur sur la mesure. Elles ne sont pas corrigées de l'humidité définie à 105 °C afin de simplifier les calculs, sachant que ce paramètre n'a que peu d'incidence sur les résultats.

$$\mu \pm t_{0,05} \times \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

μ : moyenne des valeurs.

$t_{0,05}$: paramètre de Student défini pour une probabilité de 0,05 et un degrés de liberté de n-1.

σ_{n-1} : écartype associé à la moyenne.

Pour des raisons de commodité, l'extraction d'un élément M par une solution X est notée M-X. Exemple : l'extraction de Cu par CaCl_2 0,01 mol.l⁻¹ est notée Cu- CaCl_2 .

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.

Référence	Argile g.kg ⁻¹	Limon fin g.kg ⁻¹	Limon grossier g.kg ⁻¹	Sable fin g.kg ⁻¹	Sable grossier g.kg ⁻¹	pH eau	CaCO ₃ total ^(b) g.kg ⁻¹
9970	249	241	219	64	227	8,2	12
9973	182	161	303	283	71	7,4	2
ME 1	179	211	405	166	39	7,7	7
ME 2	276	252	356	69	47	7,9	54
ME 3	166	218	388	195	33	7,8	19
ME 4	176	267	457	68	32	5,7	< 1
2114	117	253	161	88	381	5,9	< 1
6801	471	217	163	100	49	8,0	17
8406	183	148	95	174	400	7,2	< 1
8412	191	313	181	184	131	8,4	538

Référence	C organique total ^(a) g.kg ⁻¹	Cu total ^(c) mg.kg ⁻¹	Zn total ^(c) mg.kg ⁻¹	Cr total ^(c) mg.kg ⁻¹	Ni total ^(c) mg.kg ⁻¹	Cd total ^(c) mg.kg ⁻¹	Pb total ^(c) mg.kg ⁻¹
9970	14,7	15,2	250	n.d.	n.d.	3,50	151
9973	16,4	20,0	376	n.d.	n.d.	5,94	316
ME 1	15,6	22,5	431	49,9	22,9	5,20	404
ME 2	24,4	37,7	1080	57,7	29,4	15,0	1150
ME 3	18,2	45,1	1560	50,5	22,5	17,6	1210
ME 4	28,1	172	3330	52,7	31,2	31,6	4000
2114	13,9	36,7	248	73,0	38,5	0,84	56,5
6801	12,9	130	144	126	68,9	0,21	41,8
8406	6,8	119	64	61,3	42,3	0,51	39,8
8412	11,2	194	53	34,4	25,9	0,17	21,2

(a) : oxydation sulfochromique (norme AFNOR NF X31-109).

(b) : méthode gazométrique (norme AFNOR X 31-105).

(c) : minéralisation aux acides fluorhydrique et perchlorique (norme AFNOR NF X 31-151).

n.d. : non déterminé

4. DOSAGE DE Cd, Cr, Cu, Ni, Pb ET Zn DANS LES EXTRAITS DE SOL

Les dosages de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les différents milieux d'extraction ont été optimisés suivant les recommandations de Hoenig et de Kersabiec (1989) et les conseils fournis par les constructeurs des instruments de mesure.

Trois appareils sont utilisés :

- Un spectromètre d'absorption atomique électrothermique (SAAE) Perkin-Elmer 4100 ZL, à correction de fond par effet Zeeman inverse longitudinal. Il ne fonctionne qu'avec des tubes en graphite munis d'une plate-forme de L'Vov.
- Un spectromètre d'absorption atomique électrothermique Varian SpectrAA 600, à correction de fond par effet Zeeman inverse transversal. Il possède l'avantage de pouvoir être utilisé avec des tubes comportant ou non une plate-forme.
- Un spectromètre d'émission atomique à plasma induit d'argon (ICP-AES) Jobin-Yvon 24.

Le choix de l'outil analytique pour chaque élément dosé dans chacun des milieux est issu d'un compromis entre la sensibilité de la méthode, la durée de vie des fours éventuellement utilisés et le temps d'analyse nécessaire. L'utilisation du SpectrAA 600 pour d'autres travaux ne permet pas de disposer longuement de cet appareil. Par conséquent, les analyses par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique sont optimisées de préférence avec le 4100 ZL.

Afin de ne pas surcharger ce chapitre et d'éviter les répétitions, seule la mise au point du dosage de Pb dans NaNO_3 est détaillée. Les autres méthodes d'analyse et leurs limites de détection et de dosabilité respectives sont présentées uniquement sous forme de tableaux.

4.1. Exemple de mise au point de dosage : Pb- NaNO_3

Afin d'acquérir la meilleure sensibilité possible, le dosage de Pb- NaNO_3 est réalisé par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, à l'aide du 4100 ZL.

L'ensemble de la mise au point est réalisé avec des étalons de plomb confectionnés dans une solution de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, non dilués en milieu acide.

Dans un premier temps, une solution de palladium à $0,04 \text{ g.l}^{-1}$ a été retenue comme modificateur. Cependant, le dédoublement du pic du plomb ayant été constaté lors de quelques essais, cette solution a été remplacée par un mélange de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ $0,04 \text{ g.l}^{-1}$ et de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5 g.l^{-1} . En effet, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ permet une meilleure décomposition de la matrice. Dans ces conditions, la réduction des oxydes de plomb par le carbone pyrolytique est plus importante.

La température de séchage et le temps d'application de celle-ci sont définis en fonction de la matrice de l'échantillon, du volume injecté et de l'analyte. Ils sont déterminés de façon à ce que le séchage soit total et ne provoque pas la perte d'analyte.

L'optimisation de la température de pyrolyse est réalisée en observant les modifications de l'absorbance d'un étalon de plomb de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ en fonction de la température de pyrolyse. Il s'agit de définir la température maximale acceptable permettant de détruire le plus complètement la matrice sans perdre d'analyte. Ainsi, d'après la figure 1, la température optimale est de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

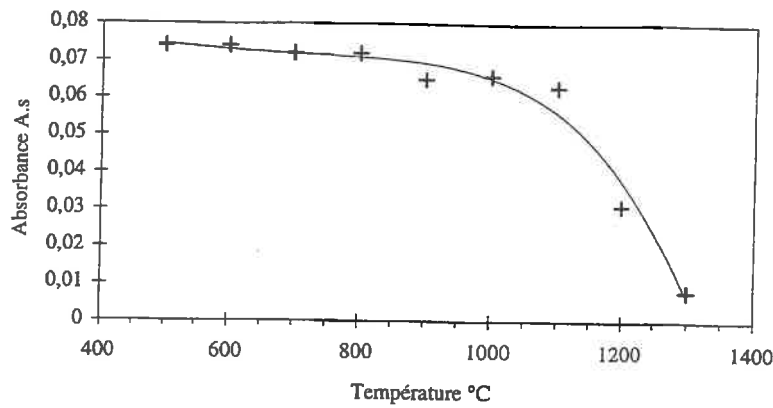


Figure 1. Evolution de l'absorbance en fonction de la température de pyrolyse (la température d'atomisation est de 1900 °C et le volume d'étalon injecté de 15 µl).

La température d'atomisation doit être suffisante pour vaporiser la totalité de l'élément mais pas trop élevée afin de limiter la vitesse d'usure des fours. Elle a ainsi été fixée à 1700 °C après examen de l'aire du signal du plomb (tableau 4).

Tableau 4. Evolution de l'aire du pic d'un étalon de plomb de 50 µg.l⁻¹ en fonction de la température d'atomisation (Température de pyrolyse = 800 °C, volume d'étalon = 15 µl).

Température d'atomisation (°C)	Aire du pic (A.s)
1300	0,015
1500	0,050
1700	0,050
1900	0,049

La composition de la solution injectée est optimisée en observant la forme du pic de l'étalon et la masse caractéristique correspondant à l'aire de ce pic, en fonction des volumes de diluant (HCl 1%), d'étalon (solution de Pb à 50 µg.l⁻¹) et de modificateur (Pd(NO₃)₂ 0,04 g.l⁻¹ + Mg(NO₃)₂ 5 g.l⁻¹) prélevés. Rappelons que la masse caractéristique, m_0 , est la quantité d'élément en pg produisant une absorption de 1%, soit 0,0044 A.s.

$$m_0 = \frac{v \times c \times 0,0044}{Abs_{standard} - Abs_{blanc}}$$

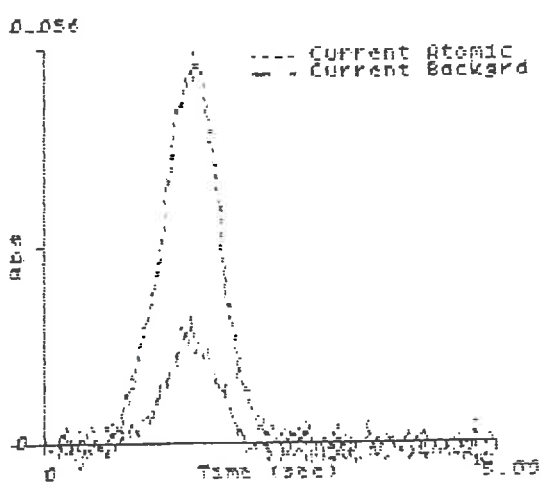
où v est le volume d'étalon en µl,
 c est la concentration de l'étalon en µg.l⁻¹,
 Abs est l'absorbance (aire du pic).

D'après le constructeur de l'appareil, la masse caractéristique du plomb, lorsqu'il est dosé en présence de palladium et de nitrate de magnésium, est de l'ordre de 50 pg. Cette valeur est proche de celle obtenue avec un mélange de 15 µl de diluant, 10

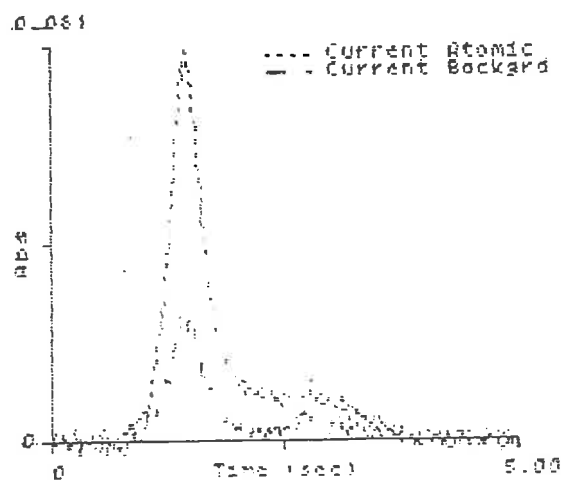
μl d'étalon et $10 \mu\text{l}$ de modificateur ($m_0 = 52,7 \text{ pg}$; tableau 5). C'est également avec cette solution (solution 1) que la forme du pic est la plus correcte (figure 2).

Tableau 5. Mesure de la masse caractéristique du plomb en fonction de la composition de la solution injectée.

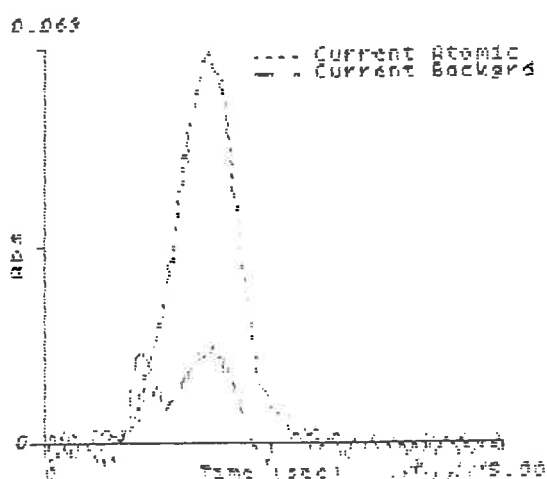
	Solution 1	Solution 2	Solution 3	Solution 4
Volume d'étalon (μl)	10	10	15	15
Volume de modificateur (μl)	10	10	15	10
Volume de diluant (μl)	15	10	15	15
Masse caractéristique (pg)	52,7	42,6	60,3	67,9



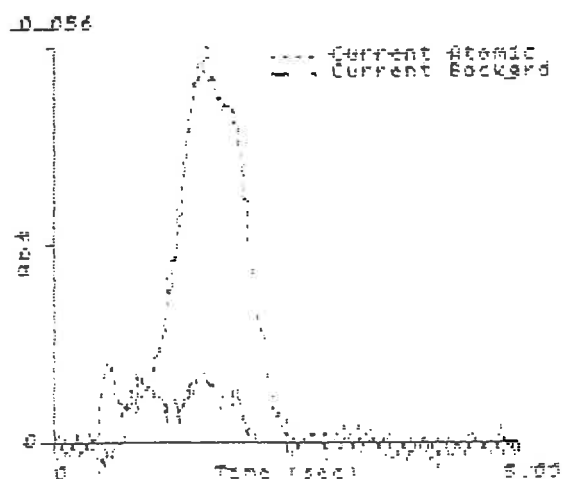
a. $v_s = 10 \mu\text{l}$, $v_m = 10 \mu\text{l}$, $v_d = 15 \mu\text{l}$



b. $v_s = 10 \mu\text{l}$, $v_m = 10 \mu\text{l}$, $v_d = 10 \mu\text{l}$



c. $v_s = 15 \mu\text{l}$, $v_m = 15 \mu\text{l}$, $v_d = 15 \mu\text{l}$



d. $v_s = 15 \mu\text{l}$, $v_m = 10 \mu\text{l}$, $v_d = 15 \mu\text{l}$

Figure 2. Profils absorbance-temps du plomb obtenus en fonction de la composition de la solution injectée (v_s : volume d'étalon, v_m : volume de modificateur, v_d : volume de diluant).

Des essais d'étalonnage direct et indirect, c'est à dire par la méthode des ajouts dosés, ont été réalisés respectivement avec des étalons de 50 et $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ et de 25 et 50

$\mu\text{g.l}^{-1}$. En moyenne, la pente de la droite d'étalonnage direct est de $0,78 \pm 0,04$ ($n = 17$). Cette valeur est proche de celles obtenues par la méthode des ajouts dosés (tableau 6 et figure 3). Cette constatation indique l'absence d'effets de matrice et valide la méthode de dosage par étalonnage direct. Les calculs de recouvrement sont définis par comparaison de la concentration dosée dans un même extrait de sol avec et sans ajout de $20 \mu\text{g.l}^{-1}$ de plomb. Le pourcentage de recouvrement est défini ci-dessous. Il permet de vérifier qu'il n'y a pas de perte d'analyte au cours de l'étape de pyrolyse.

$$\frac{[\text{Pb} + \text{ajout}] - [\text{Pb}]}{[\text{ajout}]} \times 100$$

$[\text{Pb} + \text{ajout}]$ = concentration ou absorbance de l'extrait auquel une quantité définie de plomb a été ajoutée.

$[\text{Pb}]$ = concentration ou absorbance de l'extrait sans ajout.

$[\text{ajout}]$ = concentration ou absorbance de l'ajout effectué.

Tableau 6. Dosage de Pb dans NaNO_3 : résultats d'étalonnages directs et indirects.

Référence	Pente	Coefficient de corrélation	$[\text{Pb}] \mu\text{g.l}^{-1}$ étalonnage direct	$[\text{Pb}] \mu\text{g.l}^{-1}$ étalonnage indirect	% recouvrement
Blanc	0,76	0,99	< 5	< 5	92
ME 1	0,80	0,98	< 5	5,0	106
ME 2	0,75	0,99	9,6	11,3	113
ME 3	0,80	0,99	19,1	19,2	98
9970	0,86	0,99	< 5	< 5	n.d.
9973	0,88	0,99	< 5	< 5	n.d.

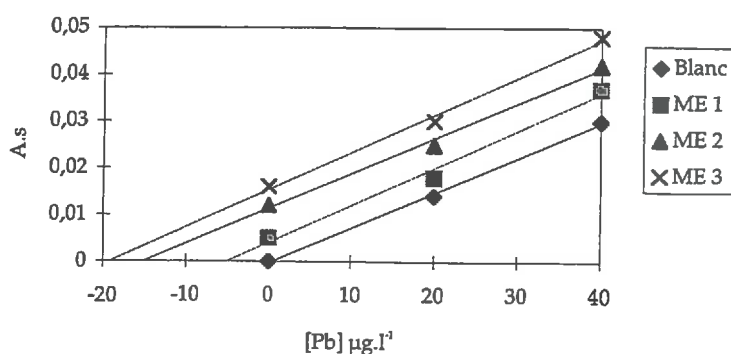


Figure 3. Dosage de Pb dans NaNO_3 par la méthode des ajouts dosés.

Finalement, nous avons retenu le programme thermique exposé dans le tableau 7.

Tableau 7. Programme thermique défini pour doser Pb- NaNO_3 .

Etape	Température °C
Séchage	110 puis 140
Pyrolyse	300 puis 800
Atomisation	1700
Nettoyage	2400

Les limites de détection et de dosabilité sont obtenues à partir du calcul de l'écart type des mesures de 10 blancs (solution d'extraction exempte de pollution). La limite de détection et la limite de dosabilité correspondent respectivement à trois fois et à dix fois cet écart type (tableau 8). Par convention, nous avons choisi de considérer, lors de l'exploitation des résultats, les limites de détection comme limites analytiques de nos dosages.

Tableau 8 : Limites de détection et de dosabilité de la méthode de dosage de Pb-NaNO₃.

	µg.l ⁻¹	µg.kg ⁻¹
Limite de détection	5	12
Limite de dosabilité	16	40

4.2. Autres méthodes de dosage

Le cuivre et le zinc extraits par les trois milieux d'extraction sont dosés simultanément par la même méthode d'ICP-AES. Les longueurs d'ondes d'analyse sont de 231,8 nm pour Zn et de 324,7 nm pour Cu. L'étalon utilisé pour réaliser l'étalonnage contient 2 mg.l⁻¹ de chacun de ces éléments.

Les méthodes de dosage de Cd, Cr, Ni et Pb dans chacun des réactifs sont décrites dans les tableaux 9, 10 et 11. Les limites de détection et de dosabilité correspondantes sont reportées dans le tableau 13. La comparaison de ces valeurs aux limites fournies par Ure (1995), présentées dans le tableau 12, nous permet de juger de la convenance des méthodes d'analyses mises au point, en tenant compte des difficultés analytiques engendrées par la complexité des matrices étudiées.

Tableau 9. Méthodes de dosage en milieu CaCl₂ (λ : longueur d'onde ; T : température ; v : volume).

Elément	Cd	Cr	Ni	Pb
Appareil	PE 4100 ZL	PE 4100 ZL	Varian 600	PE 4100 ZL
λ (nm)	228,8	357,9	232,0	283,3
Modificateur	Mg(NO ₃) ₂ 1 g.l ⁻¹ + (NH ₄) ₂ IrCl ₆ 0,05 g.l ⁻¹	Mg(NO ₃) ₂ 1 g.l ⁻¹	(NH ₄) ₂ IrCl ₆ 0,05 g.l ⁻¹	NH ₄ H ₂ PO ₄ 5 g.l ⁻¹ + Pd(NO ₃) ₂ 1 g.l ⁻¹
Etalons	2,5 et 5,0 µg.l ⁻¹	5,0 et 10,0 µg.l ⁻¹	10, 20 et 50 µg.l ⁻¹	50 et 100 µg.l ⁻¹
v injecté (µl)	35	30	23	40
T séchage (°C)	110-130	110-140	85-140	110-130
T pyrolyse (°C)	500	1100	1200	1100
T atomisation (°C)	1700	2300	2500	2100
T nettoyage (°C)	2400	2600	2600	2400
Dilution	1/5	non	non	non

Tableau 10. Méthodes de dosages en milieu NaNO_3 (λ : longueur d'onde ; T : température ; v : volume).

Elément	Cd	Cr	Ni	Pb
Appareil	PE 4100 ZL	PE 4100 ZL	Varian 600	PE 4100 ZL
λ (nm)	228,8	357,9	232,0	283,3
Modificateur	Aucun	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 g.l ⁻¹	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 0,05 g.l ⁻¹	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5 g.l ⁻¹ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 0,04 g.l ⁻¹
Etalons	2,5 et 5,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$	5,0 et 10,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$	10, 20 et 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$	50 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$
v injecté (μl)	25	25	23	35
T séchage (°C)	110-130	110-130	85-140	110-140-300
T pyrolyse (°C)	200	1500	1200	800
T atomisation (°C)	1400	2300	2500	1700
T nettoyage (°C)	2600	2400	2600	2400
Dilution	1/5	non	non	non

Tableau 11. Méthode de dosages en milieu NH_4NO_3 (λ : longueur d'onde ; T : température ; v : volume).

Elément	Cd	Cr	Ni	Pb
Appareil	PE 4100 ZL	PE 4100 ZL	Varian 600	PE 4100 ZL
λ (nm)	228,8	357,9	232,0	283,3
Modificateur	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 5 g.l ⁻¹ + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 g.l ⁻¹	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 0,05 g.l ⁻¹	$(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 0,05 g.l ⁻¹	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,4 g.l ⁻¹ + $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 5 g.l ⁻¹ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 1 g.l ⁻¹
Etalons	2,5 et 5,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$	5,0 et 10,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$	10, 20 et 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$	50 et 100 $\mu\text{g.l}^{-1}$
v injecté (μl)	30	40	23	40
T séchage (°C)	110-140-300	110-140	85-140	110-140-300
T pyrolyse (°C)	800	1400	1200	800
T atomisation (°C)	1400	2400	2500	1900
T nettoyage (°C)	2400	2600	2600	2400
Dilution	non	non	non	non

Tableau 12. Limites de détection des dosages des métaux en traces par spectrométrie d'absorption et d'émission atomique (SAA et SAE) (d'après Ure, 1995).

	Méthode de dosage	Conditions expérimentales	Limite de détection ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Cd	SAA Electrothermique	Injection de 10 μl d'échantillon	0,05
Cr	SAA Electrothermique	Injection de 10 μl d'échantillon	2
Cu	ICP AES	Extraction de sol à l'eau régale	2
Ni	SAA Electrothermique	Injection de 10 μl d'échantillon	3
Pb	SAA Electrothermique	Injection de 10 μl d'échantillon	0,5
Zn	ICP AES	Extraction de sol à l'eau régale	18

Tableau 13. Limites de détection et de dosabilité des méthodes de dosage des métaux en traces dans les différents réactifs d'extraction. (les limites exprimées en $\mu\text{g.l}^{-1}$ ne sont pas corrigées des dilutions).

Elément	Réactif	Limite de détection		Limite de dosabilité	
		$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	$\mu\text{g.l}^{-1}$	$\mu\text{g.kg}^{-1}$
Cd	CaCl_2	0,1	5,0	0,5	25
	NaNO_3	0,1	1,3	0,3	3,7
	NH_4NO_3	0,3	0,7	0,9	2,2
Cr	CaCl_2	0,2	2,0	0,6	6,0
	NaNO_3	0,1	0,3	0,4	1,0
	NH_4NO_3	0,1	0,3	0,5	1,3
Cu	CaCl_2	2,0	20	7,0	70
	NaNO_3	4,0	10	13	33
	NH_4NO_3	3,2	8,0	11	28
Ni	CaCl_2	0,7	7,0	2,4	24
	NaNO_3	0,8	2,0	2,6	6,5
	NH_4NO_3	1,0	2,5	3,3	8,3
Pb	CaCl_2	1,0	10	4,0	40
	NaNO_3	5,0	12	16	40
	NH_4NO_3	0,9	2,5	3,0	8,0
Zn	CaCl_2	2,0	20	7,0	70
	NaNO_3	2,1	5,3	7,1	18
	NH_4NO_3	1,3	3,3	4,2	11

4.3. Validation des méthodes de dosage

Afin de vérifier les résultats obtenus à l'aide des méthodes de dosage mises au point, il nous a semblé judicieux d'analyser des sols étudiés par d'autres laboratoires et de comparer les résultats de chacun.

Dans le cadre d'une comparaison interlaboratoire (International Soil Analytical Exchange, ISE), le Laboratoire d'Analyses des Sols (LAS) reçoit régulièrement des échantillons de sol sur lesquels différentes analyses sont réalisées. Les extractions en milieu CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} sont entre autres proposées, mais rarement effectuées. Ainsi, parmi les résultats disponibles, seuls ceux des extractions par NaNO_3 sont en quantité suffisante (résultats de 19 laboratoires) pour servir de données de référence.

Nous disposons également de sept échantillons de sol, fournis par la Station Fédérale de Recherches en Chimie Agricole et sur l'Hygiène de l'Environnement de Liebefeld/Bern (Suisse), dont les extraits dans NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ont été précédemment étudiés par Gupta et Aten (1992).

La validation des dosages en milieu CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} a également été envisagée, mais non réalisée car nous n'avons pas réussi à obtenir de matériel et de données de référence.

4.3.1. Mode opératoire

L'extraction est réalisée suivant le protocole mis au point par Gupta et Aten (1993). Une masse de 20 g de sol est mise en contact avec 50 ml de NaNO_3 0,1 mol.l⁻¹. L'agitation, par rotation, a lieu dans une pièce climatisée à $20 \pm 2^\circ\text{C}$, pendant 2 heures. Les échantillons sont ensuite centrifugés pendant 10 min à 4000 tr.min⁻¹. Les surnageants sont filtrés à 0,45 μm , recueillis dans des fioles jaugées de 25 ml puis acidifiés avec 1 ml de HNO_3 concentré.

Pour chaque échantillon de sol, trois répétitions sont préparées pour les sols suisses et deux pour les sols ISE, la quantité de terre disponible étant trop faible dans ce cas pour une troisième répétition.

4.3.2. Résultats - Conclusion

Dans les tableaux 14 et 15, l'erreur sur les résultats de Gupta et Aten (1992) n'est pas indiquée car celle-ci n'est pas précisée dans l'article d'où ces données sont tirées. Par ailleurs, le faible nombre de répétitions réalisées sur les échantillons fournis par l'ISE ne permet pas de définir une erreur statistiquement correcte.

Quels que soient les échantillons considérés, on constate que les concentrations en Cu, Zn et Cd coïncident relativement bien. Dans le cas de Pb, les résultats sont également satisfaisants. Néanmoins, afin de valider pleinement la méthode de dosage de Pb, l'étude d'extraits de sols plus riches en cet élément est nécessaire.

Tableau 14. Concentrations en Cu et Zn extraits en mg.kg⁻¹.

Echantillon	Cu		Zn	
	LAS	Référence	LAS	Référence
<i>Gupta et Aten (1992)</i>				
Dottikon	2,81 ± 0,11	2,69	5,76 ± 0,10	6,52
Progero1	0,86 ± 0,08	0,84	0,21 ± 0,09	0,21
Salez 0	0,10 ± 0,01	0,16	0,08 ± 0,07	0,04
Biberist	0,30 ± 0,02	0,34	0,35 ± 0,04	0,32
Schafis	1,35 ± 0,13	1,18	0,24 ± 0,04	0,20
Salez 2	0,16 ± 0,01	0,20	0,05 ± 0,03	0,04
Reinarch	0,31 ± 0,03	0,26	6,16 ± 0,71	7,15
<i>ISE</i>				
921	0,42	0,50 ± 0,08	0,07	0,08 ± 0,02
912	0,30	0,34 ± 0,11	6,95	7,21 ± 0,92
922	0,04	< 0,05	8,91	8,93 ± 1,32
947	0,05	< 0,05	1,78	1,69 ± 0,21

Tableau 15. Concentrations en Cd et Pb extraits en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Echantillon	Cd		Pb	
	LAS	Référence	LAS	Référence
<i>Gupta et Aten (1992)</i>				
Dottikon	18,1 ± 0,8	16,2	< 12	3,3
Progero1	1,70 ± 1,08	2,72	< 12	3,8
Salez 0	< 1	0,39	< 12	0,4
Biberist	1,49 ± 0,54	1,21	< 12	3,7
Schafis	1,28 ± 0,54	2,02	< 12	5,7
Salez 2	< 1	0,3	< 12	0
Reinarch	55,8 ± 5,7	52,3	30,6 ± 9,5	23,1
ISE				
921	< 1	< 5	< 12	< 25
912	28,3	35,5 ± 3,7	< 12	< 25
922	42,3	46,6 ± 5,7	25,0	< 25
947	15,6	16,2 ± 2,7	46,9	46,9 ± 17,2

5. MISE AU POINT DES PROTOCOLES D'EXTRACTION

Une première étude de la répétabilité des extractions, réalisées suivant les protocoles décrits dans le tableau 1, a été entreprise avec trois échantillons de sol. Pour chacun de ces échantillons, et avec chaque solution d'extraction, cinq répétitions ont été réalisées le même jour, par la même personne. Dans l'ensemble des programmes d'analyse, trois mesures sont systématiquement imposées pour chaque solution analysée. Ainsi, chaque concentration correspond à une mesure moyenne à laquelle est associée un coefficient de variation. Les résultats exposés dans les tableaux 16, 17 et 18 sont, pour chaque échantillon de sol, la concentration moyenne (moyenne des concentrations des cinq répétitions), le coefficient de variation de cette concentration ($100 \times \text{écartype}/\text{moyenne}$) et la moyenne des coefficients de variation des mesures des cinq répétitions. On remarque ainsi pour Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn que les coefficients de variation des concentrations moyennes sont relativement élevés. En moyenne, pour l'ensemble des données reportées, ces coefficients sont de 18 % alors que la moyenne générale des coefficients de variation des mesures est de 7 %. Par conséquent, les variations observées semblent principalement dues à l'extraction et non à la mesure. Logiquement, on remarque aussi que l'incertitude sur la mesure est d'autant plus grande que la concentration est faible.

La médiocre reproductibilité des extractions a également été constatée par Houba (1995) lors d'un exercice d'intercalibration. Desaulès et al. (1992) ont aussi mis en évidence qu'il était indispensable de définir précisément le protocole d'extraction et la méthode de dosage, notamment dans le cas d'extractions par NaNO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, pour permettre la comparaison correcte des données de différents laboratoires.

Tableau 16. Etude de la répétabilité des résultats des extractions par CaCl₂.

Elément	Sol	Concentration moyenne (µg.kg ⁻¹)	Coefficient de variation de la concentration moyenne (%)	Moyenne des coefficient de variation des mesures (%)
Cu	2114	77	14,7	4,6
	8406	185	10,6	1,9
	ME 4	745	10,7	0,6
Zn	2114	1100	1,2	1,1
	8406	38	40,0	25,8
	ME 4	410000	1,0	0,7
Cr	2114	29	31,3	5,7
	8406	44	20,6	4,2
	ME 4	41	58,4	6,2
Cd	2114	72	11,5	6,8
	8406	69	25,6	6,3
	ME 4	11300	2,3	2,9
Pb	2114	< 10	-	-
	8406	< 10	-	-
	ME 4	22800	7,7	2,3
Ni	2114	155	41,3	37,5
	8406	< 60*	-	-
	ME 4	322	18,9	24,8

* La limite de détection du dosage du nickel ne correspond pas à celle présentée dans ce chapitre car ces analyses ont été effectuées avec une première méthode de dosage, améliorée par la suite.

Tableau 17. Etude de la répétabilité des résultats des extractions par NaNO₃.

Elément	Sol	Concentration moyenne (µg.kg ⁻¹)	Coefficient de variation de la concentration moyenne (%)	Moyenne des coefficient de variation des mesures (%)
Cu	2114	49	9,4	2,2
	8406	86	4,2	1,3
	ME 4	304	3,4	1,2
Zn	2114	371	2,5	0,8
	8406	51	33,9	4,6
	ME 4	178000	1,7	0,7
Cr	2114	1,5	33,2	5,7
	8406	1,6	43,0	8,3
	ME 4	1,2	20,4	10,7
Cd	2114	57	29,4	3,1
	8406	34,5	41,2	2,5
	ME 4	3720	2,8	2,7
Pb	2114	< 5*	-	-
	8406	< 5*	-	-
	ME 4	5990	4,0	1,1
Ni	2114	< 40*	-	-
	8406	< 40*	-	-
	ME 4	< 40*	12,5	22,9

* Les limites de détection du dosage du nickel et du plomb ne correspondent pas à celles présentées dans ce chapitre car ces analyses ont été effectuées avec des méthodes de dosage modifiées par la suite.

Tableau 18. Etude de la répétabilité des résultats des extractions par NH_4NO_3 .

Elément	Sol	Concentration moyenne ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Coefficient de variation de la concentration moyenne (%)	Moyenne des coefficient de variation des mesures (%)
Cu	2114	51	17,8	3,8
	8406	217	8,5	1,4
	ME 4	765	3,8	0,8
Zn	2114	1945	9,8	1,3
	8406	54	6,8	3,2
	ME 4	525000	4,2	0,6
Cr	2114	10,7	29,9	4,8
	8406	6,5	70,3	6,6
	ME 4	4,8	28,9	3,2
Cd	2114	169	29,9	4,8
	8406	69,3	25,6	6,3
	ME 4	12770	3,6	5,5
Pb	2114	15	15,4	29,8
	8406	< 6*	-	-
	ME 4	136000	3,4	2,7
Ni	2114	165	19,1	7,9
	8406	28,0	21,5	25,7
	ME 4	479	1,3	4,4

* La limite de détection du dosage du plomb ne correspond pas à celle présentée dans ce chapitre car ces analyses ont été effectuées avec une méthode de dosage modifiée par la suite.

5.1. Description du matériel d'extraction et de filtration

Les extractions sont réalisées dans des tubes à centrifuger en nalgène (polycarbonate) de volume total de 85 ml, fermés par des bouchons vissés.

Deux types de filtres sont utilisés. On distingue d'une part, un filtre en papier à lit profond, en fibres à stratification irrégulière, ayant pour référence le numéro 589 (Schleicher et Schuell). Il permet la macrofiltration des solutions par la rétention essentiellement mécanique des particules. La nature de ce filtre ne permet pas de définir une porosité absolue. En revanche, il peut être qualifié de moyennement rapide. L'utilisation courante de ce filtre en analyse de routine nous a conduit à son choix. D'autre part, deux membranes filtrantes permettant la microfiltration des extraits de sol sont également employées. Il s'agit d'unités de filtration Millex (Millipore), de porosité de $0,45\ \mu\text{m}$ et $0,22\ \mu\text{m}$, s'adaptant sur l'embout d'une seringue dans laquelle la solution à filtrer est au préalable introduite. La taille des pores est ici définie de façon précise grâce à la structure polymérique rigide, uniforme et continue des filtres. La finesse de ces filtres leur procure une faible capacité d'absorption de la solution mais induit un colmatage rapide. Le filtre de porosité de $0,45\ \mu\text{m}$ est en durapore (difluorure de polyvinylidène) et son support est en polyéthylène. Celui de porosité de $0,22\ \mu\text{m}$ est en acétate et nitrate de cellulose et son support en PVC.

Afin d'éviter toute contamination, les premiers millilitres d'extrait filtrés ne sont pas conservés ; ils servent à rincer le matériel de filtration. D'autre part, l'ensemble de la vaisselle utilisé est au préalable nettoyé avec de l'acide chlorhydrique dilué et rincé avec une eau de resistivité de $18,2\ \text{mégohm}\cdot\text{cm}$.

5.2. Etude des risques de fixation et de contamination par le matériel utilisé

Les concentrations dosées dans les extraits de sol sont généralement de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$. Il est donc indispensable de s'assurer que le matériel utilisé n'introduit pas de pollution métallique et que les métaux en traces ne s'adsorbent pas sur les différentes surfaces en contact avec les solutions.

5.2.1. Etude de la fixation des métaux en traces sur les parois des tubes à centrifuger

Dans un tube à centrifuger en nalgène ont été introduits 5 g ou 20 g d'un sol riche en éléments en traces (échantillon ME 3) et 50 ml de solution d'extraction. Après 2 heures d'agitation, le mélange est centrifugé à 1300 g pendant 10 min. La moitié du surnageant obtenu est versée dans un tube à centrifuger propre puis mise à agiter pendant 2 heures. Cette solution est ensuite filtrée selon les recommandations décrites dans le tableau 1, recueillie dans un pilulier, puis acidifiée (solution 2). L'autre moitié du surnageant, également filtrée, sert de solution témoin (solution 1). Simultanément, des blancs d'extraction sont réalisés suivant le même protocole. Les essais ne sont pas répétés. En revanche, chaque solution est analysée trois fois.

Dans le tableau 19 sont reportées les teneurs extraites en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cu, Zn, Cr, Cd et Pb suivies de l'erreur sur la mesure. Les teneurs en nickel étant toutes inférieures à la limite de détection des méthodes alors employées, cet élément n'est pas noté.

Le blanc d'extraction de NaNO_3 est légèrement pollué en Zn. Cette pollution qui s'avère aléatoire et non systématique est difficilement quantifiable. D'après divers essais, elle est en moyenne de l'ordre de $50 \mu\text{g.l}^{-1}$ et peut atteindre $90 \mu\text{g.l}^{-1}$. Une étude complémentaire a montré que cette contamination provient du piston en caoutchouc de la seringue sur laquelle s'adaptent les filtres de porosité de $0,45 \mu\text{m}$ et de $0,22 \mu\text{m}$. Ure (1995) indique effectivement que le caoutchouc est une importante source de contamination en zinc. Afin de palier à ce problème, l'utilisation de seringues ne comportant pas de piston a été décidée.

Les faibles concentrations en Cr ne permettent pas d'interpréter correctement les fluctuations constatées. L'étude d'un sol plus riche en cet élément serait indispensable à la mise en évidence des phénomènes de contamination et d'adsorption de Cr.

En ce qui concerne Cd, Cu et Pb, on observe ni de fixation des métaux en traces sur les parois des tubes ni de pollution significatives des extraits induites par l'utilisation de tubes à centrifuger en nalgène.

Tableau 19. Teneurs en Cu, Zn, Cd, Cr et Pb en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ extraits de sol avant (solution 1) et après (solution 2) agitation des solutions dans un tube à centrifuger propre.

		Cu	Zn	Cd	Cr	Pb
CaCl ₂	Blanc	< 20	< 20	< 5	< 2	< 11
	Solution 1	110 ± 4	2360 ± 20	197 ± 25	2,0 ± 0,2	35 ± 5
	Solution 2	112 ± 13	2520 ± 70	203 ± 4	2,0 ± 1,7	44 ± 5
NaNO ₃	Blanc	< 10	33 ± 8	< 5	< 0,3	< 4
	Solution 1	108 ± 3	605 ± 11	24 ± 2	2,0 ± 0,1	28 ± 8
	Solution 2	113 ± 1	602 ± 31	23 ± 3	1,4 ± 0,3	28 ± 8
NH ₄ NO ₃	Blanc	< 20	< 3	< 2	< 0,3	< 6
	Solution 1	165 ± 3	2600 ± 30	236 ± 13	2,4 ± 0,5	183 ± 21
	Solution 2	173 ± 2	2675 ± 30	227 ± 5	5,9 ± 0,2	190 ± 12

5.2.2. Etude de la fixation des métaux en traces sur les filtres

L'étude de la fixation des éléments en solution sur les filtres est réalisée d'une part avec les extraits de deux sols riches en métaux lourds (extractions par CaCl₂, NaNO₃ et NH₄NO₃) doublement filtrés et d'autre part avec une solution de CaCl₂ enrichie en éléments en traces. Ce dernier essai n'a pas été répété en milieu NaNO₃ et NH₄NO₃, le comportement des éléments en solution vis à vis des filtres étant supposé similaire dans les trois milieux.

La première filtration a pour objectif de retirer de la solution les particules et les colloïdes présents dans les surnageants obtenus après centrifugation. La deuxième filtration est réalisée afin de tester la capacité de rétention des filtres vis à vis des formes dissoutes présentes dans les extraits de sol et de compléter, par l'étude d'échantillons "naturels", les résultats obtenus à l'aide d'une solution de CaCl₂. Dans chaque cas, un seul essai de filtration et trois mesures de la concentration en éléments dans le filtrat sont effectués.

Les sols étudiés ont été choisis en fonction du pH et des concentrations relevées dans les extraits. Ainsi, le sol ME 4 est particulièrement acide et très pollué en Cd, Zn et Pb alors que le sol ME 3 est neutre et nettement moins contaminé. Les éléments dosés sont Cd, Cu, Zn, Ni, Cr et Pb ainsi que Si, Fe et Al. Ces trois derniers éléments sont considérés comme des traceurs des colloïdes minéraux et des particules de sol présents en suspension dans les extraits de sol.

5.2.2.1. Double filtration d'extraits de sol

Dans cinq tubes à centrifuger sont versés 5 g de sol et 50 ml de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹ ou 20 g de sol et 50 ml de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ ou 20 g de sol et 50 ml de NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹. Après 2 heures d'agitation, les mélanges sont centrifugés 10 min à 1300 g puis filtrés à 0,22 μm . L'un des filtrats est utilisé pour la mesure du pH et les quatre autres sont recueillis dans un même récipient en nalgène. La solution ainsi obtenue est ensuite à nouveau filtrée à 0,22 μm ou à 0,45 μm ou sur filtre n°589 puis acidifiée.

Toutes les concentrations en chrome, nickel et fer sont inférieures aux limites de détection des méthodes de dosage et ne sont pas reportées. Le silicium et

l'aluminium ont été dosés uniquement en milieu CaCl_2 pour l'échantillon ME 4 (tableau 20).

D'après ces données (tableaux 20, 21 et 22), l'utilisation de deux filtrations successives ne modifie pas sensiblement les concentrations en Cd, Cu, Zn, Pb, Si et Al. On en conclut que les éléments en solution dans les extraits de sol ne s'adsorbent pas sur les filtres. De plus, une deuxième filtration ne semble pas permettre de réduire davantage les teneurs en particules des extraits de sol. Des résultats similaires ont été reportés par Jopony et Young (1994) pour Cd et Pb.

Tableau 20. Effets d'une double filtration sur les teneurs en Si et Al extraits du sol ME 4 par CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

	Si (mg.l^{-1})	Al (mg.l^{-1})
0,22	$1,24 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,02$
0,22 → 589	$1,24 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,03$
0,22 → 0,45	$1,24 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,03$
0,22 → 0,22	$1,23 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,03$

Tableau 21. Effets d'une double filtration sur les concentrations des extraits du sol ME 4.

	Filtration	Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Zn (mg.l^{-1})	Cd (mg.l^{-1})	Pb (mg.l^{-1})
CaCl_2	0,22	59 ± 2	$45,3 \pm 2,0$	$1,37 \pm 0,09$	$1,99 \pm 0,13$
	0,22 → 589	56 ± 4	$44,1 \pm 0,3$	$1,27 \pm 0,07$	$1,69 \pm 0,13$
	0,22 → 0,45	60 ± 3	$42,6 \pm 1,3$	$1,27 \pm 0,07$	$1,93 \pm 0,17$
	0,22 → 0,22	61 ± 4	$41,8 \pm 1,3$	$1,27 \pm 0,08$	$1,86 \pm 0,05$
NaNO_3	0,22	130 ± 2	$60,5 \pm 1,4$	$1,34 \pm 0,09$	$2,37 \pm 0,54$
	0,22 → 589	123 ± 2	$61,0 \pm 0,6$	$1,26 \pm 0,16$	$1,99 \pm 0,15$
	0,22 → 0,45	130 ± 1	$62,0 \pm 0,3$	$1,25 \pm 0,11$	$1,83 \pm 0,70$
	0,22 → 0,22	130 ± 2	$63,0 \pm 1,0$	$1,22 \pm 0,24$	$1,57 \pm 0,33$
NH_4NO_3	0,22	302 ± 1	216 ± 10	$5,92 \pm 0,38$	$50,0 \pm 0,2$
	0,22 → 589	310 ± 7	234 ± 8	$5,88 \pm 0,90$	$49,0 \pm 1,0$
	0,22 → 0,45	294 ± 6	226 ± 2	$5,37 \pm 0,44$	$48,2 \pm 1,1$
	0,22 → 0,22	314 ± 5	223 ± 2	$4,80 \pm 1,73$	$49,8 \pm 9,7$

Tableau 22. Effets d'une double filtration sur les concentrations des extraits du sol ME 3.

	Filtration	Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Zn (mg.l^{-1})	Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
CaCl_2	0,22	$12,0 \pm 0,3$	$0,23 \pm 0,01$	$18,0 \pm 3,4$	$3,5 \pm 0,5$
	0,22 → 589	$13,0 \pm 2,9$	$0,22 \pm 0,01$	$17,2 \pm 0,7$	$2,8 \pm 0,5$
	0,22 → 0,45	$11,0 \pm 0,9$	$0,22 \pm 0,01$	$16,8 \pm 1,0$	$3,2 \pm 0,2$
	0,22 → 0,22	$11,0 \pm 0,4$	$0,23 \pm 0,01$	$16,5 \pm 1,0$	$3,4 \pm 0,5$
NaNO_3	0,22	$42,0 \pm 0,8$	$0,23 \pm 0,01$	$11,4 \pm 2,4$	$13,6 \pm 3,6$
	0,22 → 589	$41,2 \pm 0,4$	$0,22 \pm 0,01$	$11,4 \pm 0,8$	$10,4 \pm 1,2$
	0,22 → 0,45	$41,2 \pm 0,8$	$0,22 \pm 0,01$	$11,7 \pm 1,6$	$12,8 \pm 2,8$
	0,22 → 0,22	$41,2 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,01$	$11,0 \pm 1,2$	$12,8 \pm 1,6$
NH_4NO_3	0,22	$70,0 \pm 1,2$	$1,03 \pm 0,02$	87 ± 12	80 ± 8
	0,22 → 589	$72,0 \pm 2,0$	$1,04 \pm 0,01$	82 ± 12	74 ± 3
	0,22 → 0,45	$71,2 \pm 0,8$	$1,04 \pm 0,01$	87 ± 8	75 ± 9
	0,22 → 0,22	$71,2 \pm 1,6$	$1,04 \pm 0,01$	87 ± 12	76 ± 1

5.2.2.2. Simple filtration d'une solution de CaCl₂

Une solution de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹ contenant Cd, Cr, Cu, Zn, Pb et Ni à des concentrations respectivement de 10 µg.l⁻¹, 5 µg.l⁻¹, 20 µg.l⁻¹, 200 µg.l⁻¹, 50 µg.l⁻¹ et 100 µg.l⁻¹ est réalisée. Le pH du mélange est fixé à 5,1 par l'ajout de quelques microlitres de KOH 1 mol.l⁻¹. L'étude des effets de la filtration sur cette solution à des pH plus élevés est limitée par la précipitation de divers hydroxydes.

Environ 40 ml de solution sont filtrés puis acidifiés. Un même volume de la solution non filtrée est également acidifié et conservé comme référence.

La filtration de la solution de CaCl₂ montre que Cd, Zn, Pb et Ni ne se fixent pas sur le matériel de filtration (tableau 23). En revanche, une diminution de la concentration en Cr est observée en filtrant. Il en est de même pour Cu après passage de l'extrait sur un filtre n°589. Ces diminutions, du même ordre de grandeur que l'erreur sur la mesure, sont considérées comme négligeables.

Tableau 23. Effets de la méthode de filtration sur les concentrations en éléments (en µg.l⁻¹) d'une solution de CaCl₂ de pH=5,1.

Filtration	Cd	Cr	Cu	Zn	Pb	Ni
Aucune	10,0 ± 1,3	4,7 ± 0,2	19 ± 1	194 ± 1	51 ± 8	50 ± 3
n°589	10,1 ± 1,4	4,4 ± 0,1	17 ± 1	204 ± 6	45 ± 7	49 ± 2
0,45 µm	10,2 ± 1,6	4,0 ± 0,2	19 ± 1	204 ± 6	50 ± 3	50 ± 3
0,22 µm	9,5 ± 0,2	4,0 ± 0,5	19 ± 1	205 ± 4	49 ± 6	50 ± 1

5.3. Influence de la méthode de filtration sur les concentrations en Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn dans les extraits de sol et sur la répétabilité des résultats

5.3.1. Mode opératoire

Cinq échantillons de sol ont été retenus, choisis d'après une étude antérieure, pour leurs diverses teneurs en métaux extractibles et leurs pH (tableau 24). Nous ne disposons pas de sol contaminé par l'ensemble des métaux en traces étudiés, d'où la nécessité de sélectionner différents échantillons.

Pour chaque sol, cinq répétitions sont réalisées afin d'évaluer, parallèlement à l'effet de la filtration, la répétabilité des résultats des différents protocoles. Après 2 heures d'agitation, les mélanges sol+solution sont centrifugés 10 min à 1300 g. Avec un mélange sol+solution, deux méthodes de filtration sont testées (figure 4). Nous obtenons donc 5×4=20 solutions + 4 blancs à analyser pour un sol.

Le dosage de Fe, Si et Al en solution est également pratiqué dans le but de mettre en évidence la rétention de colloïdes ou de particules minérales du sol au cours de la filtration.

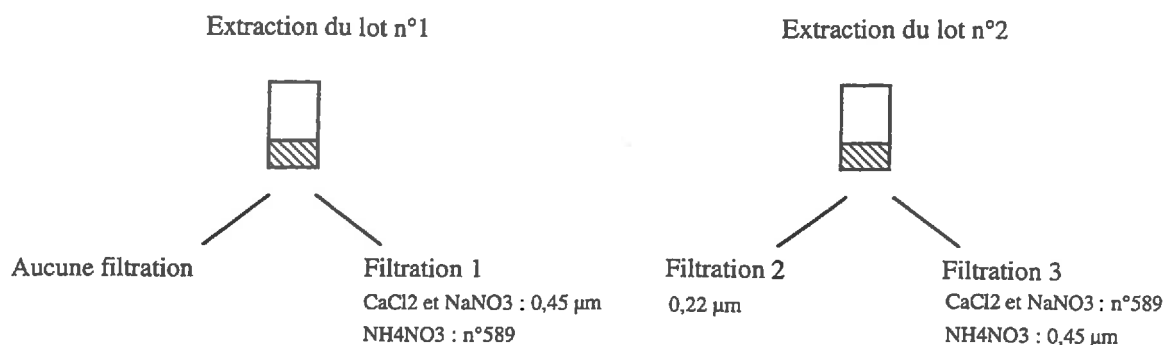


Figure 4 : Schéma du mode opératoire suivi pour évaluer les effets de la méthode de filtration sur les teneurs dosées.

Tableau 24. Eléments dosés dans les différents échantillons de sol et pH des extraits.

Références	Eléments dosés	pH-eau	pH-CaCl ₂	pH-NaNO ₃	pH-NH ₄ NO ₃
2114	Cu, Cr, Zn, Cd, Si et Al	5,9	5,2	5,3	4,8
6801	Cu et Cr	8,0	7,5	7,6	7,0
8412	Cu	8,4	7,6	7,7	7,2
ME 3	Pb	7,8	7,4	7,5	7,1
ME 4	Cu, Zn, Cd, Pb et Fe	5,7	5,3	6,1	5,2

5.3.2. Résultats

Les conclusions obtenues pour chacun des échantillons de sol sont similaires. Aussi, pour simplifier la présentation des données, seuls les résultats de quelques sols sont reportés. Les autres sont exposés en annexe 1.

Il est ainsi observé que les concentrations en Zn et Cd dosées dans les différentes solutions ne varient pas de façon significative selon le filtre utilisé (tableau 25). En revanche, celles en Cu, Pb, Si, Al et Fe diminuent nettement. Ces baisses de concentration sont sensiblement les mêmes quel que soit le filtre utilisé pour Cu et Pb, mais sont plus importantes dans NaNO₃ que dans les autres milieux (diminution de la concentration en Cu de 38 % dans CaCl₂, de 59 % dans NaNO₃ et de 34 % dans NH₄NO₃). Les teneurs en Fe, Si et Al sont plus faibles après filtration à 0,45 µm et à 0,22 µm qu'en utilisant le filtre n°589.

Comme le montrent les coefficients de variation des concentrations moyennes, la filtration induit également dans certains cas (Zn-NH₄NO₃, Zn-NaNO₃, Cu et Pb dans les trois milieux et Cd-NH₄NO₃) une amélioration de la répétabilité des mesures. Ces résultats sont en accord avec ceux de Jopony et Young (1994) et de Shaw et al. (1984).

Les concentrations en Cr sont particulièrement faibles, d'où l'utilisation de différents échantillons de sol (tableau 26). Cependant, il apparaît délicat d'évaluer l'influence de la filtration sur les résultats : les coefficients de variation des concentrations restent très élevés quelle que soit la méthode employée.

Tableau 25. Concentrations en mg.kg⁻¹ de sol en Zn, Cu, Cd, Pb et Fe extraits par CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹, NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ et NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹ de l'échantillon ME 4. Les coefficients de variation des mesures sont indiqués entre parenthèses.

Elément	Filtration	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Zn	Aucune	387 ± 3 (0,6)	159 ± 6 (3,1)	536 ± 79 (12)
	n°589	391 ± 7 (1,3)	157 ± 3 (1,7)	524 ± 9 (1,5)
	0,45 µm	388 ± 4 (0,8)	161 ± 2 (0,7)	520 ± 11 (1,7)
	0,22 µm	388 ± 5 (1,1)	160 ± 5 (2,3)	526 ± 11 (1,7)
Cu	Aucune	1,0 ± 0,2 (19)	0,76 ± 0,30 (31)	1,12 ± 0,27 (19)
	n°589	0,62 ± 0,02 (2,5)	0,31 ± 0,02 (4,6)	0,74 ± 0,03 (3,9)
	0,45 µm	0,64 ± 0,02 (1,7)	0,31 ± 0,01 (2,7)	0,73 ± 0,03 (3,2)
	0,22 µm	0,64 ± 0,01 (1,9)	0,31 ± 0,01 (2,1)	0,75 ± 0,02 (1,9)
Cd	Aucune	11,6 ± 0,5 (3,3)	3,1 ± 0,1 (1,6)	13,2 ± 1,6 (9,9)
	n°589	11,1 ± 0,3 (2,5)	3,2 ± 0,1 (2,1)	12,0 ± 0,2 (1,6)
	0,45 µm	10,4 ± 1,3 (9,8)	2,9 ± 0,1 (1,7)	11,9 ± 1,0 (6,5)
	0,22 µm	11,8 ± 0,6 (3,9)	3,0 ± 0,1 (1,7)	11,3 ± 0,6 (4,0)
Pb	Aucune	27,7 ± 9,2 (27)	18,1 ± 9,3 (42)	137 ± 9 (5,1)
	n°589	17,2 ± 0,8 (4,0)	5,4 ± 0,2 (3,4)	125 ± 4 (2,7)
	0,45 µm	18,4 ± 0,6 (2,4)	6,7 ± 1,0 (12)	127 ± 2 (1,4)
	0,22 µm	18,7 ± 0,5 (2,2)	7,4 ± 0,2 (2,5)	123 ± 2 (1,4)
Fe	Aucune	9,7 ± 3,4 (28)	6,1 ± 3,5 (46)	6,7 ± 4,5 (54)
	n°589	0,71 ± 0,10 (13)	0,38 ± 0,02 (5,3)	0,59 ± 0,20 (28)
	0,45 µm	0,43 ± 0,10 (26)	0,14 ± 0,01 (8,3)	0,21 ± 0,02 (7,2)
	0,22 µm	0,44 ± 0,10 (12)	0,15 ± 0,02 (13)	0,21 ± 0,02 (6,3)

Tableau 26. Concentrations en Si (mg.kg⁻¹), Al (mg.kg⁻¹) et Cr (µg.kg⁻¹) extraits de différents sols (échantillon n° 2114 pour Cr-NaNO₃ et Cr-NH₄NO₃ et n°6801 pour Cr-CaCl₂ ; échantillon n°2114 pour Si et Al). Les coefficients de variation des mesures sont indiqués entre parenthèses.

Elément	Filtration	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Cr	Aucune	8 ± 3 (28,8)	21 ± 3 (10,9)	2,5 ± 1,1 (34,6)
	n°589	7 ± 2 (25,5)	1,7 ± 0,5 (25,0)	0,9 ± 0,4 (32,7)
	0,45 µm	5 ± 1 (19,5)	8,0 ± 4,0 (40,7)	1,3 ± 0,9 (52,1)
	0,22 µm	3 ± 1 (31,0)	1,7 ± 1,1 (52,9)	1,2 ± 1,0 (65,6)
Si	Aucune	12,6 ± 5 (40)	7,4 ± 0,4 (5,4)	13,2 ± 5,4 (41)
	n°589	4,7 ± 0,2 (4,3)	4,4 ± 0,1 (2,3)	5,1 ± 0,2 (3,9)
	0,45 µm	4,6 ± 0,1 (2,2)	4,7 ± 0,2 (4,2)	3,0 ± 0,1 (1,3)
	0,22 µm	4,3 ± 0,1 (2,3)	3,5 ± 0,1 (2,9)	3,0 ± 0,1 (1,7)
Al	Aucune	8,2 ± 3,5 (43)	4,5 ± 0,8 (18)	7,0 ± 5,9 (84)
	n°589	1,2 ± 0,3 (25)	1,4 ± 0,2 (14)	1,2 ± 0,1 (8,3)
	0,45 µm	0,8 ± 0,1 (4,0)	0,4 ± 0,1 (25)	0,6 ± 0,1 (6,9)
	0,22 µm	0,5 ± 0,1 (21)	0,3 ± 0,1 (8,0)	0,6 ± 0,1 (8,3)

5.3.3. Discussion - Conclusion

L'emploi de tubes à centrifuger en nalgène semble tout à fait adapté à la réalisation des extractions. En effet, aucun phénomène significatif de pollution des

solutions et de fixation des éléments sur les parois des tubes n'a été observé. En revanche, afin d'éviter toute contamination en zinc, il convient d'utiliser, lors de la filtration, des seringues ne comportant pas de piston en caoutchouc.

L'influence de la méthode de filtration sur les teneurs dosées diffère selon les éléments et les filtres. Ainsi, les diverses concentrations en Cd et en Zn demeurent constantes quelle que soit la filtration alors que celles en Cu et Pb diminuent nettement après passage des extraits sur un filtre n°589. En filtrant à 0,45 µm et à 0,22 µm les teneurs en Cu ne sont pas davantage réduites contrairement à celles en Pb pour certains échantillons de sol. Par ailleurs, il n'a pas été possible de définir correctement l'effet de la simple filtration d'extraits de sol sur les teneurs en Ni et en Cr compte tenu des trop faibles quantités mises en solution.

Pour expliquer et compléter ces résultats, il convient de commenter l'étude de la fixation des éléments en solution sur les filtres d'une part et le suivi des teneurs en Fe, Si et Al d'autre part.

Les filtres utilisés lors de l'étude (filtre Schleicher et Schuell n°589 et filtres Millipore de porosité de 0,45 µm et 0,22 µm) n'induisent pas de pollution des solutions d'extraction. Il ne provoquent pas non plus la fixation des formes solubles présentes. C'est pourquoi les baisses de concentrations en Cu et Pb sont expliquées par la rétention de formes colloïdales et particulaires se trouvant dans les surnageants obtenus après centrifugation. Les diminutions de la teneur en fer, aluminium et silicium appuient cette hypothèse. Il est également reconnu que le plomb et le cuivre ont, d'une façon générale, plus d'affinité pour les colloïdes que le cadmium et le zinc (Tiller et al., 1984). L'analyse du carbone organique en solution avant et après filtration aurait éventuellement permis de vérifier la rétention de formes organiques colloïdales. On aurait également pu envisager d'étudier l'influence de la filtration après destruction de la matière organique par exposition des extraits aux UV. De même, une étude des solutions par granulométrie laser serait peut-être le moyen de caractériser les formes retenues par la méthode de séparation de phase. On observe aussi que les plus importantes baisses de concentrations en Cu et Pb ont lieu pour les extraits de NaNO₃, milieu le moins favorable à la floculation. En effet, si les éléments en suspension sont peu floculés, ils sédimentent moins aisément lors de la centrifugation. Par conséquent, il est logique d'observer dans ce cas une plus grande différence de concentration entre des extraits filtrés et des extraits non filtrés. Il est également envisageable que certains milieux d'extraction favorise la formation de précipités qui seraient retenus par les filtres. Cette hypothèse est testée dans le chapitre 4.

Afin de doser correctement les espèces en solution en vue des calculs de spéciation il semble impératif de filtrer les solutions au moins à 0,45 µm. Pour plus de sécurité, une filtration simple à 0,22 µm a été préférée. A la suite d'une étude similaire, Jopony et Young (1994) ont opté pour cette même méthode. D'un point de vue analytique, la filtration des extraits de sol a également pour avantage d'améliorer la répétabilité des résultats. De plus, elle permet de s'affranchir des risques de bouchage des capillaires conduisant la solution au nébuliseur de l'ICP-AES.

L'influence de la méthode de filtration adoptée sur les teneurs dosées dans les extraits de sol implique de se montrer prudent lors de l'interprétation de résultats de comparaison de différentes méthodes. Souvent, seul le réactif employé est incriminé dans les différences observées alors que c'est le protocole suivi dans son ensemble

qui conditionne les teneurs dosées. On peut également s'interroger sur l'intérêt que comporte la filtration des extraits de sol dans l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces (et plus particulièrement de Cu et Pb).

5.4. Etude de la cinétique des extractions

Le temps d'agitation des mélanges sol-solution est un facteur susceptible d'agir sur la concentration en métaux en traces des extraits de sol. D'une part, il doit être suffisant pour atteindre un équilibre entre les phases solide et liquide en contact. D'autre part, il ne doit pas être excessif afin d'éviter la réadsorption des éléments sur le sol. Ceci a été vérifié notamment pour l'extraction de Cd par NH_4NO_3 1 mol.l⁻¹ (Symeonides et McRae, 1977), de Zn par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 mol.l⁻¹ (Chowdhury et al., 1992) et de Cu par $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,01 mol.l⁻¹ (Hogg et al., 1993). La durée de ces extractions a ainsi été fixée à 1 heure pour NH_4NO_3 et à 2 heures pour $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Pour expliquer la mauvaise répétabilité des résultats des extractions relevée lors de la première étude (cf introduction du chapitre), il a été envisagé que le temps d'agitation (2 heures) soit insuffisant pour établir un équilibre physico-chimique dans les mélanges sol-solution. En d'autres termes, l'instabilité pourrait engendrer une partie de la variabilité observée entre les différents extraits d'un même sol.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de la durée de l'agitation sur les concentrations dosées dans les extraits de deux sols.

5.4.1. Mode opératoire

Deux sols, ME 3 et ME 4, sont étudiés. Les extractions sont réalisées en milieu CaCl_2 0,01 mol.l⁻¹, NaNO_3 0,1 mol.l⁻¹ et NH_4NO_3 1 mol.l⁻¹. Les mélanges sol-solution sont mis à agiter pendant 1 heure, 2 heures, 4 heures, 6 heures, 8 heures et 16 heures. Pour chaque temps d'agitation, trois répétitions de chaque sol sont élaborées. Après centrifugation (10 min à 1300 g), filtration (0,22 μm) et acidification, le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb sont dosés dans les extraits de sol. Les teneurs en Cr et Ni étant relativement faibles, ces éléments n'ont pas été considérés lors de cette étude.

5.4.2. Résultats

Dans l'ensemble, les concentrations en Cu, Zn, Cd et Pb ne sont pas significativement modifiées par la variation du temps d'agitation (tableaux 27 à 30). Seules les concentrations en Cu des extraits de sol ME 4 dans NaNO_3 et NH_4NO_3 ainsi que ME 3 dans NH_4NO_3 augmentent légèrement alors que celles de Zn pour ME 3 dans CaCl_2 ont tendance à diminuer. Parallèlement, on observe que le pH de l'extrait de sol ME 3 (dans CaCl_2) augmente légèrement au cours de l'agitation. Il est en effet de 7,32 au bout de 2 heures et de 7,43 au bout de 16 heures d'agitation. Il est connu que la solubilité du zinc est très liée au pH (Loué, 1986). A partir des travaux de Brümmer et al. (1983), nous avons calculé qu'une augmentation de 0,1 unité pH est susceptible de produire une diminution de la concentration en zinc de 60 $\mu\text{g.l}^{-1}$ due à la précipitation de Zn_2SiO_4 dans la solution du sol. On observe effectivement une

baisse de la teneur en zinc de $80 \pm 20 \mu\text{g.l}^{-1}$ (tableau 28). Ce sol étant riche en carbonate de calcium, la précipitation de carbonate de zinc dans la solution n'est pas à exclure non plus. Afin de vérifier cette hypothèse, il aurait pu être envisagé d'analyser les surnageants après les avoir soumis à un bullage d'azote afin d'éliminer le CO_2 dissous et de solubiliser les carbonates éventuellement présents, puis filtrés de la même façon que précédemment.

En ce qui concerne Cu, il est probable que l'augmentation de la quantité extraite au cours du temps soit liée à un accroissement du contenu de la solution en substances organiques à forte capacité complexante, comme cela a été supposé par Brümmer et al. (1983) dans le cas de Zn. Le cuivre est nettement moins sensible aux variations de pH (Sanders et al., 1987). Cependant, Hogg et al. (1993) ont observé que lorsque le pH de la solution du sol est supérieur à 6,5, une augmentation du pH peut induire une augmentation de la désorption de Cu. Ceci pourrait expliquer les variations de concentrations en cuivre observées pour l'échantillon ME 3 mais pas pour le sol ME 4 dont les extraits ont des pH inférieurs à 6,5.

Tableau 27 : Etude cinétique de l'extraction de Cu.

Temps d'agitation	CaCl_2		NaNO_3		NH_4NO_3	
	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}
1 heure	$0,10 \pm 0,01$	$0,63 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,02$	$0,16 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,02$
2 heures	$0,10 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,73 \pm 0,01$
4 heures	$0,11 \pm 0,01$	$0,67 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,36 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$	$0,76 \pm 0,02$
6 heures	$0,13 \pm 0,04$	$0,67 \pm 0,01$	$0,13 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,02$	$0,77 \pm 0,01$
8 heures	$0,12 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,01$
16 heures	$0,11 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,01$	$0,81 \pm 0,04$

Tableau 28. Etude cinétique de l'extraction de Zn.

Temps d'agitation	CaCl_2		NaNO_3		NH_4NO_3	
	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}	ME 3 mg.kg^{-1}	ME 4 mg.kg^{-1}
1 heure	$2,20 \pm 0,10$	394 ± 5	$0,61 \pm 0,04$	158 ± 2	$2,64 \pm 0,09$	529 ± 7
2 heures	$2,21 \pm 0,14$	398 ± 3	$0,61 \pm 0,01$	159 ± 3	$2,69 \pm 0,03$	530 ± 1
4 heures	$2,21 \pm 0,11$	405 ± 6	$0,60 \pm 0,01$	159 ± 3	$2,75 \pm 0,06$	539 ± 7
6 heures	$1,93 \pm 0,39$	406 ± 4	$0,60 \pm 0,02$	164 ± 3	$2,71 \pm 0,04$	543 ± 7
8 heures	$1,52 \pm 0,34$	410 ± 6	$0,61 \pm 0,02$	164 ± 4	$2,71 \pm 0,02$	541 ± 7
16 heures	$1,32 \pm 0,20$	406 ± 9	$0,69 \pm 0,02$	160 ± 14	$2,77 \pm 0,06$	540 ± 1

Tableau 29. Etude cinétique de l'extraction de Cd.

Temps d'agitation	CaCl ₂		NaNO ₃		NH ₄ NO ₃	
	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹
1 heure	203 ± 10	10,7 ± 0,6	22,1 ± 2,7	2,72 ± 0,29	225 ± 8	13,1 ± 3,0
2 heures	199 ± 11	11,8 ± 0,6	21,2 ± 1,6	2,80 ± 0,13	226 ± 5	13,8 ± 2,5
4 heures	202 ± 5	10,9 ± 2,1	21,7 ± 2,2	2,89 ± 0,04	239 ± 5	12,7 ± 0,5
6 heures	192 ± 8	11,4 ± 1,2	21,0 ± 1,1	2,98 ± 0,04	243 ± 14	12,7 ± 0,1
8 heures	177 ± 9	11,9 ± 1,4	22,3 ± 1,7	2,93 ± 0,18	224 ± 5	13,1 ± 1,4
16 heures	194 ± 1	11,0 ± 1,5	25,6 ± 0,6	2,74 ± 0,38	227 ± 9	11,9 ± 1,5

Tableau 30. Etude cinétique de l'extraction de Pb.

Temps d'agitation	CaCl ₂		NaNO ₃		NH ₄ NO ₃	
	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹	ME 3 µg.kg ⁻¹	ME 4 mg.kg ⁻¹
1 heure	34,3 ± 7,6	17,9 ± 1,1	48,0 ± 2,5	5,87 ± 0,52	198 ± 4	121 ± 5
2 heures	41,7 ± 1,4	17,8 ± 0,5	49,7 ± 3,8	5,91 ± 0,16	203 ± 9	123 ± 5
4 heures	37,0 ± 7,5	18,0 ± 1,8	48,0 ± 5,0	5,73 ± 0,39	206 ± 5	121 ± 6
6 heures	37,7 ± 2,9	18,0 ± 1,1	47,0 ± 2,5	5,47 ± 0,57	204 ± 3	116 ± 5
8 heures	37,3 ± 2,9	17,8 ± 2,7	42,3 ± 1,4	5,70 ± 0,25	204 ± 5	131 ± 4
16 heures	41,7 ± 8,7	17,5 ± 2,1	45,3 ± 2,9	5,28 ± 1,39	195 ± 7	119 ± 2

5.4.3. Conclusion

Globalement, la modification de la durée de l'agitation n'induit pas de variations significatives des concentrations en Cu, Zn, Cd et Pb extraits par CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹, NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ et NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹ pour les deux sols étudiés. L'agitation des mélanges sol-solution pendant 16 heures, conseillée entre autres par Krishnamurti et al. (1995) pour l'extraction par NH₄Cl 1 mol.l⁻¹, ne semble pas nécessaire dans le cas de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹, NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ et NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹. Des conclusions similaires ont été obtenues par Symeonides et McRae (1977), Chowdhury et al. (1992) et Hogg et al. (1993).

Au bout d'une heure d'extraction, un pseudo-équilibre est observé entre les phases solide et liquide en contact. La cinétique de l'extraction ne peut expliquer la forte variabilité des résultats des extractions observée lors des premiers essais de répétabilité. Par ailleurs, il pourrait être intéressant d'étudier l'influence du temps d'agitation sur les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn extraits d'un plus grand nombre d'échantillon, afin, éventuellement, de réduire le temps d'extraction à 1 heure.

5.5. Conclusion : description des protocoles d'extraction adoptés

Le protocole d'extraction adopté, et plus particulièrement la technique de filtration utilisée, influence de façon non négligeable les teneurs en éléments en traces dosées dans les extraits de sol et la qualité de la répétabilité des résultats. Une description

précise de chacune des étapes s'avère donc indispensable à la réalisation d'études interlaboratoires correctes.

La mise au point des méthodes d'extraction est effectuée en fonction des objectifs fixés :

- uniformisation des protocoles d'extraction,
- amélioration de la répétabilité des résultats des extractions,
- choix de la méthode de filtration la plus adaptée à l'évaluation de la spéciation des espèces en solution dans les extraits de sol.

Ainsi, il a été décidé de filtrer l'ensemble des extraits de sol à 0,22 μm et de maintenir le temps d'agitation à 2 heures. Par ailleurs, afin de faciliter la filtration des extraits de sol, tous les mélanges sol-solution sont au préalable centrifugés pendant 10 min à 1300 g (tableau 31).

Tableau 31. Description des protocoles d'extraction adoptés.

	CaCl ₂ 0,01 mol.l ⁻¹	NaNO ₃ 0,1 mol.l ⁻¹	NH ₄ NO ₃ 1 mol.l ⁻¹
Prise d'essai	5 g	20 g	20 g
Volume de solution	50 ml	50 ml	50 ml
Agitation (20 ± 2°C)	2 heures	2 heures	2 heures
Centrifugation	10 min à 1300 g	10 min à 1300 g	10 min à 1300 g
Filtration	0,22 μm	0,22 μm	0,22 μm
Acidification	0,5 ml HCl	0,5 ml HNO ₃	0,5 ml HNO ₃

Cette étude méthodologique nous révèle également que les concentrations en chrome et nickel des extraits de sol dont nous disposons sont très faibles et ne permettent pas d'exploiter correctement les résultats obtenus. Dans ces conditions, la détermination de la spéciation de ces éléments est compromise.

CHAPITRE 3

METHODES D'EVALUATION DE LA SPECIATION DES METAUX EN TRACES DANS LES EXTRAITS DE SOL

1. INTRODUCTION

Les concentrations dans les extraits de sol sont généralement de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pour l'expliquer, la faible capacité d'extraction des solutions salines, liée à leur composition, leur force ionique et au fait qu'elles ne soient pas tamponnées, est généralement invoquée (Chapitre 1). Si l'on accepte l'hypothèse que les extraits de sol sont similaires en composition à la solution du sol (Houba et al., 1990 ; Gupta et Aten, 1993 ; Houba et Novosamsky, 1993), on peut penser que les phénomènes mis en évidence dans cette dernière sont susceptibles d'avoir lieu dans les extraits de sol. Ainsi, les études de Ma et Lindsay (1990, 1993) ont montré la saturation de la solution de divers sols en ZnFe_2O_4 , Zn_2SiO_4 et ZnCO_3 . De même, Kalbasi et al. (1995) ont observé que $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ et $\text{Pb}(\text{OH})_2$ sont susceptibles de précipiter et d'immobiliser Pb. De fait, on peut supposer que la précipitation de divers composés dans les extraits de sol est également probable et qu'elle limiterait les concentrations en solution. Afin de caractériser la saturation des extraits de sol vis à vis de diverses phases solides, il est nécessaire d'évaluer les concentrations ioniques des métaux en solution. Pour cela, il est proposé de déterminer la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les extraits de sol.

L'étude de la spéciation a également pour intérêt de permettre la description et la comparaison des proportions des différentes espèces chimiques en fonction des milieux, des échantillons et des métaux. Ainsi, il est envisagé de mettre en évidence d'éventuelles relations entre les caractéristiques physico-chimiques des sols et des réactifs et la spéciation des métaux en traces en solution afin d'expliquer leur extractibilité.

L'évaluation de la spéciation des éléments en solution dans les extraits de sol est abordée de deux façons : à l'aide d'un modèle et par une méthode expérimentale. L'objectif est d'ajuster les constantes de complexation introduites dans le modèle en fonction des données obtenues expérimentalement pour quelques sols afin, ensuite, de n'utiliser que le modèle pour déterminer la spéciation des métaux en traces dans les extraits d'un plus grand nombre de sols.

Dans ce chapitre nous présentons les différentes méthodes de spéciation employées et la validation de la technique expérimentale. L'ajustement des constantes de complexation est traité dans le chapitre 4.

L'utilisation d'un modèle implique de créer une base de données contenant la liste des anions, des cations, des agents chélatant, des complexes, et des constantes de complexation qui leur sont associées, ayant un rôle prépondérant sur les équilibres

en solution. Le travail de mise au point du modèle a consisté en la recherche de ces différents paramètres.

Il existe différentes techniques expérimentales d'évaluation de la spéciation des métaux en traces en solution. Dans un premier temps, nous avons donc recherché la plus adaptée à l'étude d'extraits de sols, les critères de sélection retenus étant la sensibilité, le milieu et les éléments pour lesquels elle a été conçue, la durée d'exécution, le coût de fonctionnement et le temps éventuellement nécessaire à l'adaptation de la méthode à nos conditions expérimentales. Ensuite, nous l'avons testée sur différentes solutions de composition connue, proche de celle des extraits de sol.

2. MODELISATION DE LA SPECIATION

Un modèle de calcul de spéciation est constitué notamment des équations de conservation de la matière, d'électroneutralité et de formation des complexes. Son utilisation nécessite au préalable de définir les teneurs totales en cations, anions et ligands intervenant de façon prépondérante dans les équilibres en solution. C'est à l'aide de calculs itératifs que la répartition de la concentration dans chaque espèce considérée est optimisée.

L'étude de la spéciation d'extraits de sol ou d'eaux naturelles implique de tenir compte de la présence de la matière organique en solution et de son effet complexant. Il se pose alors le problème de l'évaluation de la teneur en sites complexants et de la constante de complexation des éléments. Afin de modéliser cette complexation, différentes approches, initialement développées dans le cas de l'étude de sols amendés par des boues de station d'épuration, sont proposées par Sposito et al. (1982) sous le nom de GEOCHEM puis de SOILCHEM. Dans un premier type de modèle (*mixture model*), la matière organique présente est simulée par un mélange d'acides organiques (acide citrique, acide maléique, arginine, etc.) dont les constantes de complexation avec les métaux sont connues. Les concentrations en ces différents acides sont évaluées par ajustement de la courbe de titrage des protons. Ce modèle a pour intérêt d'être applicable à une large gamme de pH et de force ionique. D'autre part, il ne nécessite pas de mesures de constantes de complexation spécifiques à la solution considérée. En revanche, il a pour inconvénient d'être difficile à valider, le fractionnement de la matière organique en solution en différents acides étant purement virtuel. Dans un deuxième type de modèle (*fulvate model*), Sposito (1981) introduit des constantes de stabilité conditionnelles et des concentrations en ligands définies à partir d'une étude préliminaire, à pH constant, de la capacité complexante d'une quantité connue d'acides fulviques extraits du sol étudié. Dans ce cas, la totalité de la matière organique en solution est assimilée à une macromolécule hypothétique, appelée "quasiparticule", de masse molaire moyenne. Cette modélisation ne peut être appliquée qu'à des solutions de caractéristiques physico-chimiques (pH, force ionique, concentration en acides fulviques) proches de celles de la solution pour laquelle les constantes ont été définies. C'est ce type de modélisation que nous avons utilisé pour quantifier la complexation des métaux en traces dans les extraits de sol par la matière organique en solution.

2.1. Le modèle

La spéciation est déterminée à l'aide d'un modèle informatisé mis au point par Fischer et décrit par Ouddane (1990). Son utilisation implique de définir le pH, la force ionique et les concentrations totales des éléments en solution. Les constantes de complexation (β) sont introduites sous la forme $\log\beta$, établies à force ionique nulle. Elles sont systématiquement recalculées en fonction de la force ionique de la solution considérée suivant la formule de Davies.

Le programme fournit les concentrations des différentes espèces (sous la forme -logc) et le pourcentage de chacune de ces formes par rapport à la concentration totale.

2.2. Formulation de la base de données

La base de données du modèle de spéciation est constituée de trois types d'information : les métaux, les ligands et les constantes de complexation des métaux par les ligands. Le contenu de la base de donnée est défini en tenant compte des réactions les plus probables en fonction de la composition des extraits de sol.

Les métaux retenus sont bien sûr Cd, Cu, Pb et Zn mais aussi Ca, Na, K, Mg et Mn. Ces derniers éléments forment avec certains ligands (la matière organique par exemple) des complexes moins stables que les premiers, mais leurs relativement fortes concentrations en solution ne permet pas de négliger leur complexation (Lamy et al., 1994).

Les ligands inorganiques considérés comme influant grandement sur les équilibres en solution sont : OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} et NH_3 (Sposito, 1981). Les constantes de complexation des métaux par ces ligands sont présentées dans le tableau 1 (d'après Ringbom, 1967, Turner et al., 1981 et Byrne et al., 1988).

La complexation des métaux par des composés organiques est basée sur l'hypothèse que la matière organique en solution est similaire aux acides fulviques extraits chimiquement du sol considéré (Reuter et Perdue, 1977). A l'aide de techniques analytiques de spéciation directe, il est possible d'évaluer la capacité complexante de ces acides, à différents pH (Cheam, 1973 ; Manning et Ramamoorthy, 1973 ; Cheam et Gamble, 1974 ; Bresnahan et al., 1978).

Les échantillons de sol étudiés ici ont déjà fait l'objet d'un travail de recherche concernant l'évaluation de la concentration en matière organique présente dans la solution du sol et la détermination de ses capacités complexantes vis à vis de Pb et Cd à différents pH (Cambier et al., 1993 ; Lamy et al., 1994). Ainsi, la concentration en sites complexants est définie en sachant qu'à 1 g de carbone organique total en solution correspond $11,8 \cdot 10^{-3}$ mole de ligand. Cette équivalence est proche de celle définie par Sposito et al. (1982) pour qui à 1 g de carbone en solution correspond environ $9,12 \cdot 10^{-3}$ mole de ligand. Les constantes de complexation étant fonction du pH des solutions, plusieurs fichiers de constantes ont été créés pour faire face à la variété des pH des extraits de sol (tableau 2). En revanche, afin de simplifier la modélisation, nous n'avons pas tenu compte du fait que les constantes de complexation évoluent également en fonction du rapport entre les concentrations en solution des ligands organiques et des métaux (Bresnahan et al., 1975 ; Bizri et al., 1984 ; Langford et Cook, 1995). Les constantes de complexation de Cu, Zn, Ca, Mn et

Mg avec la matière organique sont issues des travaux de Sposito et al. (1982) et Mantoura et Riley (1975) et ont été choisies en fonction des conditions expérimentales suivies pour les obtenir et des données disponibles. Le sodium et le potassium sont également susceptibles d'être complexés par la matière organique (Reuter et Perdue, 1977) mais nous n'avons pas trouvé de constantes de complexation pour ces éléments. D'une façon générale, il est rare de relever des constantes de complexation pour les cations majeurs et pour des conditions de pH élevé. Par défaut, nous avons donc utilisé pour Ca, Mn et Mg les mêmes constantes pour différents pH. L'optimisation de l'ensemble des constantes est envisagée en fonction des résultats de l'étude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les extraits de sol à l'aide des résines échangeuses d'ions (chapitre 4).

Tableau 1. Constantes de complexation introduites dans le modèle (les charges sont omises volontairement).

Complexe	$\log\beta$ (I = 0)	Complexe	$\log\beta$ (I = 0)
CaCO ₃	3,20	MgPO ₄	4,85
CaHCO ₃	11,63	MgSO ₄	2,24
CaHPO ₄	14,90	Mn(NH ₃) ₂	2,10
CaOH	-12,60	MnCl	0,66
CaPO ₄	6,46	MnCl ₂	0,23
CaSO ₄	2,30	MnCO ₃	4,10
Cd(NH ₃) ₂	7,25	MnHCO ₃	11,00
Cd(NH ₃) ₃	13,29	MnHPO ₄	16,02
Cd(OH) ₂	-17,41	MnNH ₃	0,80
Cd(SO ₄) ₂	3,44	MnOH	-10,59
CdCl	1,97	MnSO ₄	2,26
CdCl ₂	2,59	NaCO ₃	1,27
CdCl ₃	2,40	NaHCO ₃	10,12
CdCO ₃	4,35	NaHPO ₄	13,51
CdHCO ₃	12,17	NaSO ₄	0,82
CdNH ₃	2,60	NH ₄	9,25
CdOH	-10,08	Pb(CO ₃) ₂	10,29
CdSO ₄	2,45	Pb(OH) ₂	-17,12
Cu(CO ₃) ₂	10,69	Pb(SO ₄) ₂	4,51
Cu(NH ₃) ₂	11,74	PbCl	1,58
Cu(OH) ₂	-15,89	PbCl ₂	1,82
CuCl	0,40	PbCl ₃	1,71
CuCl ₂	-0,71	PbCO ₃	7,00
CuCl ₃	-2,21	PbCO ₃ Cl	6,61
CuCO ₃	6,75	PbOH	-7,71
CuHCO ₃	13,09	PbSO ₄	2,75
CuNH ₃	4,13	Zn(NH ₃) ₂	6,88
CuOH	-8,00	Zn(NH ₃) ₃	13,89
CuSO ₄	2,36	Zn(OH) ₂	-16,90
H ₂ CO ₃	17,30	Zn(SO ₄) ₂	3,63
H ₂ PO ₄	19,52	ZnCl	0,49
HCO ₃	10,75	ZnCl ₂	0,62
HPO ₄	12,35	ZnCl ₃	0,51
KHPO ₄	13,40	ZnCO ₃	4,75
KSO ₄	0,85	ZnHCO ₃	11,49
MgCO ₃	3,40	ZnNH ₃	2,27
MgHCO ₃	11,30	ZnOH	-8,96
MgHPO ₄	15,23	ZnSO ₄	2,36
MgOH	-11,40	OH	-14,00

Tableau 2. Constantes de complexation ($\log\beta$, $I=0$) des métaux par la matière organique (Ful).

	pH < 5,5	5,5 ≤ pH < 6,5	6,5 ≤ pH < 7,5	pH ≥ 7,5
CaFul	2,61	2,61	2,61	2,61
CdFul	2,63	2,78	2,93	3,03
CuFul	3,43	8,02	8,02	8,02
FulH	5,78	6,67	7,60	8,02
MgFul	2,13	2,13	2,13	2,13
MnFul	3,51	3,51	3,51	3,51
PbFul	4,12	4,45	5,00	5,59
PbFulOH	négligeable	négligeable	-2,91	-2,26
ZnFul	3,07	3,07	5,01	5,01

2.3. Méthodes d'analyses des éléments pris en compte dans les calculs

Les concentrations totales en éléments présents dans les extraits de sol sont définies suivant les méthodes d'analyses décrites dans le tableau 3.

Tableau 3. Techniques de dosage des éléments utiles aux calculs de spéciation.

	Méthode	Appareil
Ca, Mg, Mn	Spectrométrie d'absorption atomique (flamme)	Perkin Elmer 3300
K	Spectrométrie d'émission atomique (flamme)	Perkin Elmer 3300
Na	Spectrométrie d'émission atomique (flamme)	Varian SpectraAA 400
Carbone organique et inorganique	Détection du CO ₂ produit (infrarouge) après ajout d'un acide et d'un réducteur à l'échantillon	Model 700 TOC Analyser Bioritech
NH ₄ ⁺	Spectrocolorimétrie en flux continu	Skalar SA-20
SO ₄ ²⁻	Spectrométrie d'émission atomique (ICP)	Jobin-Yvon 24
P ₂ O ₅	Spectrocolorimétrie (méthode céruléomolybdique en milieu CaCl ₂ et méthode de Schloesing et Sigmond en milieu NaNO ₃ et NH ₄ NO ₃)	Perkin-Elmer Lambda 7 UV/VIS

3. METHODE EXPERIMENTALE D'ETUDE DE LA SPECIATION

L'évaluation expérimentale de la concentration des différentes formes chimiques présentes en solution est délicate à effectuer et à vérifier (Pickering, 1995). D'une part, la majorité des méthodes de spéciation ont tendance à perturber, dans une certaine mesure, l'équilibre entre les différentes espèces du système étudié. D'autre part, l'étape de séparation des composés recherchés, préconisée dans certains schémas de spéciation, est difficile à réaliser, particulièrement dans le cas de matrices naturelles complexes. Enfin, les niveaux de concentration sont généralement si bas qu'ils nécessitent l'emploi de techniques d'analyse très sensibles. Cependant, grâce au couplage de différentes techniques et au perfectionnement des appareils de mesure, des méthodes de spéciation ont été mises au point.

La spéciation des éléments en solution peut être évaluée de deux façons : soit directement par une technique de dosage spécifique, soit indirectement à l'aide de schémas expérimentaux.

Comme leur nom l'indique, les méthodes directes permettent de mesurer directement, dans la solution étudiée, la concentration en une espèce ou un pool d'espèces chimiques données ; ce qui constitue leur principal avantage. Il s'agit par exemple du dosage de concentrations ioniques par l'intermédiaire d'une électrode spécifique. Cependant, les limites de détection de cette technique (10^{-6} à 10^{-7} mol.l⁻¹) s'avèrent généralement insuffisantes pour effectuer des dosages dans des échantillons naturels (Gardiner, 1974 ; Astruc et al., 1981 ; Pickering, 1995). D'autre part, les mesures sont parfois perturbées par les ions présents dans la matrice (Pickering, 1995). Ainsi, le cuivre peut interférer sur le dosage de Cd²⁺ dans la solution du sol (Tills et Alloway, 1983).

Les méthodes voltamétriques telles que la polarographie et l'A.S.V. (*Anodic Stripping Voltametry* ou voltamétrie par redissolution anodique) sont applicables au dosage d'espèces très labiles, de teneurs généralement supérieures à 10^{-5} à 10^{-7} mol.l⁻¹ (Pickering, 1995). Dans le cas contraire, une préconcentration est impérative. Néanmoins, certaines techniques d'A.S.V., plus sensibles, permettent de doser des éléments tels que Cu, Cd, Pb et Zn à des concentrations inférieures à 10 ng.l⁻¹ (Pickering, 1995). Les inconvénients de ces méthodes sont liés à la nécessité d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution analysée (Astruc et al., 1981). Cette opération, réalisée par l'apport de bulles d'azote, a pour conséquence de modifier le pH de la solution et de déplacer l'équilibre naturel. L'ajout de solution tampon peut également induire des perturbations dues à l'effet complexant des ions ainsi introduits. La matière organique génère également des perturbations. Bresnahan et al. (1978) l'ont observé lors du dosage de Cu²⁺ dans des solutions contenant des acides fulviques par polarographie différentielle à impulsion (D.P.P.). Le dosage des formes libres par une technique voltamétrique est donc parfois précédé d'une étape de séparation des formes organiques (Gassama et al., 1995). Dans ce cas, la méthode de spéciation n'est plus rigoureusement directe et le prétraitement de l'échantillon risque d'induire des pollutions et des perturbations dans les équilibres en solution. Dans l'ensemble, les méthodes de spéciation directes sont délicates à mettre en oeuvre, et nécessitent un savoir-faire long à acquérir ainsi qu'un dispositif expérimental performant. Par conséquent, aucune de ces méthodes n'a pu être retenue pour notre étude.

Les schémas expérimentaux d'estimation indirecte de la spéciation des éléments en solution comportent généralement deux étapes : l'isolement d'une ou d'un ensemble d'espèces présentes dans l'échantillon, puis le dosage de la concentration totale en éléments ou d'une espèce chimique dans les différentes fractions recueillies. La séparation des composés en solution peut se faire, par exemple, en fonction de leur charge, de leur taille ou de leur masse moléculaire.

Les méthodes chromatographiques sont couramment utilisées pour distinguer les espèces anioniques, cationiques et neutres. Alloway et al. (1988) ont ainsi défini un schéma adapté à l'étude de la spéciation de Cd dans la solution du sol, comprenant une succession de séparations chromatographiques. Suivant le même principe, Gupta et al. (1988) ont mis au point un protocole destiné à différencier les espèces ioniques et les complexes chargés, des molécules et des complexes non chargés de Cu extrait

de sols par NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Ces techniques nécessitant l'acquisition d'un appareillage spécifique, nous avons choisi de ne pas les appliquer à notre étude, bien que les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été mises au point correspondent aux nôtres.

La concentration en ions libres peut être déterminée en utilisant comme technique de séparation une membrane échangeuse d'ions ou imprégnée par un solvant organique hydrophobe dans lequel est dissous un ligand neutre complexant les métaux (Gassama et al., 1995 ; Helmke et al., 1995). Les protocoles d'utilisation de ces méthodes étant peu détaillés et leurs conditions d'utilisation se montrant très différentes des nôtres, nous ne les avons pas retenues.

La méthode de chélation, mise au point par Norvell et Lindsay (1982), est un moyen employé par Ma et Lindsay (1990, 1993) ainsi que Workman et Lindsay (1990) pour définir les concentrations en Zn^{2+} et Cd^{2+} dans la solution du sol. Elle implique de réaliser pour chaque échantillon de sol six extractions par des solutions renfermant différentes proportions de chélatant (EDTA ou DTPA) et d'ions et de doser les éléments à l'aide d'électrodes spécifiques. Cette méthode s'avère donc relativement longue à appliquer. De plus, elle ne semble pas toujours adaptée à l'étude d'extraits de sols pollués (Candelaria et al., 1995).

Les résines échangeuses d'ions et/ou chélatantes sont utilisées soit sous formes de colonnes, sur lesquelles sont élués les échantillons, soit en agitant un mélange de résine et de solution. La contamination des solutions par la résine est limitée quand celle-ci est correctement conditionnée. Il s'agit de rinçages successifs effectués avec des solutions acides et des solutions salines réalisées à partir de sels purs. Les schémas expérimentaux employant des résines échangeuses d'ions ont pour objectif de distinguer les anions, les cations et les espèces neutres en solution et/ou de doser les formes libres (Astruc et al., 1981 ; Sanders, 1983 ; Cambier et al., 1993 ; Temminghoff et al., 1994 ; Holm et al., 1995 ; Pickering, 1995). La sélectivité des résines vis à vis des différentes espèces en solution est contestée (Astruc et al., 1981). De plus, des phénomènes de compétition entre les sites de la résine et les complexes présents dans la solution sont susceptibles de produire la dissociation des complexes les plus labiles (Pickering, 1995). C'est sur cette constatation que s'est basé Winistörfer (1995) pour définir une méthode d'évaluation de la forme prédominante de Cd, Cu et Zn dans des extraits de sol (extraction par NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$). En effet, il détermine à partir de l'étude de différents ratios de résine (Diowex) et de solution si l'élément est majoritairement sous forme libre, associé à des complexes modérément stables, fortement stables ou très fortement stables. Cependant, cette méthode ne permettant pas une quantification précise de la teneur des différentes formes chimiques des métaux en traces, elle n'a pas été retenue pour notre étude. Afin de s'affranchir des différents inconvénients que comporte l'utilisation de résines échangeuses d'ions, Holm et al. (1995) ont réalisé un long travail de mise au point. Ainsi, dans des conditions optimales d'utilisation, leur méthode permettrait de quantifier les concentrations ioniques en Cd et Zn dans la solution du sol avec une erreur d'environ 10 %. Pratiquement, la méthode consiste à définir le coefficient de partage des ions entre la résine et une solution de référence de composition analogue à l'extrait de sol, puis à comparer ce résultat à celui obtenu après mise en contact de la même quantité de résine avec un même volume d'extrait de sol. D'après ces résultats et sachant que cette méthode relativement simple et rapide a été déterminée

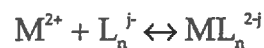
pour étudier la solution du sol, nous avons choisi de l'appliquer à l'examen de nos extraits de sol.

3.1. Description de la méthode

3.1.1. Principe (d'après Holm et al., 1995)

L'évaluation de la concentration en ions libres est basée sur la répartition des ions entre une résine échangeuse d'ions saturée en calcium et une solution.

Dans une solution, on décrit généralement l'équilibre entre un ion divalent M^{2+} et un ligand L_n^j de la façon suivante :



Si l'on considère que $j = 2$, la constante de stabilité ($K_{c,n}$) du complexe ML_n est :

$$K_{c,n} = \frac{(ML_n)}{(M^{2+}) \times (L_n^{2-})} \quad (1)$$

La concentration totale en métal M_T en solution dosée avant contact avec la résine est :

$$[M_T] = [M^{2+}] + [ML_n] \quad (2)$$

L'équilibre des interactions entre la résine et la solution peut être décrit de la façon suivante :



où RM représente la fixation de M sur la résine R ; s fait référence aux éléments en solution à l'équilibre entre les phases solide et liquide.

Si l'on admet que les phénomènes d'échange entre la solution et la résine font intervenir uniquement les ions M^{2+} , le coefficient de distribution, K_d , est :

$$K_d = \frac{[M^{2+}]_R}{(M^{2+})_s} \quad (3)$$

où $[M^{2+}]_R$ est la concentration en M^{2+} dans la résine et $(M^{2+})_s$ est l'activité de M^{2+} dans la solution lorsque l'équilibre entre ces phases est atteint.

La concentration totale en M en solution à l'équilibre est :

$$[M_T]_s = [M^{2+}]_s + [ML_n]_s \quad (4)$$

Soit $[M_T]_R$ la concentration en métal sur la résine. La conservation de la matière est telle que :

$$[M_T]_R \times m = ([M_T] - [M_T]_s) \times v \quad (5)$$

avec m , masse de résine et v , volume d'échantillon.

Le coefficient de distribution est exprimé (d'après les équations (3) et (5)) par :

$$K_d = \frac{[M^{2+}]_R}{(M^{2+})_s} = \frac{[M_T]_R}{[M^{2+}]_s \times \gamma_2} = \frac{[M_T] - [M_T]_s}{[M^{2+}]_s \times \gamma_2} \times \frac{v}{m} \quad (6)$$

où γ_2 est le coefficient d'activité des ions divalents.

Le coefficient de distribution des ions dépend fortement de la force ionique, de la composition en cations et du pH de l'échantillon. C'est pourquoi il est évalué à l'aide d'une solution de référence ne contenant pas de ligands et de caractéristiques physico-chimiques proches de celles de l'extrait de sol. Le coefficient de partage obtenu est :

$$K_d^* = \frac{[M^{2+}]_R^*}{(M^{2+})_s^*} = \frac{[M_T]_R^*}{[M^{2+}]_s^* \times \gamma_2^*} = \frac{[M_T]^* - [M_T]_s^*}{[M_T]_s^* \times \gamma_2^*} \times \frac{v^*}{m^*} \quad (7)$$

Le sigle * indique que les paramètres sont définis pour la solution de référence.

Si l'on suppose que l'affinité de M^{2+} pour la résine est la même que ce soit dans la solution de référence ou dans l'échantillon, que les coefficients de distribution dans chaque milieu sont identiques et que $m = m^*$, $v = v^*$ et $\gamma = \gamma^*$, alors (d'après les équations (6) et (7)) :

$$\frac{[M_T] - [M_T]_s}{[M^{2+}]_s} = \frac{[M_T]^* - [M_T]_s^*}{[M_T]_s^*} \quad (8)$$

D'où, en divisant par $[M_T]_s$ et en reformulant l'équation :

$$\frac{[M^{2+}]_s}{[M_T]_s} = \frac{[M_T] - [M_T]_s}{[M_T]_s} \times \frac{[M_T]_s^*}{[M_T]^* - [M_T]_s^*} \quad (9)$$

Toutes les variables à droite de l'égalité sont mesurables (figure 1). Par conséquent, il est possible de calculer la fraction de la concentration totale sous forme M^{2+} dans l'échantillon, après mise en contact et équilibre entre la résine et l'échantillon.

D'après l'expression de la constante de complexation (1) :

$$K_c \times (L^{2-}) = \frac{(ML)}{(M^{2+})} \quad (10)$$

Soit $[L_T] = [L^{2-}] + [ML]$. Si $[L^{2-}] \gg [M_T]$ et $[ML] \ll [L_T]$ alors $(L^{2-}) = (L_T) = [L_T]$ et

$$K_c \times (L_T) = \frac{(ML)}{(M^{2+})} \quad (11)$$

$$\text{D'où : } \frac{[M^{2+}]}{[M_T]} = \frac{[M^{2+}]}{[ML] + [M^{2+}]} = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] \times (K_c \times [L_T] + 1)} = \frac{1}{(K_c \times [L_T] + 1)} \quad (12)$$

On en déduit que si $[L^{2+}] \gg [M_T]$ alors le rapport entre la concentration en M^{2+} et la concentration totale en métal est indépendant de la concentration totale en métal. Par conséquent :

$$\frac{[M^{2+}]_s}{[M_T]_s} = \frac{[M^{2+}]}{[M_T]} \quad (13)$$

La relation permettant de calculer la concentration initiale en M^{2+} dans l'échantillon est donc (d'après les relations (9) et (13)) :

$$\frac{[M^{2+}]}{[M_T]} = \frac{[M_T] - [M_T]_s}{[M_T]_s} \times \frac{[M_T]_s'}{[M_T]' - [M_T]_s'} \quad (14)$$

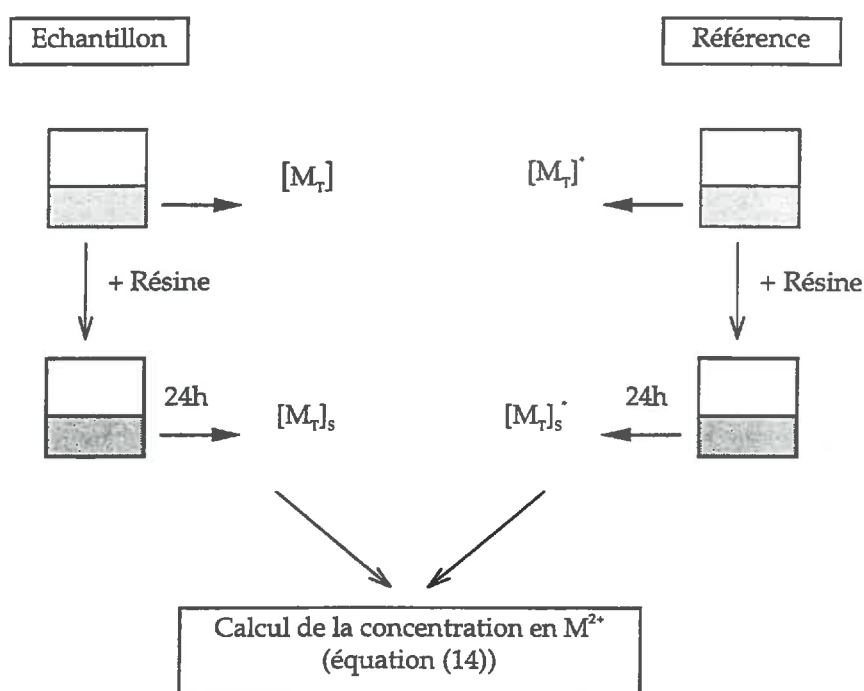


Figure 1. Protocole expérimental suivi pour définir la concentration en M^{2+} en solution.

3.1.2. Protocole expérimental

La première étape du protocole expérimental consiste à réaliser les solutions de références. Elles doivent contenir des concentrations en Ca, Mg, Cd, Cu, Pb et Zn proches de celles des extraits de sol correspondants et être exemptes de ligands. Pour cela, les éléments sont introduits sous la forme respectivement de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , CdCl_2 , CuCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et ZnCl_2 . Des calculs ont montré que l'erreur sur le coefficient de distribution issue de l'introduction des ions chlorures dans les solutions de référence est négligeable. Le pH est également ajusté à $\pm 0,5$ unité par l'ajout de quelques microlitres de KOH 0,05 et 0,01 mol.l^{-1} . Lorsque le pH des solutions de référence utilisées est supérieur à 7, la formation de complexes hydroxylés en solution ne modifie pas non plus significativement les coefficients de distribution.

Les solutions de référence et les extraits de sol sont traités de façon identique. Pour chaque échantillon, deux piluliers sont préparés. Un aliquote de solution est acidifié (100 µl d'HCl concentré dans 25 ml) et conservé en vue de la détermination des concentrations totales en solution (M_T et M_T'). Dans un pilulier en polypropylène sont introduits 200 mg de résine et 25 ml de solution. Le mélange est ensuite mis à agiter 24 heures pendant lesquelles le pH est régulièrement contrôlé et ajusté (une mesure au départ de la mise en contact, deux contrôles et une mesure en fin d'agitation). Les mesures de pH sont toujours réalisées avec le même pilulier. La quantité de KOH ajoutée à celui-ci est également introduite dans le deuxième. Ainsi, toute contamination liée à l'utilisation de l'électrode de mesure est évitée au moins pour l'une des répétitions. Afin de séparer la résine de la solution, les échantillons sont filtrés (filtre Schleicher et Schuell n°589), puis ils sont acidifiés et analysés (M_s et M_s').

3.1.3. Conditionnement de la résine

La résine utilisée est une amberlite. Elle est constituée de groupes sulfoniques acides greffés sur du polystyrène. Sa granulométrie est de 100-200 mesh et sa capacité d'échange totale est de 4,4 eq.kg⁻¹. Sur cette résine sont fixés des ions Na⁺ qu'il est préconisé de remplacer par des ions Ca²⁺. Pour cela, le conditionnement suivant est réalisé (d'après Holm et al., 1995) :

- 25 g de résine sont introduits dans un pilulier et rincés plusieurs fois avec de l'eau déionisée.

- La résine est ensuite recouverte d'HNO₃ 1 mol.l⁻¹ et laissée à tremper pendant au moins 24 heures.

- Après avoir retiré la solution acide, la résine est rincée trois fois avec environ 50 ml de Ca(CH₃COO)₂ 1 mol.l⁻¹ et 0,01 mol.l⁻¹ puis avec 50 ml de Ca(NO₃)₂ 0,01 mol.l⁻¹. Les deux premiers rinçages de chacune de ces étapes sont réalisés en agitant manuellement le pilulier quelques secondes. Le dernier rinçage est exécuté en agitant mécaniquement le pilulier pendant 15 min.

- La résine est ensuite placée sur un filtre et rincée à l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH de la solution recueillie soit le même que celui de l'eau versée.

- Enfin, elle est mise à sécher dans une étuve, à 35°C, pendant plusieurs jours.

L'étude de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn en milieu NaNO₃ est envisagée à la fois avec de l'amberlite sous forme calcique, obtenue comme décrit ci-dessus, et avec de l'amberlite sous forme sodique. Dans ce cas, la résine est simplement rincée plusieurs fois avec une solution de NaNO₃ molaire et de l'eau déionisée. Ensuite, elle est mise à sécher dans une étuve, à 35°C, pendant plusieurs jours.

3.2. Validation de la méthode de spéciation

Afin de définir la spéciation de Cd et de Zn dans la solution du sol, Holm et al. (1995) ont optimisé une méthode en étudiant les effets :

- du temps d'agitation sur les concentrations en solution,
- du rapport résine/solution, des concentrations en ions majeurs et du pH de la solution de référence sur les coefficients de distribution.

Ces mises au point ont été réalisées dans des conditions de concentration en Ca (50 à 500 mg.l⁻¹), Na, K, Mg, Cd (0 à 50 µg.l⁻¹) et Zn (0 à 450 µg.l⁻¹) et de pH (4 à 8) proches de celles rencontrées lors d'extractions par CaCl₂ (sauf pour l'échantillon ME 4, nettement plus riche en Cd et Zn). Cependant, nous avons jugé indispensable de vérifier l'intérêt de cette méthode pour l'ensemble de nos conditions expérimentales et des éléments considérés.

Contrairement à Ca²⁺ et Mg²⁺, la présence de Na⁺ dans les extraits de sol n'influencerait pas l'adsorption de Cd et de Zn sur la résine amberlite-Ca (Holm et al., 1995). Néanmoins, il convient de noter que ces conclusions ont été obtenues pour des concentrations moindres en Na⁺ que celle du réactif d'extraction NaNO₃ (0,1 mol.l⁻¹). Ainsi, les effets d'une forte teneur en sodium restent à vérifier. Par ailleurs, Winistörfer (1995) préconise l'utilisation d'une résine sous forme sodique afin de définir la spéciation de Cu, Zn et Cd dans NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹. De plus, il paraît légitime de s'interroger de l'intérêt d'utiliser une résine saturée en calcium en présence d'une forte concentration en sodium. Par conséquent, l'optimisation de la méthode dans ce milieu a été menée avec de l'amberlite sous forme sodique (R-Na) et de l'amberlite sous forme calcique (R-Ca).

La spéciation expérimentale en milieu NH₄NO₃ n'a pas été entreprise. En effet, des premiers calculs ont révélé la totale complexation de Cd, Cu et Zn par NH₃. L'intérêt de vérifier ces résultats à l'aide de la résine nous a semblé moindre que dans le cas des autres milieux d'extraction où la proportion de formes libres serait plus importante (rappelons que la méthode de spéciation est utilisée dans l'objectif de déterminer les concentrations ioniques).

La validation de la méthode de spéciation de Holm et al. (1995) est réalisée en milieu simple et contrôlé, ne comportant que des ligands inorganiques (Cl⁻ et OH⁻) dont les constantes de complexation avec les métaux sont *a priori* établies. Par conséquent, il est plausible de considérer les concentrations ioniques déterminées à l'aide du modèle de spéciation comme des références (une base de données simplifiée et adaptée aux solutions ayant été spécialement créée). Les milieux étudiés sont des solutions de CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹ et de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ comportant des concentrations en métaux en traces proches de celles observées dans les extraits de sol, mais suffisantes pour permettre des dosages corrects avant et après contact avec la résine. Dans chaque cas, deux conditions de pH sont traitées. L'ensemble des essais effectués est récapitulé dans le tableau 4.

Tableau 4. Récapitulatif des essais réalisés.

	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
pH des solutions	6 et 7	6 et 7	-
Amberlite-Ca	testé	testé	non testé
Amberlite-Na	non testé	testé	non testé

3.2.1. Essais en milieu CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹

La solution de référence est confectionnée avec Ca(NO₃)₂ 0,01 mol.l⁻¹. Sa composition ainsi que celle de la solution testée sont indiquées dans le tableau 5.

Tableau 5. Composition de la solution testée et de la solution de référence.

Solution	Ca (g.l ⁻¹)	Mg (mg.l ⁻¹)	Na (g.l ⁻¹)	Cl (g.l ⁻¹)	Cu (µg.l ⁻¹)	Zn (µg.l ⁻¹)	Cd (µg.l ⁻¹)	Pb (µg.l ⁻¹)
Testée	0,40	5	0	0,71	100	200	20	50
Référence	0,40	5	0	0	100	200	20	50

D'après les données représentées sur la figure 2, l'utilisation d'une résine amberlite-Ca permet d'évaluer correctement les concentrations en Zn²⁺, Cu²⁺, et Cd²⁺ en milieu CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹. En revanche, la concentration en Pb²⁺ est moins bien estimée. En effet, pour cet élément, on observe un écart d'environ 20 % entre les résultats expérimentaux et les résultats des calculs. La méthode expérimentale de spéciation a tendance à surestimer les concentrations ioniques. Afin de l'expliquer, la destruction des complexes les plus labiles au contact de la résine est généralement invoquée (Pickering, 1995). Cette hypothèse semble d'autant plus plausible dans notre cas que les écarts les plus importants entre les données sont observés pour un élément dont les formes complexées en solution sont présentes en proportions non négligeables par rapport à la forme libre (plus de 25 % du plomb se trouve complexé par les chlorures) (tableau 6). En revanche, malgré la forte complexation du cadmium, la quantification expérimentale de la concentration en Cd²⁺ s'avère satisfaisante. Il convient cependant de noter que les complexes que forment les chlorures avec Cd sont moins labiles que ceux formés avec Pb.

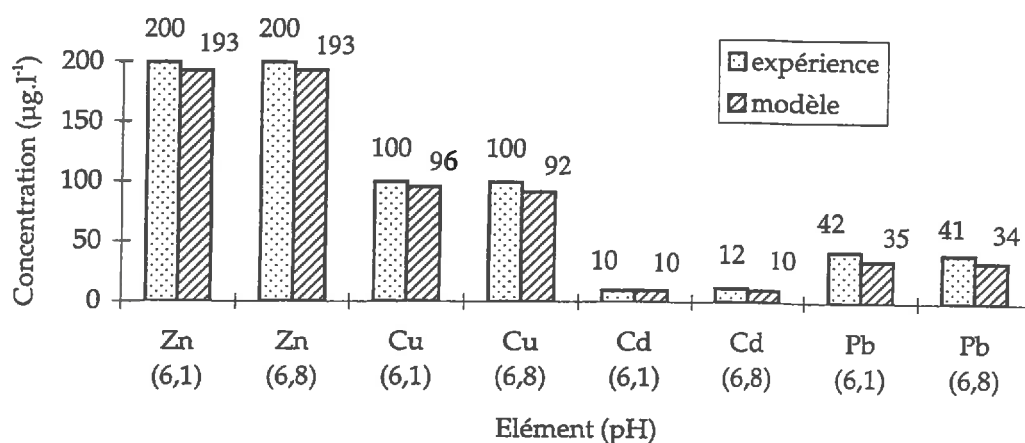


Figure 2. Comparaison des concentrations en ions libres définies dans une solution de CaCl₂ de pH 6,1 et 6,8 à l'aide d'un modèle et d'une méthode expérimentale de spéciation.

Tableau 6. Résultats des calculs de spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions de CaCl₂ (% de la concentration totale).

pH	Cd		Cu		Pb		Zn	
	6,1	6,8	6,1	6,8	6,1	6,8	6,1	6,8
MOH ⁺	0	0	1	4	1	6	0	1
M(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
MCl ⁺	48	48	2	3	28	26	3	3
MCl ₂	3	3	0	0	1	1	0	0
MCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
M ²⁺	49	49	97	93	70	67	97	96

3.2.2. Essais en milieu NaNO_3 , $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Des ions chlorures sont introduits dans la solution de NaNO_3 sous forme de CaCl_2 afin de déterminer l'effet de la présence d'un ligand sur l'évaluation de la concentration en M^{2+} (tableau 7). La solution de référence est composée entre autre d'un mélange de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de NaNO_3 afin de respecter les teneurs en calcium et en sodium de la solution testée.

Tableau 7. Composition de la solution testée et de la solution de référence.

Solution	Ca (g.l^{-1})	Mg (mg.l^{-1})	Na (g.l^{-1})	Cl (g.l^{-1})	Cu ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.l}^{-1}$)
Testée	0,40	5	2,30	0,71	100	200	20	50
Référence	0,40	5	2,30	0	100	200	20	50

Les concentrations en Zn^{2+} et en Cu^{2+} semblent bien estimées à l'aide des deux formes de résine (figures 3 et 4). En revanche, les concentrations en Cd^{2+} et en Pb^{2+} sont moins bien évaluées, surtout avec l'amberlite-Na. Dans ce cas, l'écart entre les résultats expérimentaux et les calculs est de l'ordre de 30 %. De même qu'en milieu CaCl_2 , les divergences les plus importants entre les données sont observées pour les éléments dont les formes complexées en solution sont présentes en proportions non négligeables par rapport à la forme libre (40 % du cadmium et plus de 20 % du plomb sont complexés par les chlorures) (tableaux 8 et 9).

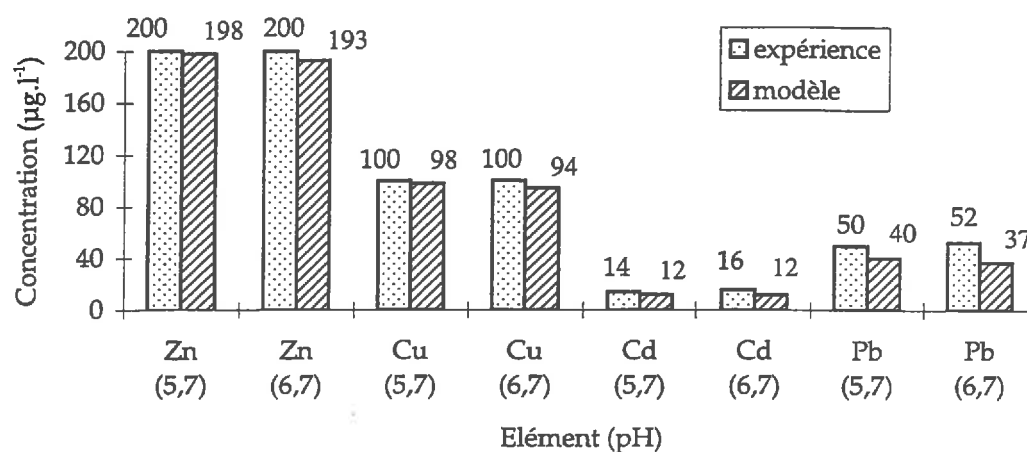


Figure 3. Comparaison des concentrations en ions libres définies dans une solution de NaNO_3 de pH 5,7 et 6,7 à l'aide d'un modèle et d'une méthode expérimentale de spéciation (résine R-Ca).

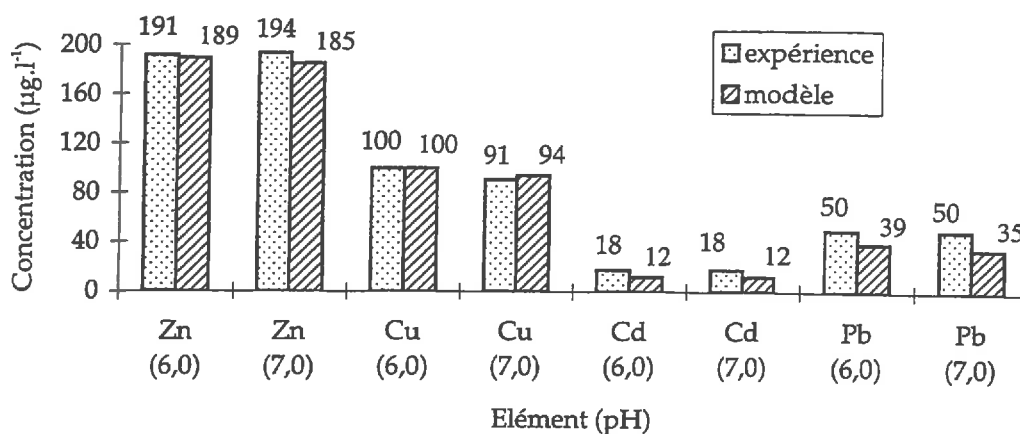


Figure 4. Comparaison des concentrations en ions libres définies dans une solution de NaNO_3 de pH 6,0 et 7,0 à l'aide d'un modèle et d'une méthode expérimentale de spéciation (résine R-Na).

Tableau 8. Résultats des calculs de spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions de NaNO_3 utilisées avec l'amberlite sous forme calcique (% de la concentration totale).

pH	Cd		Cu		Pb		Zn	
	5,7	6,7	5,7	6,7	5,7	6,7	5,7	6,7
MOH ⁺	0	0	0	3	1	4	0	1
M(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
MCl ⁺	40	40	2	2	22	21	2	2
MCl ₂	2	2	0	0	0	1	0	0
MCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
M ²⁺	58	58	98	95	77	74	98	97

Tableau 9. Résultats des calculs de spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les solutions de NaNO_3 utilisées avec l'amberlite sous forme sodique (% de la concentration totale).

pH	Cd		Cu		Pb		Zn	
	6,0	7,0	6,0	7,0	6,0	7,0	6,0	7,0
MOH ⁺	0	0	1	5	1	8	0	1
M(OH) ₂	0	0	0	1	0	0	0	0
MCl ⁺	40	40	2	2	22	20	2	2
MCl ₂	2	2	0	0	0	1	0	0
MCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
M ²⁺	58	58	97	92	77	71	98	97

3.2.3. Conclusion

La comparaison des résultats expérimentaux aux calculs du modèle de spéciation montre que les concentrations en Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} en milieu simple (CaCl_2 et NaNO_3) sont correctement évaluées à l'aide de l'amberlite sous forme calcique, à condition d'accepter une erreur sur la mesure de l'ordre de 20 %. Celle-ci est supérieure à la valeur obtenue par Holm et al. (1995) pour Cd et Zn (environ 10 %). L'utilisation de l'amberlite sous forme sodique, dans le cas de solutions de NaNO_3 ,

conduit à de plus grandes divergences entre les données, particulièrement pour Pb et Cd. Nous avons donc choisi d'étudier expérimentalement la spéciation dans les extraits de sol de NaNO_3 avec de l'amberlite saturée en calcium.

Si l'on se base sur les calculs, il semble que dans la plupart des cas étudiés, la méthode expérimentale a tendance à surestimer les concentrations en Cd^{2+} et Pb^{2+} . Ceci est expliqué par la destruction d'une partie des complexes chlorés de Cd et de Pb présents en forte proportion dans les solutions. En revanche, dans les conditions adoptées, le cuivre et le zinc étant principalement sous forme libre (plus de 90 % de la concentration totale), les écarts entre les résultats sont, pour ces éléments, de 4 % en moyenne ($n = 12$). Il aurait été intéressant de valider la méthode de spéciation pour d'autres cas de figures (nature et concentration en ligand diverses). Par manque de temps, nous n'avons pas pu multiplier les essais. Nous nous sommes donc fiés aux résultats de Holm et al. (1995), qui ont montré que la méthode permet de définir la spéciation de Cd et de Zn de façon satisfaisante dans des conditions expérimentales très diverses.

APPLICATION A L'ETUDE DE SOLS
POLLUES

CHAPITRE 4

ETUDE QUANTITATIVE ET QUALITATIVE D'EXTRAITS DE SOL

1. INTRODUCTION

Les processus de mise en solution des métaux en traces et de régulation des concentrations dans des extraits de sol, obtenus avec des solutions salines non tamponnées, sont encore peu connus. Diverses hypothèses ont cependant été formulées et parfois vérifiées. Ainsi, la capacité d'extraction de CaCl_2 serait en grande partie liée à des échanges ioniques entre Ca^{2+} et les ions adsorbés sur la phase solide du sol (Houba et Novozamsky, 1993). La complexation des métaux peut également favoriser leur mise en solution. C'est le cas par exemple de Cd^{2+} par Cl^- et de Cu^{2+} par NH_3 (Gupta et Aten, 1993). En revanche, la saturation des extraits de sol et la précipitation de composés solides n'a pas encore été envisagée dans ces milieux. Pourtant, l'étude de sols pollués est susceptible de conduire à la solubilisation de quantités relativement importantes de métaux. On peut alors s'interroger sur la pertinence de l'estimation de la biodisponibilité de ces éléments à l'aide des solutions salines si des réactions de précipitations ont lieu dans les extraits de sol.

Afin de mieux discerner les effets de paramètres tels que le pH et la quantité totale de métaux en traces des sols sur l'extractibilité, un sol acide (ME 4) amendé par différentes quantités de carbonate de calcium et un sol sableux enrichi en plomb sont étudiés en plus de huit échantillons distincts prélevés sur un site pollué de la région Nord-Pas de Calais. Les extraits de sol sont obtenus suivant les protocoles décrits dans le tableau 31 du chapitre 2.

L'étude quantitative de la composition des solutions consiste à comparer les teneurs totales en métaux en traces extraits par les différents réactifs. L'étude qualitative des extraits de sol est la détermination de la spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn en solution. Une relation entre les différents résultats est ensuite recherchée afin de poser des hypothèses quant aux processus qui contrôlent les concentrations en métaux en traces dans les extraits de sol.

L'exploitation des résultats de ces études peut également nous conduire à dégager des arguments en faveur ou contre l'utilisation d'une méthode d'extraction en vue de l'évaluation de la biodisponibilité des métaux. En effet, si l'on considère que l'absorption des métaux est fonction de leur spéciation et en particulier de leur activité dans la solution du sol (Bingham et al., 1984 ; Sparks, 1984 ; Brümmer et al., 1986), on peut supposer qu'un réactif permettant d'obtenir des extraits de composition quantitative et qualitative proche de celle de la solution du sol est adapté à l'évaluation de la biodisponibilité de ces éléments. L'hypothèse selon laquelle le contenu des extraits est proche de celui de la solution du sol est testée en comparant la composition de nos extraits de sol aux résultats de diverses recherches.

2. DESCRIPTION DES SOLS ETUDIÉS

2.1. Sols pollués de la région Nord - Pas de Calais

Nous disposons de neuf échantillons de sol (ME1 à ME 4 et 9965 à 9973), prélevés entre 0 et 20 cm de profondeur, sur une zone à forte activité industrielle de la région Nord-Pas de Calais polluée par des retombées atmosphériques. La contamination provient d'une usine métallurgique située à Noyelles-Godault. Ce site a fait l'objet de diverses études traitant de la mobilité et de la spéciation des éléments en traces du sol (Cambier et al., 1993) ainsi que de leur biodisponibilité (Weissenhorn, 1994). Les caractéristiques physico-chimiques des sols sont présentées dans le tableau 1. L'un de ces échantillons (ME 4) se distingue des autres par des concentrations totales en métaux très élevées et un pH faible. Nous avons amendé ce sol avec différentes quantités de carbonate de calcium afin de disposer d'échantillons d'une plus grande variété de pH.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des sols pollués de la région Nord-Pas de Calais.

Référence	Argile g.kg ⁻¹	Limon fin g.kg ⁻¹	Limon grossier g.kg ⁻¹	Sable fin g.kg ⁻¹	Sable grossier g.kg ⁻¹	pH eau
ME 1	179	211	405	166	39	7,7
ME 2	276	252	356	69	47	7,9
ME 3	166	218	388	195	33	7,8
ME 4	176	267	457	68	32	5,7
9965	167	265	500	59	9	6,4
9966	277	234	363	103	23	8,1
9969	117	115	184	368	216	7,4
9970	249	241	219	64	227	8,2
9973	182	161	303	283	71	7,4

Référence	C organique total ^(a) g.kg ⁻¹	CaCO ₃ total ^(b) g.kg ⁻¹	Cu total ^(c) mg.kg ⁻¹	Zn total ^(c) mg.kg ⁻¹	Cd total ^(c) mg.kg ⁻¹	Pb total ^(c) mg.kg ⁻¹
ME 1	15,6	7	22,5	431	5,2	404
ME 2	24,4	54	37,7	1080	15,0	1150
ME 3	18,2	19	45,1	1560	17,6	1210
ME 4	28,1	< 1	172	3330	31,6	4000
9965	16,5	1	15,5	148	1,84	100
9966	15,4	44	18,9	263	3,66	200
9969	14,5	2	15,3	253	3,59	195
9970	14,7	12	15,2	250	3,50	151
9973	16,4	2	20,0	376	5,94	316

(a) : oxydation sulfochromique (norme NF X31-109, AFNOR (1994)).

(b) : méthode gazométrique (norme X 31-105, AFNOR (1994)).

(c) : minéralisation aux acides fluorhydrique et perchlorique (norme NF X 31-151, AFNOR (1994)).

L'obtention des sols de différents pH s'est déroulée en plusieurs étapes. Tout d'abord, 250 g de terre sèche tamisée à 2 mm et 0 à 0,577 g de CaCO₃ ont été introduits dans sept pots en verre. Les quantités de carbonate de calcium ajoutées en fonction du pH désiré ont été déterminées par la formule de Rémy et Marin-Laflièche

(1974). Les pots ont été mécaniquement agités pendant 16 heures. Les échantillons ont ensuite été transvasés dans des flacons en nalgène afin d'éviter toute réaction entre les éléments du sol et la surface du verre, puis entreposés dans une pièce non thermostatée, après ajout d'une quantité suffisante d'eau déionisée pour que la saturation des sols soit de 20 %. Au bout d'un mois, les sols ont été mis à sécher, broyés et tamisés à 2 mm afin de les homogénéiser. Une fois réintroduits dans les récipients en nalgènes, les terres ont été humidifiées de la même façon que précédemment et stockées un deuxième mois. Enfin, avant analyse et détermination du pH final, les sols ont été à nouveau séchés, broyés et tamisés à 2 mm. Les pH obtenus sont reportés dans le tableau 2. On remarque que le pH du sol ME 4 non amendé (référence ME 41) mais humidifié et conservé dans les mêmes conditions que les autres aliquotes a évolué (il passe de 5,7 à 6,2). Cette évolution est peut-être liée à l'activité microbienne du sol et au développement de champignons, observé à la surface des échantillons.

Tableau 2. pH des aliquotes du sol ME 4 amendés par du carbonate de calcium.

	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
Ajout de CaCO ₃ (g.kg ⁻¹)	0	0,108	0,162	0,225	0,296	0,470	0,577
pH eau obtenu	6,22	6,26	6,36	6,47	6,58	6,82	7,02

2.2. Sol sableux des Landes

L'unité d'Agronomie de l'INRA de Bordeaux nous a aimablement fourni cinq aliquotes d'un sol prélevé dans les Landes, enrichis en Pb par différentes doses de PbCl₂. Les caractéristiques physico-chimiques du sol ainsi que le pH et les teneurs totales en métaux déterminés dans les différents échantillons sont reportés dans les tableaux 3 et 4.

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques du sol des Landes (d'après Gomez et al., 1982).

Paramètre	Mesure
Argile, g.kg ⁻¹	30
Limon fin, g.kg ⁻¹	32
Limon grossier, g.kg ⁻¹	8
Sable fin, g.kg ⁻¹	182
Sable grossier, g.kg ⁻¹	748
pH eau	5,3
C organique total, g.kg ⁻¹	12,3
Cu total, mg.kg ⁻¹	3,0
Zn total, mg.kg ⁻¹	8,0
Cd total, mg.kg ⁻¹	< 0,1
Pb total, mg.kg ⁻¹	7,0

Tableau 4. Teneurs totales en métaux et pH des aliquotes du sol des Landes.

	pH CaCl ₂	Cu total mg.kg ⁻¹	Zn total mg.kg ⁻¹	Cd total mg.kg ⁻¹	Pb total mg.kg ⁻¹
Bx 1	4,46	11,4	42,0	0,23	14,0
Bx 2	4,74	11,3	48,0	0,23	71,1
Bx 3	5,10	10,1	41,0	0,21	130,2
Bx 4	5,35	7,3	28,0	0,16	168,3
Bx 5	5,97	5,9	25,0	0,14	247,7

3. EXTRACTIBILITE DES METAUX EN TRACES

Parmi les différents facteurs influant sur la mobilité et la biodisponibilité, le pH serait déterminant (Tyler et McBride, 1982 ; Dudley et al., 1991 ; Jackson et Alloway, 1991 ; Singh et al., 1995). C'est pourquoi ce paramètre a été plus particulièrement étudié et systématiquement mesuré dans les extraits de sol.

La disparité des résultats obtenus ne permet généralement pas de les exploiter ou de les représenter sur les mêmes graphiques. Par commodité, nous les avons donc scindés en trois groupes en fonction de l'origine, du traitement et du niveau de pollution des échantillons (tableau 5). Ainsi, une première série de sol est composée des échantillons 9965 à 9973 et ME 1 à ME 3. Le deuxième groupe comprend les échantillons ME 4 à ME 47. Le dernier est celui des sols fournis par l'INRA de Bordeaux (Bx 1 - Bx 5).

Afin d'éviter de surcharger le texte de tableaux, seules les moyennes des résultats de chacun des groupes sont présentées. Le détail des données est reporté en annexe 2.

Tableau 5. Composition des séries de sol.

	Références des sols
Série 1 (n = 8)	9965 - 9973 et ME 1 - ME 3
Série 2 (n = 8)	ME 4 - ME 47
Série 3 (n = 5)	Bx 1 - Bx 5

3.1. pH des extraits de sol

L'un des arguments en faveur de l'utilisation de solutions salines non tamponnées pour évaluer la biodisponibilité des métaux en traces est que lors de l'agitation, le pH des sols ne serait pas modifié (Gupta, 1984 ; Houba et Novozamsky, 1993). Ainsi, l'extraction se déroulerait dans des conditions de pH similaires à celles présentes *in situ*.

D'après nos mesures, le pH des extraits de sol est classé dans l'ordre croissant suivant : NH₄NO₃ < CaCl₂ < NaNO₃ (tableau 6). D'une façon générale, il est inférieur ou égal au pH mesuré dans l'eau et corrélé à ce dernier (figure 1). Les pH mesurés dans les différents milieux sont donc également corrélés entre eux (tableau 7).

En moyenne, l'extraction en milieu NaNO_3 est celle qui modifie le moins le pH du sol (diminution de 0,2 unités), si l'on considère que ce pH est celui mesuré dans l'eau. Dans CaCl_2 et NH_4NO_3 , le pH diminue respectivement de 0,4 et 0,7 unités environ.

Tableau 6. Moyennes du pH des extraits de sol (n.d. : non déterminé).

	Eau	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3
Série 1	7,6	7,2	7,4	7,0
Série 2	6,4	6,0	6,2	5,7
Série 3	n.d.	5,1	n.d.	n.d.

Tableau 7. Coefficients de détermination (r^2) de régression linéaire entre le pH eau et le pH des différents extraits de sol (n=16).

	pH eau	pH CaCl_2	pH NaNO_3
pH eau	-		
pH CaCl_2	0,941	-	
pH NaNO_3	0,898	0,945	-
pH NH_4NO_3	0,900	0,959	0,954

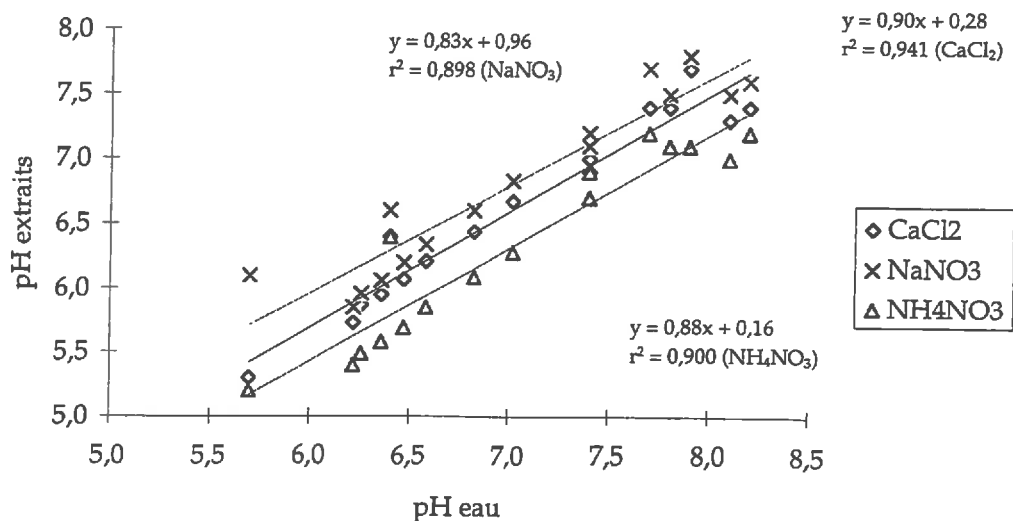


Figure 1. Relation entre le pH eau et le pH des différents extraits de sol.

3.2. Concentrations en solution

Quel que soit l'élément considéré, la méthode d'extraction en milieu NH_4NO_3 est celle qui favorise le plus la mise en solution (tableau 8). En moyenne, le cuivre, le zinc et le plomb sont ensuite relativement plus extraits par NaNO_3 que par CaCl_2 . En revanche, le cadmium est en concentration plus élevée dans CaCl_2 que dans NaNO_3 .

Tableau 8. Moyennes des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn dans les extraits de sol (en $\mu\text{g.l}^{-1}$).

	Cd			Cu		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Série 1	7,8	3,6	33	6,1	21,8	30,5
Série 2	797	636	3220	45,8	116	167
Série 3	2,4	2,3	6,4	14,6	73,7	83,4

	Pb			Zn		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Série 1	0,8	4,4	24,4	67,3	76,3	302
Série 2	696	1,0 .10 ³	20,0 .10 ³	20,5 .10 ³	29,0 .10 ³	113 .10 ³
Série 3	28,2	154	232	324	615	1240

D'après Gupta (1984), l'extraction par NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ est un bon moyen d'estimer la composition de la solution du sol. A partir d'une équation empirique reliant le pH, la concentration totale dans le sol, la teneur en matière organique et le coefficient de partage entre la solution et la phase solide du sol, il est possible d'estimer la concentration en Cd dans la solution du sol (Christensen, 1989). Nous avons donc comparé les teneurs en Cd dans les extraits de sol aux résultats obtenus par l'intermédiaire des relations suivantes :

Soit Kd, le coefficient de distribution de Cd entre les phases solide et liquide du sol, à l'équilibre :

$$Kd = [\text{Cd}]_{\text{sol}} / [\text{Cd}]_{\text{solution}} \quad (1)$$

avec $[\text{Cd}]_{\text{sol}}$: concentration en Cd dans le sol ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)

$[\text{Cd}]_{\text{solution}}$: concentration en Cd dans la solution du sol ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

A partir de l'étude de l'adsorption de Cd sur 78 sols, Christensen (1989) a déterminé que :

$$\log Kd = -0,527 + 0,528 \text{pH}_{\text{CaCl}_2} \quad (r^2 = 0,72) \quad (2)$$

$$\log Kd = -1,115 + 0,587 \text{pH}_{\text{CaCl}_2} + 0,0157 [\text{MO}] \quad (r^2 = 0,79) \quad (3)$$

où [MO] est la teneur en matière organique du sol (g.kg^{-1}).

D'après les résultats des mesures de pH dans les différents milieux, on a établi que :

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \approx \text{pH}_{\text{NaNO}_3} - 0,2$$

$$\text{pH}_{\text{CaCl}_2} \approx \text{pH}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,3$$

D'où, en milieu NaNO₃ :

$$\log Kd = -0,633 + 0,528 \text{pH}_{\text{NaNO}_3} \quad (4)$$

$$\log Kd = -1,232 + 0,587 \text{pH}_{\text{NaNO}_3} + 0,0157 [\text{MO}] \quad (5)$$

et en milieu NH₄NO₃ :

$$\log Kd = -0,369 + 0,528 \text{pH}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} \quad (6)$$

$$\log Kd = -0,939 + 0,587 \text{pH}_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 0,0157 [\text{MO}] \quad (7)$$

Par l'intermédiaire de ces équations, il nous est possible de calculer K_d . En intégrant ce résultat à la relation (1) et en posant l'hypothèse que la concentration en Cd dans le sol à l'équilibre avec la phase liquide de celui-ci est égale à la concentration totale en Cd dans le sol avant extraction, nous pouvons évaluer la concentration en Cd dans la solution du sol.

La comparaison des résultats expérimentaux aux calculs n'est effectuée que pour les sols des séries 1 et 3. En effet, les relations, définies pour des sols relativement pauvres en cadmium, ne sont pas adaptées à l'examen des sols de la série 2.

Une étude des données exposées dans le tableau 9 et représentées sur la figure 2, montre que les concentrations en Cd- CaCl_2 et celles de la solution du sol sont corrélées significativement entre elles ($r^2 = 0,92$). La teneur en Cd- CaCl_2 est environ égale au double de la concentration en solution. Les concentrations en Cd- NH_4NO_3 et la concentration en Cd dans la solution du sol sont nettement distinctes (tableau 11) et sont moins bien corrélées ($r^2 = 0,84$). En revanche, les concentrations relevées en milieu NaNO_3 sont similaires à celles calculées à l'aide des formules de Christensen (tableau 10) et sont fortement corrélées ($r^2 = 0,91$). Par conséquent, la méthode d'extraction par NaNO_3 serait un bon moyen d'évaluer directement la concentration en Cd dans la solution du sol. L'extraction par CaCl_2 et NH_4NO_3 ne permet pas de la simuler. Cependant, des relations entre les teneurs en Cd extrait et celles de la solution du sol existent.

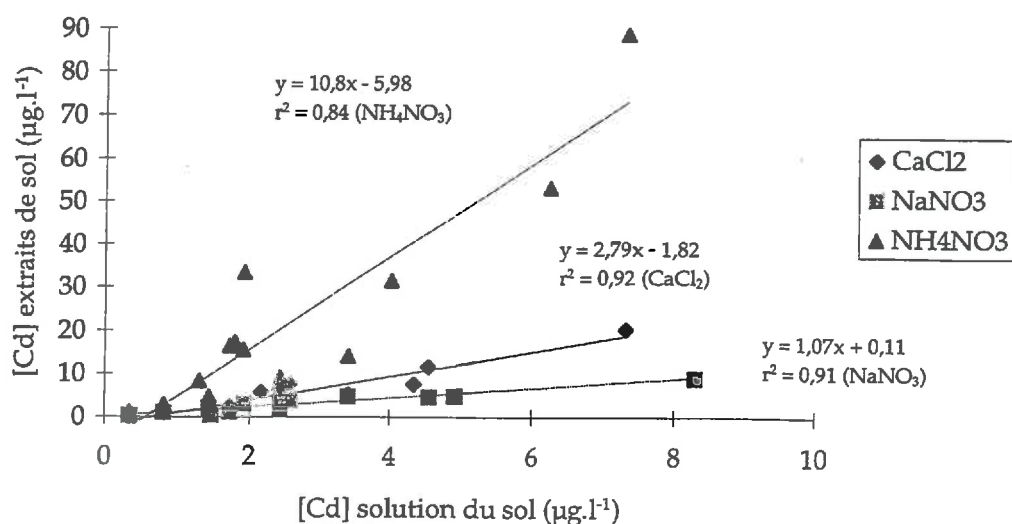


Figure 2. Relations entre la concentration évaluée en Cd dans la solution du sol et les teneurs dosées dans les extraits de sol ($n = 13$).

Tableau 9. Comparaison de la concentration en Cd dans les extraits de CaCl₂ à la concentration estimée dans la solution du sol.

	[Cd]-Equation 2 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-Equation 3 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-CaCl ₂ (µg.l ⁻¹)
ME 1	2,2	1,8	5,6
ME 2	4,3	2,4	7,6
ME 3	7,3	5,4	20,1
9965	2,6	2,3	7,4
9966	1,7	1,4	2,4
9969	2,4	2,2	6,3
9970	1,5	1,2	1,0
9973	4,6	3,8	11,6
Bx 1	3,4	4,6	5,2
Bx 2	2,4	3,2	4,0
Bx 3	1,4	1,8	2,0
Bx 4	0,8	1,0	0,9
Bx 5	0,3	0,4	< 0,1
Moyenne	2,7	2,4	5,7

Tableau 10. Comparaison de la concentration en Cd dans les extraits de NaNO₃ à la concentration estimée dans la solution du sol.

	[Cd]-Equation 4 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-Equation 5 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-NaNO ₃ (µg.l ⁻¹)
ME.1	1,9	1,5	2,9
ME 2	4,9	2,8	4,8
ME 3	8,3	6,2	9,0
9965	2,6	2,3	3,8
9966	1,7	1,4	1,2
9969	2,4	2,2	2,0
9970	1,5	1,2	0,4
9973	4,6	3,8	4,6
Bx 1	3,4	4,6	4,8
Bx 2	2,4	3,2	3,4
Bx 3	1,4	1,8	2,2
Bx 4	0,8	1,0	1,1
Bx 5	0,3	0,4	0,3
Moyenne	2,8	2,5	3,1

Tableau 11. Comparaison de la concentration en Cd dans les extraits de NH₄NO₃ à la concentration estimée dans la solution du sol.

	[Cd]-Equation 6 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-Equation 7 (µg.l ⁻¹)	[Cd]-NH ₄ NO ₃ (µg.l ⁻¹)
ME 1	1,9	1,5	33
ME 2	6,3	3,7	53
ME 3	7,3	5,4	89
9965	1,8	1,5	17
9966	1,7	1,4	16
9969	1,9	1,6	16
9970	1,3	1,1	8,4
9973	4,0	3,3	32
Bx 1	3,4	4,6	14
Bx 2	2,4	3,2	9,1
Bx 3	1,4	1,8	4,8
Bx 4	0,8	1,0	2,9
Bx 5	0,3	0,4	1,1
Moyenne	2,7	2,4	23

3.3. Concentrations ramenées à la masse de sol

Lorsque les rapports d'extraction sont pris en compte, on constate que globalement les teneurs en éléments extraits par NH_4NO_3 sont supérieures ou égales à celles dans CaCl_2 puis dans NaNO_3 (tableau 12). Généralement, l'emploi d'un faible rapport sol/solution produit un effet de dilution des concentrations en solution qui permet d'obtenir des quantités extraites ramenées à la masse de sol plus importantes qu'avec un ratio plus grand (Sanders et Adams, 1987 ; Chowdhury et al., 1992). Ceci est vérifié par la comparaison des résultats obtenus avec CaCl_2 et NaNO_3 . En revanche, l'extraction en milieu NH_4NO_3 (rapport de 1/2,5) s'avère souvent plus forte ou égale à celle en milieu CaCl_2 (rapport de 1/10). Par conséquent, d'autres paramètres tels que la force ionique, la composition de la solution d'extraction et le pH des extraits doivent également être considérés pour expliquer les différences d'extractibilité entre les méthodes. L'influence de ces facteurs est discutée dans la cinquième partie de ce chapitre.

Tableau 12. Moyennes des concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn extraits (en $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

	Cd			Cu		
	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3
Série 1	77,5	8,9	82,5	61,3	54,4	76,3
Série 2	$8,0 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^3$	458	289	418
Série 3	24,2	5,8	16,0	146	184	209
	Pb			Zn		
	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3
Série 1	8,0	11,0	61,1	673	191	755
Série 2	$6,9 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$50,0 \cdot 10^3$	$204 \cdot 10^3$	$72,4 \cdot 10^3$	$282 \cdot 10^3$
Série 3	282	385	580	$3,2 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$

Des corrélations entre les résultats des diverses méthodes ont été recherchées. L'intérêt est de pouvoir estimer les teneurs extraites par un réactif à l'aide des résultats fournis par un autre. De plus, il est important de définir si ces méthodes sont équivalentes puisqu'elles sont employées dans un même objectif.

Afin de prendre en compte l'ensemble des données disponibles, les concentrations sont exprimées sous la forme de logarithmes. Les coefficients de détermination des corrélations linéaires sont tous significatifs et particulièrement élevés (tableau 13). L'allure des relations entre les concentrations en Zn sont fournies en exemple (figure 3).

Des corrélations entre les résultats d'extraction de Cd, Cu et Zn par des solutions de CaCl_2 $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ et de NaNO_3 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ont également été observées par Gupta et Aten (1993).

Tableau 13. Paramètres de regression linéaire entre les concentrations des différents extraits de sol exprimées en log des concentrations (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Dans chacune des cases, le premier chiffre (en gras) correspond au coefficient de détermination (r^2), le deuxième à la pente de la droite et le troisième est l'ordonnée à l'origine (n = 21, sauf pour Pb : n = 15 pour les relations avec CaCl_2 et n = 18 pour les autres).

y \ x	Cd		Cu		Pb		Zn	
	CaCl ₂	NaNO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃
NaNO ₃	0,984 1,03 -0,86	-	0,897 0,85 0,26	-	0,967 0,73 0,62	-	0,994 0,99 -0,44	-
NH ₄ NO ₃	0,981 1,00 -0,03	0,962 0,97 0,81	0,873 0,91 0,24	0,939 1,05 0,01	0,961 1,06 0,54	0,904 1,24 0,22	0,986 1,02 0,00	0,979 1,02 0,47

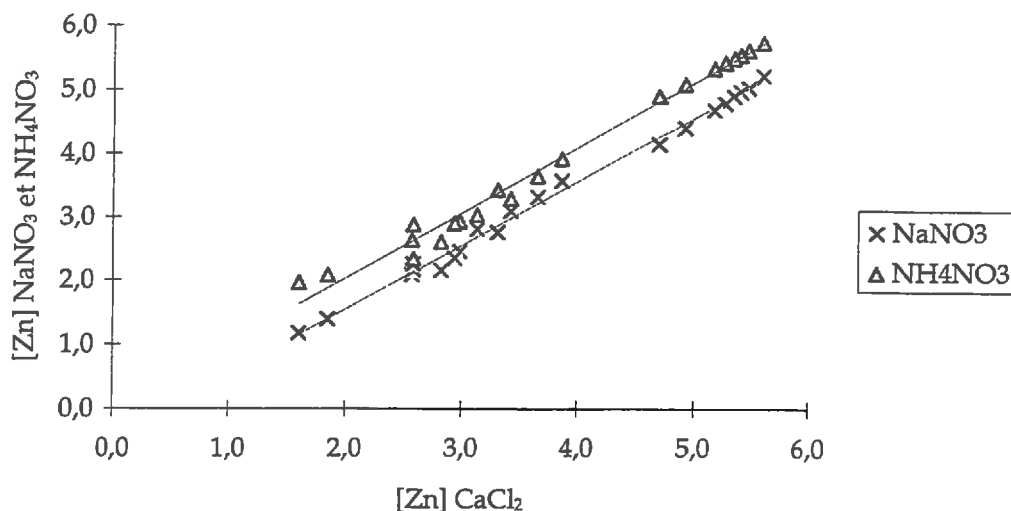


Figure 3. Correlations entre les teneurs en Zn (log des concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$) extrait par CaCl_2 , NaNO_3 et NH_4NO_3 .

3.4. Résultats exprimés en % de la concentration totale

Il est admis que les capacités d'extraction des solutions salines sont faibles. On constate en effet que moins de 10 % des métaux en traces des sols sont généralement extraits (tableau 14). Seul le cas de Cd des échantillons ME 4 à ME 47 se distingue des autres avec un pourcentage d'extraction (ou extractibilité relative) moyen d'environ 25 % en milieu CaCl_2 et NH_4NO_3 . En ce qui concerne Cu, aucune différence n'est observée entre les résultats des séries 1 et 2 pour l'ensemble des méthodes (teneurs de 0,3 % environ). En revanche, les échantillons de Bordeaux ont des pourcentages d'extraction dix fois plus élevés.

Dans l'ensemble des cas considérés, les pourcentages d'extraction des métaux sont généralement classés dans l'ordre croissant : $\text{Pb} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Cd}$. Avec une solution de CaCl_2 0,1 mol.l⁻¹, Sanders et al. (1987) constatent également qu'environ 10 % du zinc total et seulement 1 % du cuivre total sont extraits. Les faibles extractibilités de

Pb et de Cu comparées à celle de Cd et de Zn sont aussi montrées par Gupta et Aten (1993) en milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Tableau 14. Pourcentages moyens d'extraction de Cu, Zn, Cd et Pb (% du total).

	Cd			Cu		
	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3
Série 1	1,4	0,2	1,3	0,3	0,2	0,3
Série 2	25	5,0	25	0,3	0,2	0,2
Série 3	11	2,7	7,5	1,6	2,0	2,3
	Pb			Zn		
	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3	CaCl_2	NaNO_3	NH_4NO_3
Série 1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,1	0,2
Série 2	0,2	0,1	1,3	6,1	2,2	8,5
Série 3	0,2	0,3	0,5	7,9	3,8	7,5

3.5. Relation entre l'extractibilité des métaux en traces et les caractéristiques physico-chimiques des sols

De nombreuses études font état de l'influence des caractéristiques physico-chimiques des sols sur la mobilité, la biodisponibilité, l'adsorption, la solubilisation ou la désorption des métaux en traces présents dans les sols (Alloway et al., 1988 ; Brümmer et al., 1986). Les effets de ces paramètres sur l'extractibilité des éléments par CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} sont plus rarement traités.

Etant donné le faible nombre d'échantillons indépendants étudiés (huit) et la disparité des concentrations déterminées dans les extraits de sol, il n'a pas été possible de réaliser un traitement statistique poussé des données afin de définir les facteurs responsables de la variabilité des quantités extraites. Nous avons donc choisi de ne commenter que les résultats des sols des séries 2 et 3.

En ce qui concerne les sols de la série 2, l'augmentation du pH du sol ME 4 induit une forte diminution du pourcentage d'extraction de Cd, Pb et Zn par les trois réactifs (figures 4, 6 et 7). L'extractibilité relative de Cu diminue dans CaCl_2 et NH_4NO_3 lorsque le pH augmente jusqu'à 6,5 (figure 5). Au dessus de cette valeur, les pourcentages d'extraction sont relativement constants dans CaCl_2 et ont tendance à augmenter dans NH_4NO_3 . En milieu NaNO_3 , la proportion de Cu extrait croît faiblement lorsque le pH augmente.

Pour la série 3, l'ajout de plomb sous forme de PbCl_2 au sol de Bordeaux induit une augmentation progressive du pH du sol difficilement explicable et souvent constatée lors d'expériences analogues (Gomez, communication personnelle). Il est possible que la biotoxicité du plomb influe sur l'activité microbienne ou racinaire et indirectement modifie le pH du sol. Parallèlement, l'assimilation des éléments en traces par les plantes cultivées provoque une baisse sensible et croissante des concentrations totales en Cd, Cu et Zn (cf tableau 4 de ce chapitre). Si l'on suppose que les plantes prélèvent préférentiellement les métaux en traces dans la fraction échangeable du sol (Xian, 1989 ; Sims et Kline, 1991 ; Davis-Carter et Shuman, 1993),

on peut penser que la réduction de concentration totale correspond principalement à celle de la fraction échangeable. De plus, dans cette fraction se trouve plus de 90 % de la concentration totale en cadmium du sol et près d'un tiers de celle du zinc (Gomez et al., 1987). Par conséquent, il est logique de constater que l'extractibilité de Cd et Zn dans les solutions salines non tamponnées diminue au fur et à mesure que la concentration totale diminue. Par ailleurs, lorsque le pH augmente, il est souvent observé que la solubilité de Cd et Zn diminue (Sanders et al., 1987 ; Delschen et Werner, 1989 ; Jackson et Alloway, 1991 ; Gupta, 1992). Ainsi, il apparaît délicat de distinguer l'effet du pH de celui de la concentration totale sur l'extractibilité de Cd et de Zn. Dans le cas de Cu, les pourcentages d'extraction fluctuent entre 1,5 % et 3,0 %. Il est donc difficile de définir une tendance de variation des extractibilités. En revanche, les concentrations en Cu dans les extraits de sol diminuent nettement lorsque la teneur totale diminue. L'extractibilité relative du plomb augmente lorsque le pH augmente de 4,0 à 5,5 et elle diminue lorsque le pH devient supérieur à 5,5. Gomez et al. (1987) ont montré que le plomb présent initialement dans le sol se trouve principalement dans la fraction des hydroxydes métalliques et la fraction des silicates. L'ajout maximal de $PbCl_2$ produit un enrichissement de la fraction échangeable, qui devient dominante. La fraction des hydroxydes métalliques et la fraction organique augmentent également. La fixation du plomb dans différents compartiments du sol peut expliquer la hausse de son extractibilité en fonction de l'apport en supposant que la fraction échangeable s'accroît d'autant plus que l'ajout de $PbCl_2$ est grand. La baisse brutale du pourcentage de Pb extrait, observée lorsque le pH est supérieur à 5,5 et que l'ajout de plomb est maximum, est probablement liée à la précipitation de composés solides. Cette hypothèse est abordée dans le chapitre 5.

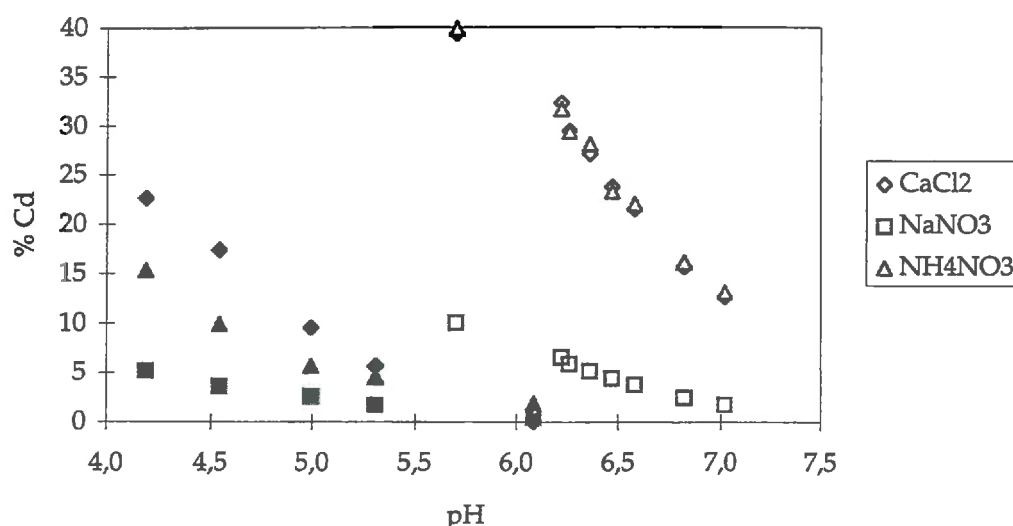


Figure 4. Relation entre le pourcentage de Cd extrait et le pH (symboles vides : série 2, symboles pleins : série 3).

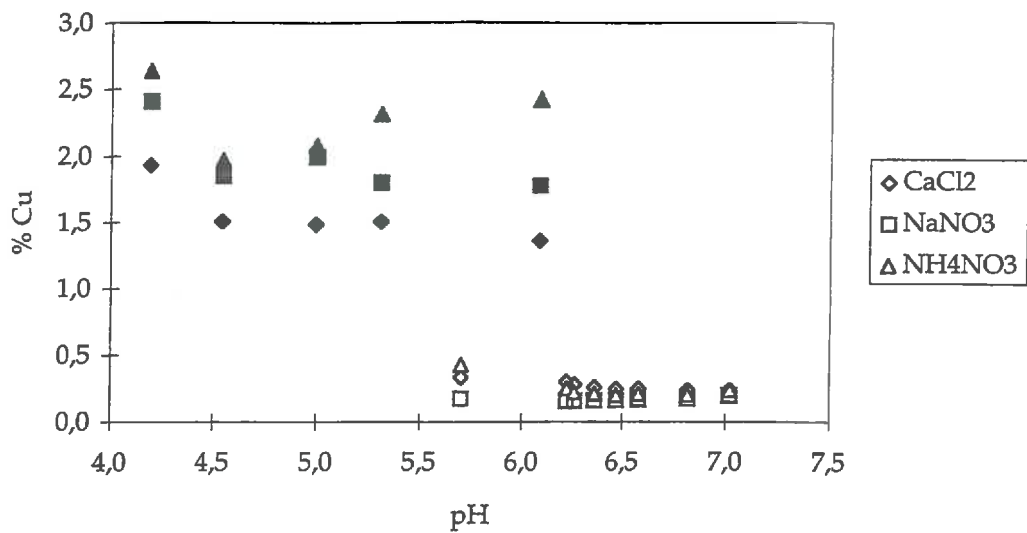


Figure 5. Relation entre le pourcentage de Cu extrait et le pH (symboles vides : série 2, symboles pleins : série 3).

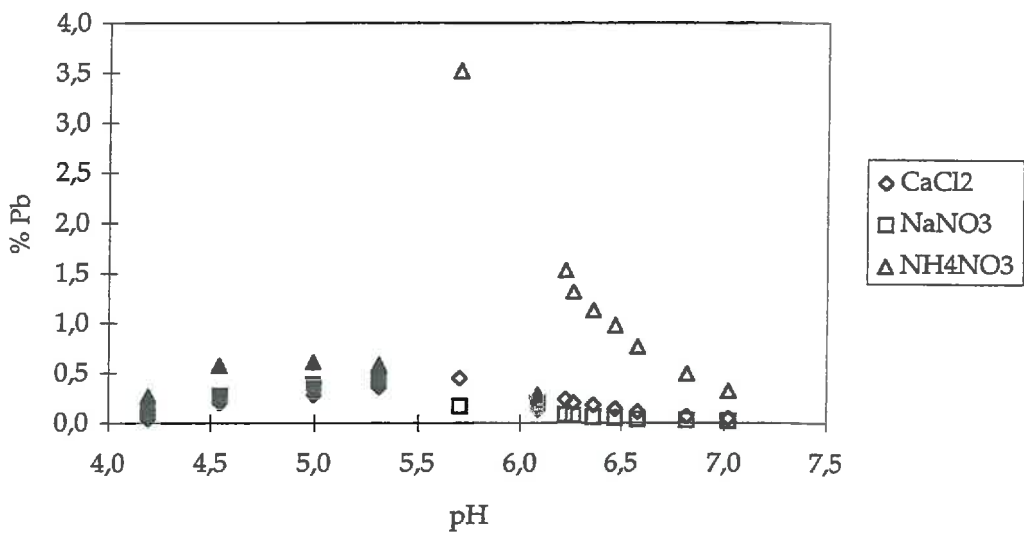


Figure 6. Relation entre le pourcentage de Pb extrait et le pH (symboles vides : série 2, symboles pleins : série 3).

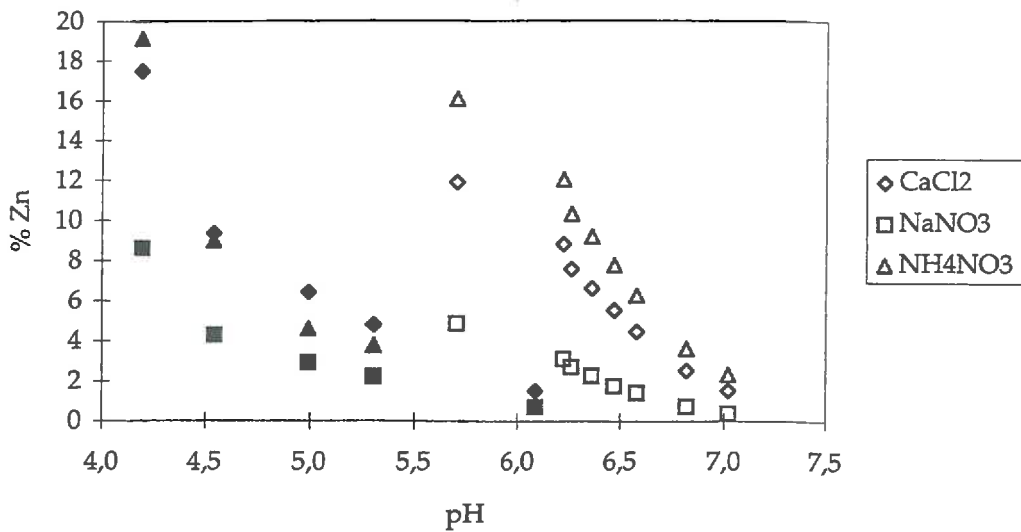


Figure 7. Relation entre le pourcentage de Zn extrait et le pH (symboles vides : série 2, symboles pleins : série 3).

Afin d'expliquer l'effet du pH sur la solubilité plusieurs hypothèses sont généralement invoquées :

- la formation d'hydroxydes en solution,
- le mouvement des éléments dans les différents compartiments du sol,
- la précipitation de composés,
- la formation de complexes en solution.

D'après l'étude de l'adsorption spécifique de Cd, Cu, Pb et Zn sur des phases solides définies (goethite, par exemple) et des sols, l'augmentation d'adsorption (ou la baisse de solubilisation) dans des conditions de pH élevé serait liée à l'apparition de formes hydroxylées en solution, qui se fixeraient sur la phase solide (Barrow et al., 1989 ; Ankomah, 1992 ; Basta et Tabatabai, 1992a). Sanders et Adams (1987) expliquent en partie la faible extractibilité de Cu et Zn par CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, lorsque le pH est supérieur à 7, par cette même hypothèse. De même, Brümmer et al. (1986) mettent en parallèle la mobilité relative des éléments dans le sol et leurs constantes de première hydrolyse respectives. Les classements obtenus sont identiques à celui des extractibilités relevées au cours de notre étude (tableau 15).

Tableau 15. Classement relatif de différentes propriétés des métaux en traces du sol.

Propriété	Classement	Source
Extractibilité	Pb < Cu < Zn < Cd	Notre étude
Mobilité dans le sol	Pb < Cu < Zn < Cd	Brümmer et al., 1986
pK de première hydrolyse	Pb < Cu < Zn < Cd	Brümmer et al., 1986

Zhu et Alva (1993a) ont mis en évidence une redistribution du zinc dans les différentes fractions du sol sous l'effet de l'évolution du pH : une augmentation du pH aurait pour conséquence d'accroître les fractions de Zn lié à la matière organique et précipité au dépend de la fraction soluble. Si l'on suppose que les solutions salines non tamponnées solubilisent principalement les fractions soluble et échangeable, le mouvement des éléments vers d'autres compartiments du sol limiterait donc leur extractibilité.

Les hypothèses selon lesquelles l'influence du pH sur l'extractibilité est liée à la spéciation et à la précipitation des métaux en traces en solution sont abordées dans les paragraphes 4 et 5 et discutées dans le paragraphe 6 de ce chapitre.

3.6. Conclusion

Le plomb et le cuivre sont les éléments les moins extraits par les solutions salines non tamponnées. Le cadmium et le zinc ont des extractibilités plus élevées mais ne dépassent pas 50 % de la teneur totale. Si l'on se réfère aux teneurs ramenées à la masse de sol, les métaux en traces sont dans l'ensemble plus extraits par NH_4NO_3 et CaCl_2 que par NaNO_3 .

Des corrélations étroites sont mises en évidence entre les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn extraits par les différents réactifs. D'un point de vue quantitatif, les méthodes d'extraction sont donc équivalentes entre elles.

Une étude comparative des concentrations de Cd dans les extraits de sol à celles de la solution du sol (évaluées mathématiquement) souligne une similitude entre la composition des extraits de NaNO_3 et celle de la solution du sol. Les teneurs en Cd dans CaCl_2 et NH_4NO_3 sont corrélées à celles de la solution du sol mais sont nettement supérieures.

Dans un même milieu, l'extractibilité relative de Cd, Pb et Zn est plus importante pour les extraits de sol acides que pour les extraits de sol alcalins. Dans le cas de Cu, l'effet du pH est relativement peu marqué. Cependant, pour l'ensemble des éléments, les relations entre le pH et les pourcentages d'extraction diffèrent selon les sols.

4. SPECIATION DES METAUX EN TRACES DANS LES EXTRAITS DE SOL

La spéciation de Cd, Cu, Pb et Zn dans les extraits de sol est estimée, d'une part, à l'aide d'une résine échangeuse d'ions et d'autre part avec un programme informatique de simulation des équilibres en solution, décrits dans le chapitre 3.

Les sols étudiés expérimentalement sont uniquement ceux de la série 1 (ME 1, ME 2, ME 3 et 9965 à 9973). En effet, ceux de la série 2 (ME 4 à ME 47) comportent des concentrations totales en solution très largement supérieures à celles pour lesquelles la méthode de spéciation a été mise au point. Par ailleurs, pour la série 3, nous disposons de quantités insuffisantes d'échantillon.

Les premiers calculs de spéciation réalisés en milieu NH_4NO_3 montrent que Cd, Cu et Zn sont totalement complexés par NH_3 . Par conséquent, aucune investigation expérimentale n'a été réalisée pour ce milieu, puisque la méthode employée est destinée à l'évaluation des concentrations ioniques en solution.

L'étude de la spéciation est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, les paramètres retenus initialement pour formuler le modèle de spéciation sont éprouvés et optimisés en comparant les résultats des calculs aux déterminations expérimentales en milieu CaCl_2 et NaNO_3 de 6 sols. Dans un deuxième temps, le modèle ajusté est utilisé afin de déterminer la spéciation des métaux en traces dans tous les extraits de sols et de calculer les concentrations en Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} . Les données nécessaires aux calculs sont présentées en annexe 3.

4.1. Comparaison des résultats expérimentaux aux premiers calculs de spéciation

Dans les tableaux suivants sont indiqués les concentrations en élément sous forme libre (C libre) et le pourcentage de cette fraction par rapport à la concentration totale (% libre), définis à l'aide du modèle de spéciation (calc) et expérimentalement (exp).

Afin de discuter les résultats, le pH et la concentration totale en éléments dans la solution ainsi que le pourcentage de métaux en traces complexés par la matière organique (% Fulv) sont également précisés.

Dans les conditions opératoires adoptées, l'erreur sur les calculs des concentrations ioniques, introduite par la complexation des éléments en traces par Cl^- (provenant des solutions standard de chlorures métalliques) et par OH^- , dans les solutions de référence, est négligeable.

4.1.1. Extraits de sol en milieu CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$

Etant données les faibles teneurs dosées dans les solutions de référence après contact avec la résine et dans les extraits de sol, il apparaît peu probable que le cuivre puisse exister sous forme libre (échantillon 9965). Il semble que la complexation de cet élément est totale, dans tous les cas. En effet, en présence de résine, la concentration en cuivre est inférieure à la limite de détection de la méthode de dosage dans la solution de référence. Or, dans cette solution, le cuivre se trouve entièrement sous forme libre. En revanche, après contact avec la résine, la concentration en Cu dans les extraits de sol est inchangée. Par conséquent, le cuivre présent dans les extraits serait principalement sous forme de complexes.

Tableau 16. Comparaison des résultats de la spéciation de Cu dans les extraits de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement.

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,4	7,7	7,4	6,4	7,0	6,9
C totale $\mu\text{g.l}^{-1}$	8,0	9,0	12	4,0	5,0	5,0
% complexes Fulv	100	100	100	1,5	100	100
C libre exp $\mu\text{g.l}^{-1}$	0	0	0,1	0	0	0
C libre calc $\mu\text{g.l}^{-1}$	0	0	0	3,7	0	0
% libre exp	0	0	0,5	0	0	0
% libre calc	0	0	0	92	0	0
% exp - % calc	0	0	0,5	92	0	0

Dans le cas du zinc, l'écart relevé entre le pourcentage de forme libre obtenu expérimentalement et celui obtenu par le calcul varie entre 3 % et 53 % (tableau 17). Cet écart est d'autant plus important que le pH de l'extrait est élevé et que le pourcentage de zinc sous forme complexé, évalué par le calcul, est grand. Il semble donc que les constantes de complexation de Zn par la matière organique dans les solutions de pH neutre et alcalin sont à revoir.

Tableau 17. Comparaison des résultats de la spéciation de Zn dans les extraits de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement.

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,4	7,7	7,4	6,4	7,0	6,9
C totale $\mu\text{g.l}^{-1}$	30	36	218	116	67	88
% complexes Fulv	57	52	48	0,7	27	30
C libre exp $\mu\text{g.l}^{-1}$	23	35	171	115	65	74
C libre calc $\mu\text{g.l}^{-1}$	15	16	99	92	46	57
% libre exp	77	96	79	99	96	84
% libre calc	40	43	49	96	70	67
% exp - % calc	37	53	30	3	26	17

Les concentrations en Cd^{2+} obtenues à l'aide du modèle de spéciation et expérimentalement sont similaires (tableau 18). L'écart entre les pourcentages expérimentaux et calculés est compris entre 1 % et 21 %. Par conséquent, les constantes de complexation du cadmium introduites dans le modèle semblent adaptées à l'étude des divers extraits de sol en milieu CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

Tableau 18. Comparaison des résultats de la spéciation de Cd dans les extraits de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement.

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,4	7,7	7,4	6,4	7,0	6,9
C totale $\mu\text{g.l}^{-1}$	6,4	7,6	22,4	10,6	6,4	11,6
% complexes Fulv	0,6	0,6	0,4	0,2	2,1	0,2
C libre exp $\mu\text{g.l}^{-1}$	3,0	2,9	13,6	5,8	4,4	5,8
C libre calc $\mu\text{g.l}^{-1}$	2,7	3,6	9,8	3,6	3,1	5,6
% libre exp	47	38	61	55	70	50
% libre calc	48	48	49	49	49	49
% exp - % calc	1	10	12	6	21	1

Les faibles teneurs en plomb dosées dans les extraits de sol rendent difficile l'estimation de la spéciation de cet élément. Ainsi, seuls les résultats de deux échantillons de sol sont relativement exploitables (tableau 19). On remarque que, pour ces échantillons, les concentrations en Pb^{2+} définies expérimentalement et par le calcul sont proches les unes des autres : les écarts entre les pourcentages de la fraction libre sont de 7 % et 14 %.

Tableau 19. Comparaison des résultats de la spéciation de Pb dans les extraits de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement (- : concentration totale inférieure à la limite de détection).

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,4	7,7	7,4	6,4	7,0	6,9
C totale $\mu\text{g.l}^{-1}$	-	3,7	3,6	-	-	-
% complexes Fulv	-	69	37	-	-	-
C libre exp $\mu\text{g.l}^{-1}$	-	0,8	0,8	-	-	-
C libre calc $\mu\text{g.l}^{-1}$	-	0,2	1,1	-	-	-
% libre exp	-	23	22	-	-	-
% libre calc	-	9	29	-	-	-
% exp - % calc	-	14	7	-	-	-

4.1.2. Extraits de sol en milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

Les concentrations en Cu^{2+} calculées à l'aide du modèle sont vérifiées expérimentalement (tableau 20). Cependant, afin de contrôler la pertinence de ces données, il serait nécessaire de tester des extraits de sol de plus fortes concentrations totales en cuivre et comportant des proportions de cuivre complexé moins élevées.

Tableau 20. Comparaison des résultats de la spéciation de Cu dans les extraits de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement.

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,68	7,76	7,48	6,63	7,16	7,13
C totale µg.l ⁻¹	32	32	48	15	22	23
% complexes Fulv	100	100	100	100	100	100
C libre exp µg.l ⁻¹	0	0	0,4	0	0	0
C libre calc µg.l ⁻¹	0	0	0	0	0	0
% libre exp	0	0	0,8	0	0	0
% libre calc	0	0	0	0	0	0
% exp - % calc	0	0	0,8	0	0	0

D'après les calculs de spéciation, le zinc est un élément présent en majeure partie dans les extraits de sol sous forme complexé avec la matière organique. La fraction libre représenterait environ 20 à 45 % de la concentration totale. Ceci est peu vérifié expérimentalement (tableau 21). En effet, on note en moyenne dans ce cas un écart de 40 % entre les résultats. Ces écarts ne semblent pas liés de façon directe au pH et à la proportion de complexes organo-métalliques.

Tableau 21. Comparaison des résultats de la spéciation de Zn dans les extraits de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement.

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,68	7,76	7,48	6,63	7,16	7,13
C totale µg.l ⁻¹	38	56	248	149	67	94
% complexes Fulv	82	78	82	55	72	73
C libre exp µg.l ⁻¹	11,3	31,2	178	138	40,1	76,0
C libre calc µg.l ⁻¹	6,5	11,1	42	67	18,9	25,4
% libre exp	30	56	72	92	80	81
% libre calc	17	20	17	45	28	27
% exp - % calc	13	36	55	47	32	54

Les concentrations totales en cadmium dans les extraits de sol sont relativement faibles et permettent difficilement de commenter les résultats expérimentaux (tableau 22). De fait, seules les données obtenues avec l'échantillon ME 3 se montrent en accord avec les calculs (écart de 7 %).

Dans le cas du plomb, les mêmes constatations sont faites (faibles concentrations totales et peu de données exploitables). Les écarts observés entre les résultats des calculs et ceux des expériences sont de l'ordre de 20 % (tableau 23).

Tableau 22. Comparaison des résultats de la spéciation de Cd dans les extraits de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement (n.d. : non déterminé, concentrations trop faibles dans les solutions).

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,68	7,76	7,48	6,63	7,16	7,13
C totale µg.l ⁻¹	4,1	5,6	10,8	3,9	2,3	5,7
% complexes Fulv	4,6	3,9	3,8	1,0	2,1	2,2
C libre exp µg.l ⁻¹	2,9	2,1	9,5	n.d.	0,3	2,9
C libre calc µg.l ⁻¹	3,8	5,3	10,3	3,8	2,2	5,5
% libre exp	70	38	88	n.d.	15	50
% libre calc	93	94	95	98	97	97
% exp - % calc	23	56	7	n.d.	82	47

Tableau 23. Comparaison des résultats de la spéciation de Pb dans les extraits de NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹ obtenus à l'aide du modèle et expérimentalement (- : concentration totale inférieure à la limite de détection).

	ME 1	ME 2	ME 3	9965	9969	9973
pH	7,68	7,76	7,48	6,63	7,16	7,13
C totale µg.l ⁻¹	-	14,4	18,5	-	-	4,6
% complexes Fulv	-	88	76	-	-	68
C libre exp µg.l ⁻¹	-	4,4	4,7	-	-	0,5
C libre calc µg.l ⁻¹	-	0,5	2,2	-	-	1,0
% libre exp	-	31	26	-	-	10
% libre calc	-	3	12	-	-	22
% exp - % calc	-	28	14	-	-	12

4.2. Correction des constantes de complexation

La démarche suivie pour optimiser le modèle prend en compte différentes critiques des méthodes de spéciation utilisées. Tout d'abord, nous avons montré que les résultats obtenus expérimentalement sont susceptibles d'être entachés d'une erreur d'environ 20 % (Chapitre 3). D'autre part, la modélisation n'est qu'une représentation incomplète de la réalité dont la complexité ne permet pas de prendre en compte toutes les réactions mises en jeu. Ensuite, il est possible que les constantes de complexation des métaux par les ligands organiques et inorganiques soient inexactes et inappropriées à nos conditions opératoires, avec une incertitude plus forte sur les valeurs concernant les complexes organiques. Enfin, la méthode de correction des constantes en fonction de la force ionique n'est pas rigoureusement adaptée à la nature de nos solutions. Par conséquent, il est absolument utopique de rechercher l'égalité parfaite entre les données expérimentales et les résultats des calculs.

Dans ces conditions, nous avons choisi de corriger le modèle de spéciation en recherchant les constantes de complexation des métaux par la matière organique permettant d'approcher au mieux les résultats expérimentaux d'un ensemble d'extraits de sol. Rappelons que nous disposons de plusieurs fichiers de constantes de complexation correspondant à des gammes de pH définis. L'optimisation des

valeurs introduites dans chacun des fichiers est donc réalisée en considérant l'ensemble des extraits de sol étudiés à l'aide d'un même fichier.

Le cadmium est relativement peu complexé par la matière organique. De plus, nous disposons de constantes de complexation *a priori* adaptées aux conditions expérimentales de notre étude. Ainsi, les écarts entre les données expérimentales et les calculs de spéciation convergent. En conclusion, les constantes de complexation choisies pour Cd sont satisfaisantes.

Le cuivre est un élément fortement complexé par la matière organique. Ceci est bien vérifié expérimentalement pour l'ensemble des extraits de sol. En revanche, d'après les calculs, le cuivre présent dans l'extrait de sol de CaCl₂ le plus acide serait majoritairement sous forme libre. La divergence constatée entre les données serait liée au choix d'une constante de complexation par la matière organique non adaptée aux extraits de sol de pH inférieur à 6,5. L'écart observé entre les différentes constantes choisies renforce cette hypothèse. En effet, selon les résultats de Cheam et Gamble (1974), Bresnahan et al. (1978) et Takamatsu et Yoshida (1978), les variations de constante de complexation en fonction du pH sont de l'ordre de 0,5 à 1 unité log par unité pH. Or, pour les échantillons de pH inférieur à 6,5, la constante retenue est de 3,43 alors que pour ceux de pH supérieur elle est de 8,02.

Nous disposons de peu de résultats concernant le plomb. C'est pourquoi il est difficile de statuer sur l'intérêt des constantes de complexation de cet élément. Néanmoins, on peut penser qu'elles conviennent à l'étude des extraits de sol. En effet, les quelques concentrations en Pb²⁺ définies expérimentalement sont proches de celles obtenues par le calcul. De plus, les constantes ont été déterminées par l'étude de la capacité complexante d'acides fulviques de sols prélevés sur le site pollué d'où proviennent nos échantillons.

Les calculs de spéciation ont tendance à sous-estimer la proportion de Zn²⁺ des extraits de sol et donc à surestimer celle des complexes. La limitation de la complexation de Zn par la matière organique en modifiant raisonnablement la constante de complexation ne permet pas de corriger suffisamment les résultats du modèle. Afin de les améliorer, il est préférable de changer la constante de complexation de Ca par la matière organique. En effet, en favorisant la réaction de complexation de Ca par la matière organique, on limite celle de Zn. Ainsi, la proportion de Zn²⁺ augmente.

Les constantes de complexation de Cu, Zn et Ca par la matière organique finalement introduites dans les différents fichiers du modèle de spéciation sont indiquées dans le tableau 24.

Tableau 24. Constantes de complexation ($\log\beta$, $I = 0$) des métaux par la matière organique adoptées en fonction du pH (les valeurs modifiées sont en italique).

	pH < 5	5,5 ≤ pH < 6,5	6,5 ≤ pH < 7,5	pH ≥ 7,5
Cu	<i>7,50</i>	<i>7,50</i>	8,02	8,02
Zn	<i>3,07</i>	<i>3,07</i>	5,01	5,01
Ca	<i>2,61</i>	<i>2,61</i>	4,00	4,00

4.3. Résultats des calculs

Les résultats des calculs de spéciation sont présentés sous la forme de pourcentages par rapport à la concentration totale en solution. Ils concernent les échantillons des séries 1 et 2, c'est à dire ceux de référence 9965 à 9973 et ME 1 à ME 47. La spéciation des espèces en solution extraites des sols de l'INRA de Bordeaux, abordée uniquement en milieu CaCl_2 (la quantité d'échantillon étant insuffisante pour estimer la spéciation dans NaNO_3 et NH_4NO_3), est reportée en annexe 5. On notera uniquement que les résultats de ces calculs sont en accord avec ceux exposés ci-après.

Afin de simplifier l'exploitation des données, celles-ci ont été regroupées en trois fractions : les complexes organiques, les complexes inorganiques et la forme libre. Le détail des résultats est présenté en annexe 4. Sur l'ensemble des graphiques (figures 7 à 18) les échantillons sont classés dans l'ordre croissant du pH des extraits (indiqué en abscisse avec la référence du sol).

4.3.1. Le cadmium

La spéciation du cadmium dans les extraits de sol diffère nettement selon le milieu d'extraction. En revanche, dans une même solution, elle est globalement constante d'un échantillon à un autre (figures 8, 9 et 10).

Dans CaCl_2 , le cadmium est pour moitié complexé par les chlorures ; l'autre moitié est sous forme Cd^{2+} . Ces résultats sont en accord avec ceux de Bingham et al. (1984), obtenus lors de l'étude de la spéciation de la solution de sols amendés par du chlorure de calcium, à l'aide du modèle GEOCHEM.

En milieu NaNO_3 , plus de 95 % de la concentration totale correspond à du cadmium sous forme libre. Les 5 % restant sont des complexes inorganiques variés et des complexes organiques. Winistörfer (1995) montre également que dans les extraits de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ l'espèce Cd^{2+} est dominante et qu'une faible proportion de Cd est sous la forme de complexes peu stables.

En milieu NH_4NO_3 , le cadmium est totalement complexé par NH_3 pour la majeure partie des échantillons. On note cependant, pour les échantillons les plus acides (ME 4 et ME 41) la présence de Cd^{2+} dans des proportions inférieures à 7 %.

Dans la solution du sol, le cadmium serait principalement sous forme de Cd^{2+} et, dans une moindre mesure, sous forme de CdCl^+ , CdOH^+ , CdHCO_3^+ , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-} , $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ et de complexes organo-métalliques (Mahler et al., 1980 ; Sposito, 1981 ; Tills et Alloway, 1983 ; Alloway, 1995 ; Holm et al., 1995). Cette dernière espèce est relativement peu présente. Le cadmium forme des complexes moins stables avec la matière organique que Cu et Pb (Alloway, 1995).

La spéciation de Cd dans les extraits de sol peut expliquer les écarts observés entre les concentrations totales dans les extraits et celles de la solution du sol évaluées à l'aide des relations de Christensen (1989) (cf paragraphe 3.2. de ce chapitre). En effet, si ces relations permettent d'estimer de façon pertinente la concentration en Cd dans la solution du sol et si cet élément s'y trouve principalement sous forme de Cd^{2+} , il apparaît logique que les teneurs en Cd- NaNO_3 soient proches de celles de la solution du sol, car les spéciations de Cd dans ces différentes solutions sont similaires. Les hypothèses énoncées contribuent également à justifier que dans CaCl_2 les

concentrations diffèrent d'un facteur deux puisque, dans ce milieu, Cd^{2+} ne représente que la moitié de la concentration totale en Cd. La complexation de Cd^{2+} par Cl^- déplacerait l'équilibre de façon à doubler la concentration du métal dans l'extrait par rapport à la solution du sol. De même, les divergences observées entre les teneurs en Cd dans NH_4NO_3 et celles de la solution du sol sont probablement liées à la complexation de Cd par NH_3 dans ces extraits.

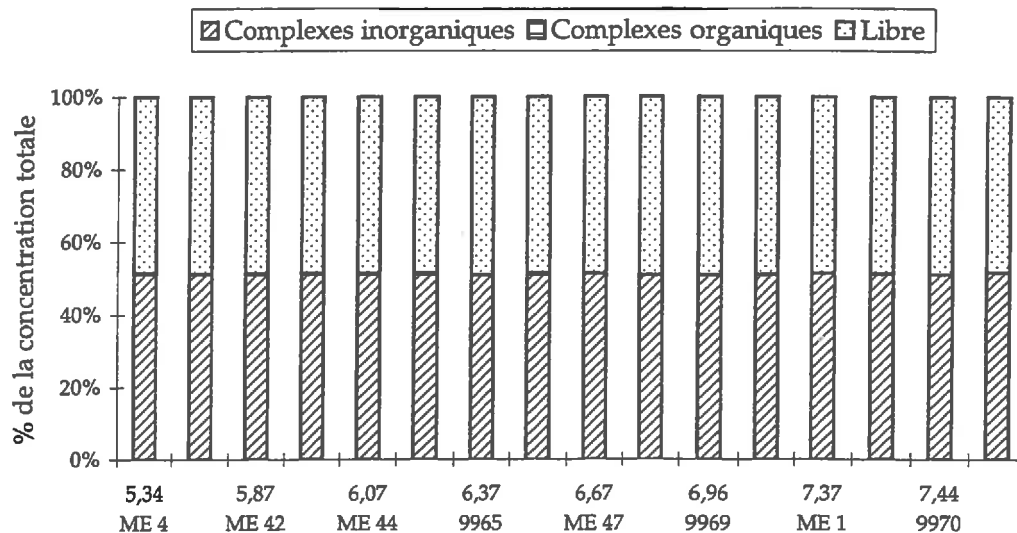


Figure 8. Spéciation de Cd dans les extraits de sol en milieu $CaCl_2$.

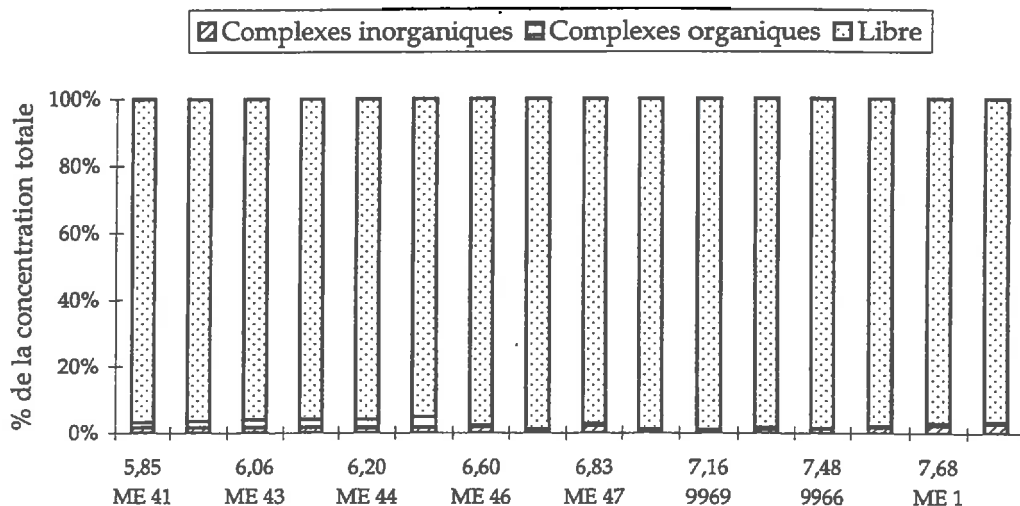


Figure 9. Spéciation de Cd dans les extraits de sol en milieu $NaNO_3$.

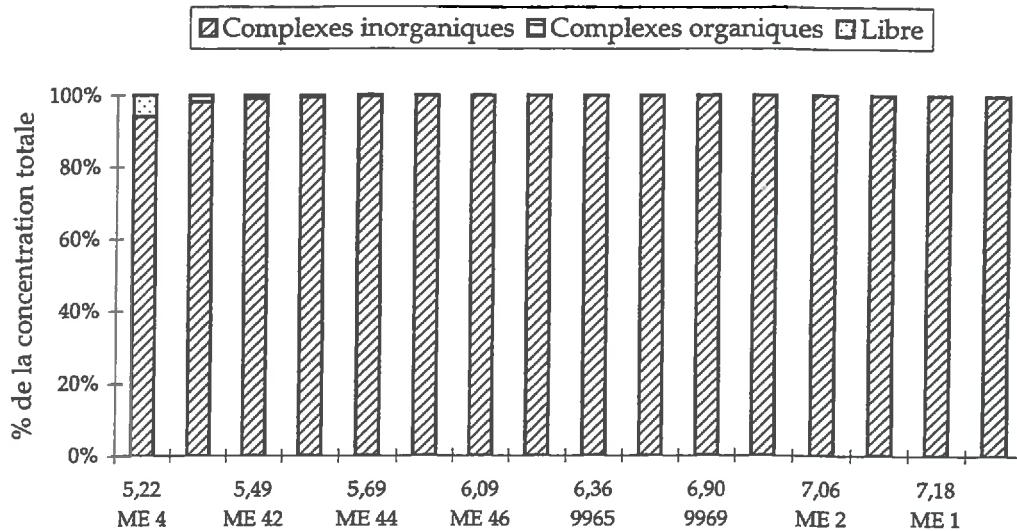


Figure 10. Spéciation de Cd dans les extraits de sol en milieu NH_4NO_3 .

4.3.2. Le cuivre

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, le cuivre présent dans les extraits de sol obtenus avec les solutions de CaCl_2 et de NaNO_3 est principalement complexé par la matière organique en solution (figure 11 et 12). Ces résultats sont identiques à ceux de Winistörfer (1995), obtenus en milieu NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ à l'aide d'une résine échangeuse d'ions. La somme des fractions libres et complexées par des ligands inorganiques constitue moins de 4 % de la concentration totale. En revanche, dans NH_4NO_3 , il est présent majoritairement, voire totalement, sous forme complexé par NH_3 (figure 13). Les complexes organo-métalliques du cuivre représentent alors moins de 25 % de la concentration totale. Il semble que plus le pH de l'extrait de sol est fort, plus cette dernière fraction diminue au profit de la première.

D'après Gupta et al. (1988), le cuivre présent dans les extraits de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ serait pour 36 à 68 % présent sous forme ionique (et sous forme de complexes chargés labiles). Ces résultats, obtenus par chromatographie ionique, divergent de ceux de Winistörfer (1995) et des nôtres. Cela peut s'expliquer par la nature des sols étudiés et la technique de spéciation utilisée. En effet, les quatorze échantillons étudiés par Gupta et al. (1988) sont des sols de vigne de pH supérieur à 7, probablement sujets à des apports de sulfate de cuivre et pauvres en matière organique. Or, la proportion de Cu^{2+} dans les extraits de NaNO_3 varie en fonction des sols et vraisemblablement de la nature et de la quantité de ligands organiques en solution (Gupta et al., 1988). Enfin, il est possible que les résultats de spéciation obtenus par chromatographie ionique ne soient pas équivalents à ceux déterminés à l'aide de résines échangeuses d'ions. La comparaison de l'analyse polarographique (tracé de pseudopolarogrammes) d'extraits de sol exposés ou non aux UV serait peut-être un moyen de mettre en évidence la complexation du cuivre par la matière organique.

Les espèces chimiques du cuivre relevées dans la solution du sol sont variables. Selon Baker et Senft (1995) et Cresser et al. (1993), en milieu acide, l'espèce dominante du cuivre est Cu^{2+} . Dans le cas de sols basiques, il s'agit plutôt de CuOH^+ , CuCO_3 et $\text{Cu}(\text{OH})_2$. En revanche, Brümmer et al. (1986) et McBride (1989) considèrent qu'à pH 7

plus de 99 % du cuivre en solution est complexé par la matière organique. Lorsque le pH diminue, la proportion de complexes diminue également et celle de Cu^{2+} augmente (Sanders et Adams, 1987). D'une façon générale, quand le pH et la teneur en matière organique sont élevés, la formation de complexes organiques est favorisée (Sheppard et al., 1992). Néanmoins, Temminghoff et al. (1994) ont observé que même à faible pH, les complexes organo-métalliques sont parfois dominants. Ainsi, à cause de l'influence du pH et de la matière organique sur la biodisponibilité de Cu, Baker et Senft (1995) et Winistörfer (1995) considèrent qu'il est difficilement envisageable d'utiliser les mesures d'extraction de Cu des sols pour prédire la concentration en Cu^{2+} absorbable par les végétaux. On remarque également que c'est pour cet élément que les essais de corrélation sol-plante sont les plus divergeants (Chapitre 1).

Du fait de la diversité des résultats présentés dans la littérature, il apparaît difficile de définir l'intérêt de l'un des réactifs d'extraction pour simuler la composition de la solution du sol et évaluer la teneur en Cu assimilable. Cependant, on remarque que les tendances de variation de la spéciation de Cu en fonction du pH relevées en milieux CaCl_2 et NaNO_3 sont parfois également observées dans la solution du sol. Au contraire, la complexation de Cu par NH_3 n'ayant pas lieu *in situ*, on peut s'interroger sur la pertinence des résultats de l'extraction par NH_4NO_3 pour évaluer la biodisponibilité du cuivre.

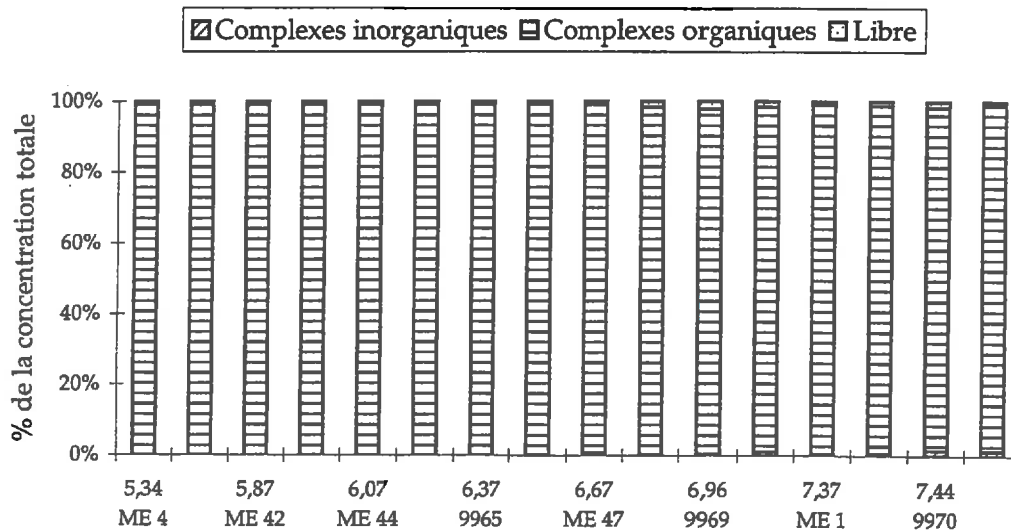


Figure 11. Spéciation de Cu dans les extraits de sol en milieu CaCl_2 .

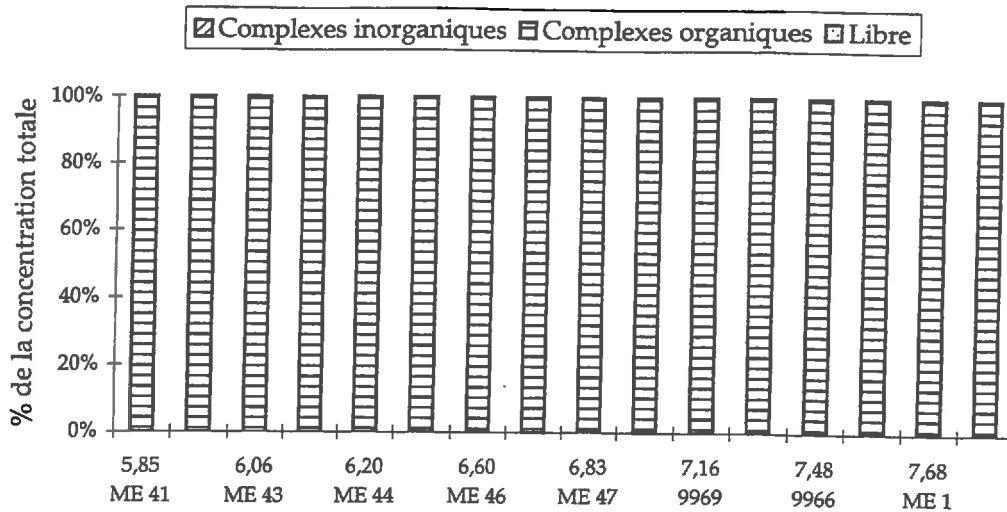


Figure 12. Spéciation de Cu dans les extraits de sol en milieu NaNO_3 .

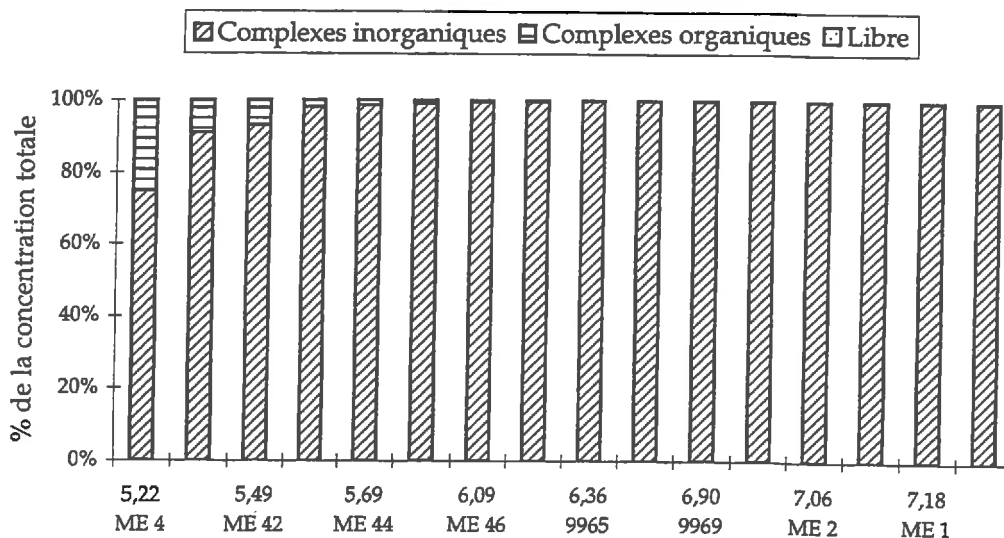


Figure 13. Spéciation de Cu dans les extraits de sol en milieu NH_4NO_3 .

4.3.3. Le plomb

Les concentrations en plomb dans certains extraits de sol étant inférieures aux limites de détection des méthodes de dosage, nous avons choisi d'introduire dans le modèle de spéciation des teneurs en Pb de $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ par défaut, le calcul de spéciation des autres éléments ne pouvant être réalisé si une valeur nulle est insérée. Ainsi, nous disposons de résultats pour l'ensemble des extraits de sol.

La spéciation du plomb varie en fonction des échantillons et des solutions d'extraction. Néanmoins, dans tous les cas, chaque extrait est composé de complexes organiques, de complexes inorganiques et de Pb^{2+} présents dans des proportions diverses (figures 14, 15 et 16).

D'une façon générale, la teneur en complexes inorganiques augmente lorsque le pH des extraits de sol augmente. Parallèlement, la proportion de Pb^{2+} tend à se réduire alors que celle de complexes organiques semble fluctuer indépendamment de ce facteur. On note cependant qu'en milieu NH_4NO_3 , la proportion de complexes

organo-métalliques est nettement plus faible dans les extraits de pH supérieur à 6,5 (8 % en moyenne) que dans ceux de pH inférieur (36 % en moyenne).

Les complexes inorganiques en milieu CaCl_2 sont plutôt des chlorures dans les extraits de $\text{pH} < 7,5$ et des hydroxydes et des carbonates dans les extraits de $\text{pH} > 7,5$ (figure 17). Dans les extraits de sol obtenus avec NaNO_3 et NH_4NO_3 , PbCl^+ est en quantité négligeable. On remarque également que PbOH^+ et PbCO_3 sont présents dans des proportions relatives fonction du pH (figures 18 et 19).

Dans la solution de sol pollué, le plomb est surtout complexé par la matière organique et la proportion de complexes organo-métalliques augmente quand le pH augmente (Davies, 1995). D'après Tills et Alloway (1983), le plomb présent dans la solution de sols acides est d'une façon générale plutôt sous forme cationique, et complexé par la matière organique. Dans le cas de sols calcaires, les espèces neutres, comme PbCO_3 , sont dominantes.

Dans les percolats de sols de pH supérieur à 7, prélevés sur le même site que les échantillons des séries 1 et 2, Lamy et al. (1994) ont calculé que le plomb est pour 50 % complexé par la matière organique, que les ions Pb^{2+} représentent moins de 1 % du total et que les ligands inorganiques complexant le plus Pb sont les carbonates. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus en milieu NaNO_3 . Dans le cas des extraits de sol de CaCl_2 et de NH_4NO_3 de pH alcalin, on constate également que PbCO_3 est le complexe inorganique dominant, mais la fraction organique est nettement plus faible (de 3 à 16 %) et la fraction libre plus élevée (de 19 à 45 %).

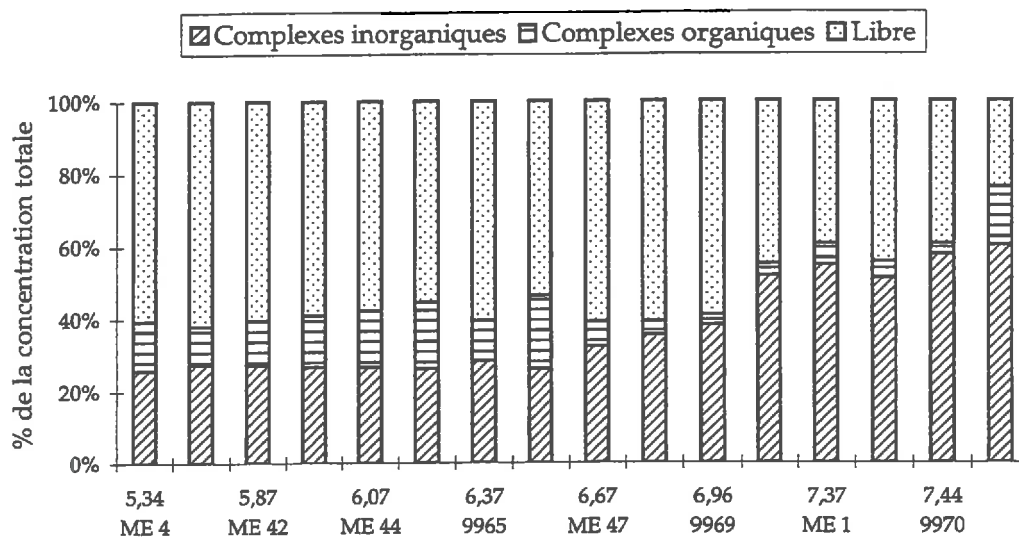
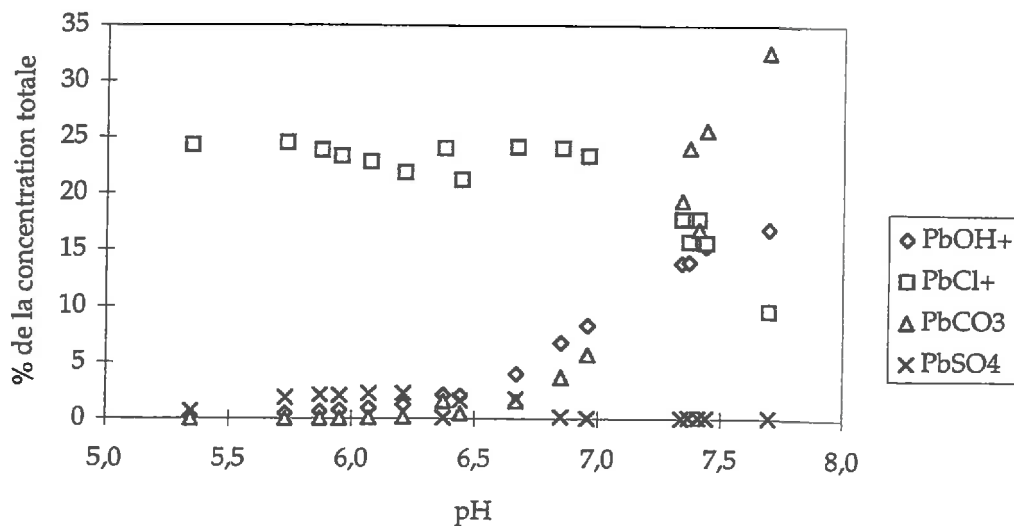
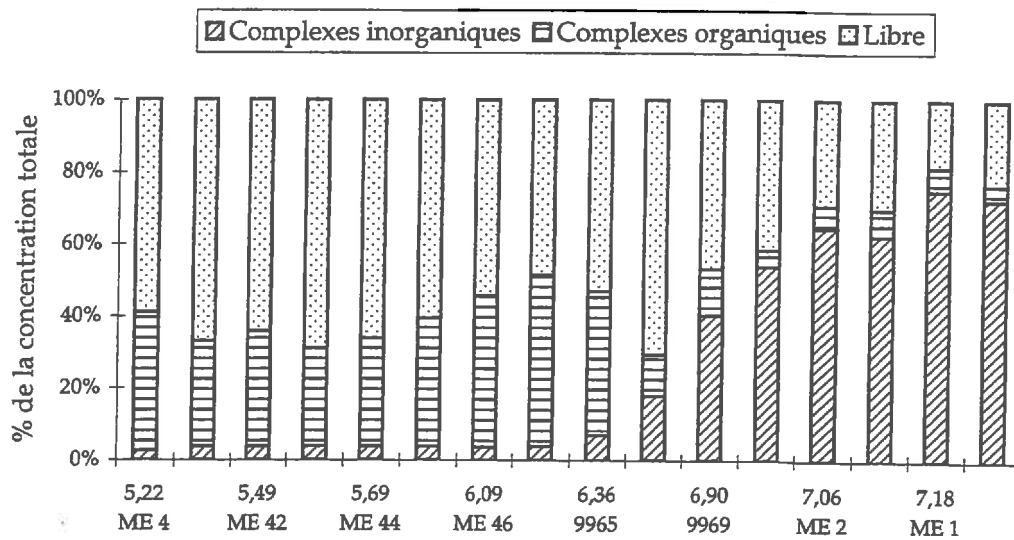
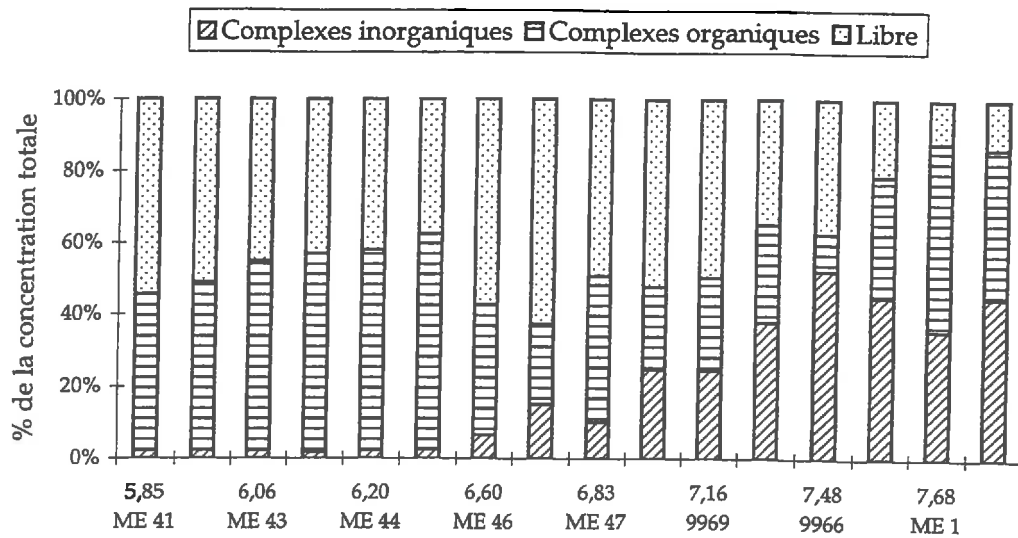


Figure 14. Spéciation de Pb dans les extraits de sol en milieu CaCl_2 .



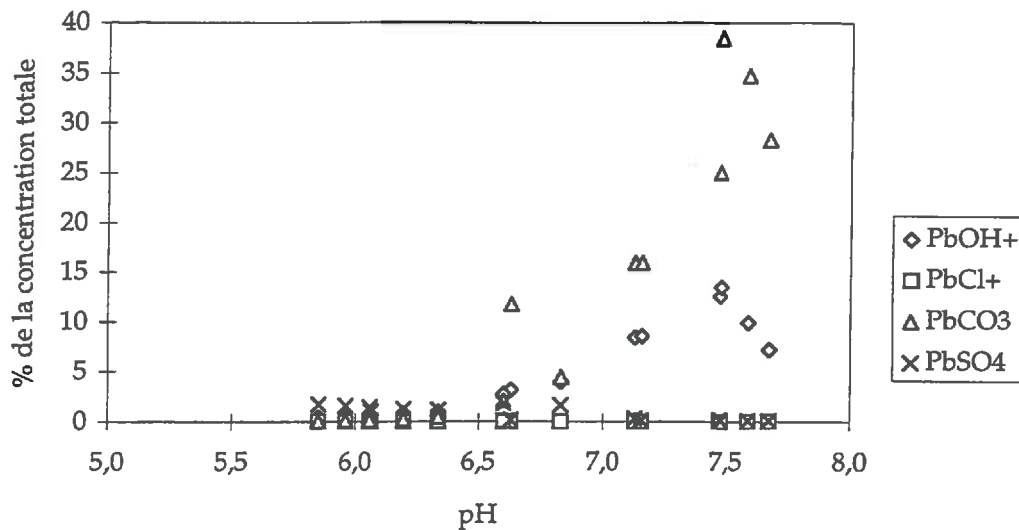


Figure 18. Complexes inorganiques du plomb présents dans les extraits de NaNO_3 .

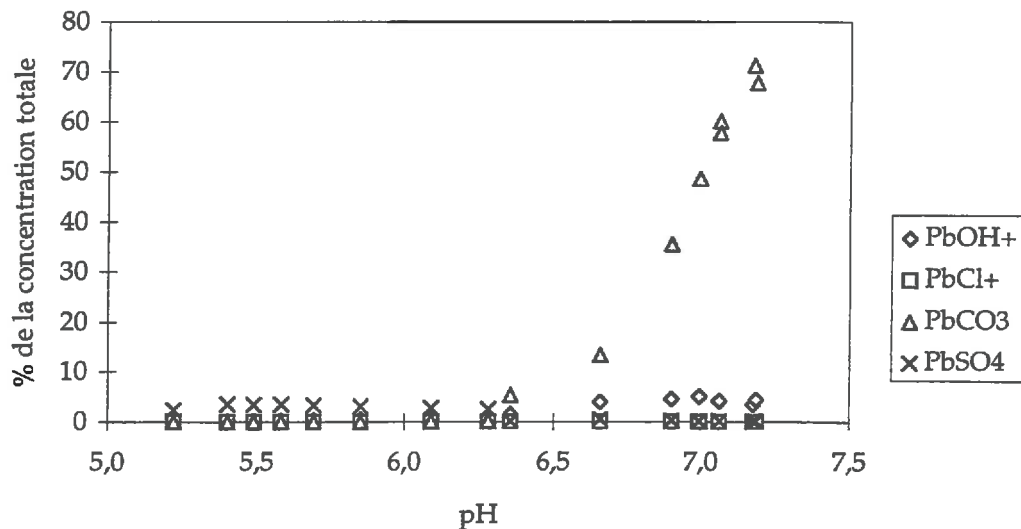


Figure 19. Complexes inorganiques du plomb présents dans les extraits de NH_4NO_3 .

4.3.4. Le zinc

En milieu CaCl_2 et NaNO_3 , la fraction libre du zinc est dominante (en moyenne respectivement 91 % et 78 % de la concentration totale) (figures 20 et 21). Winistörfer (1995) constate de la même façon que Zn^{2+} est la principale forme de zinc dans deux extraits de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. D'après nos données, sa proportion diminue au profit des formes complexées, essentiellement par la matière organique, d'autant plus que le pH des extraits augmente. Ces résultats sont en accord avec ceux de Sanders (1983). Le pH des solutions en milieu NaNO_3 étant plus fort que celui relevé dans CaCl_2 , le pourcentage de Zn^{2+} est plus élevé, pour un même sol, dans CaCl_2 que dans NaNO_3 . Dans les extraits obtenus avec NH_4NO_3 , le zinc est totalement complexé par NH_3 , sauf pour le sol ME 4 où 2 % du zinc se trouve sous forme Zn^{2+} (figure 22).

Dans la solution du sol, Zn se trouve principalement sous forme de Zn^{2+} et de complexes organo-métalliques (Sposito, 1981 ; McBride, 1989 ; De Villarroel et al., 1993 ; Holm et al., 1995 ; Kiekens, 1995). Le zinc forme des complexes relativement

labiles avec la matière organique et leur proportion diminue rapidement lorsque le pH devient inférieur à 6 (Brümmer et al., 1986). En milieu alcalin, $ZnOH^+$ est aussi parfois présent (Cresser et al., 1993). Ainsi, la spéciation de Zn dans les extraits de $CaCl_2$ et de $NaNO_3$ est représentative de celle de la solution du sol. En revanche, cette dernière diffère singulièrement de la spéciation de Zn dans NH_4NO_3 .

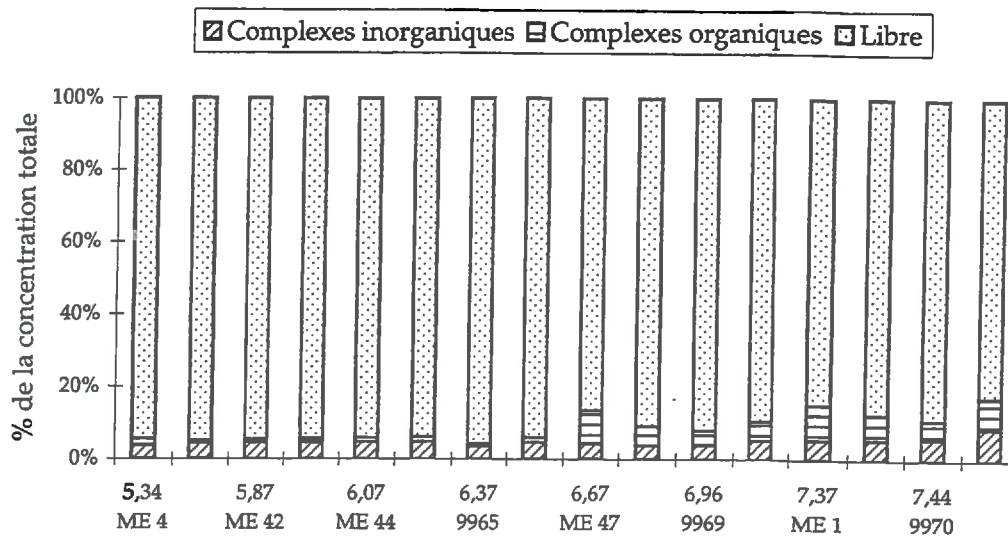


Figure 20. Spéciation de Zn dans les extraits de sol en milieu $CaCl_2$.

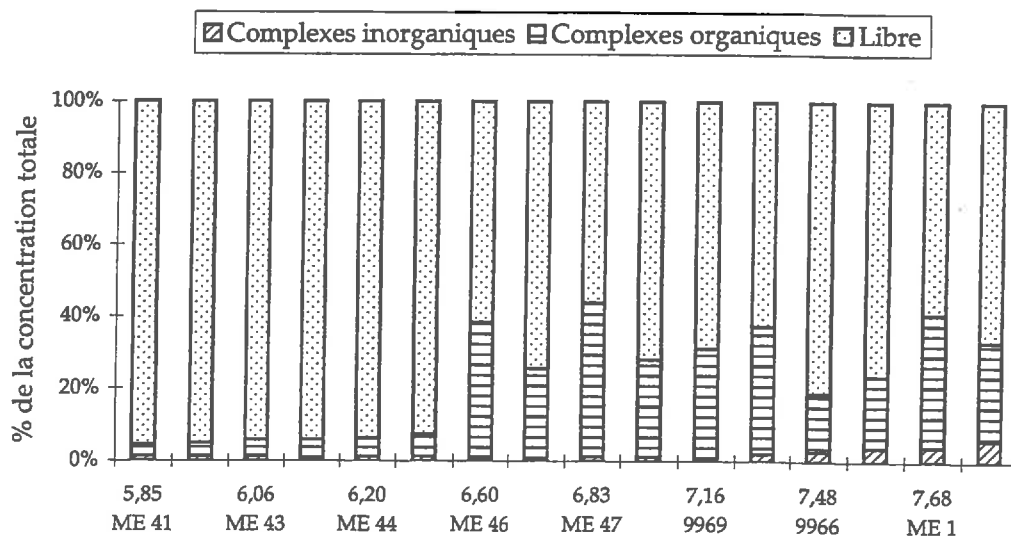


Figure 21. Spéciation de Zn dans les extraits de sol en milieu $NaNO_3$.

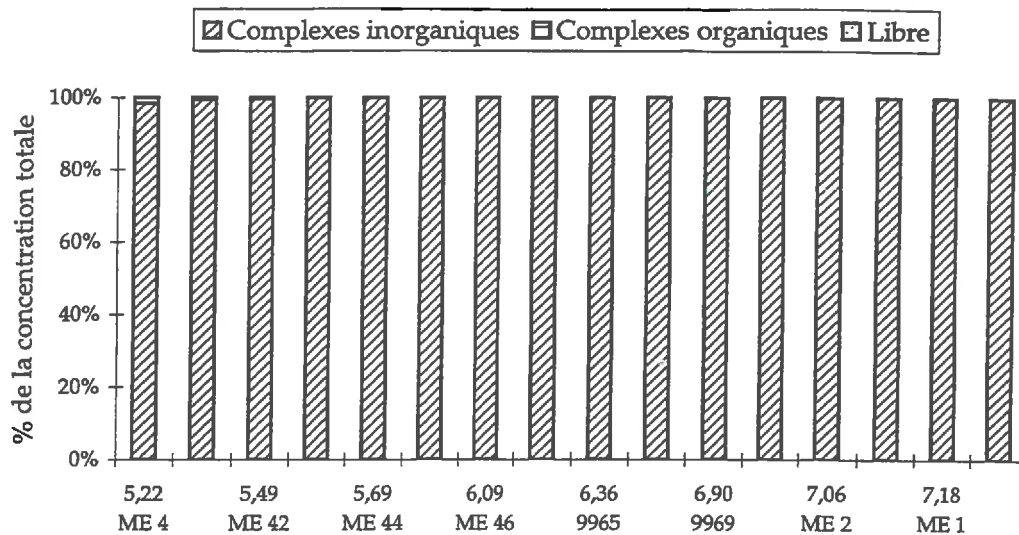


Figure 22. Spéciation de Zn dans les extraits de sol en milieu NH_4NO_3 .

4.4. Conclusion

La spéciation des métaux en traces dans les extraits de sol diffère selon les solutions, les éléments et les sols. Ces différences sont en grande partie expliquées par la nature des réactifs, le pH des extraits et l'affinité des métaux pour les ligands organiques et inorganiques en solution.

En milieu NH_4NO_3 , Cd, Cu et Zn sont principalement complexés par NH_3 . Seule une faible proportion d'espèces ioniques est cependant relevée dans les extraits les plus acides. Quant au plomb, il est majoritairement sous forme libre et complexé par la matière organique dans les extraits de pH inférieur à 7 et complexé par les carbonates lorsque le pH est supérieur à 7.

Dans CaCl_2 , le cadmium est présent dans des proportions égales sous forme de Cd^{2+} et de CdCl^+ , le cuivre est totalement complexé par la matière organique et l'espèce dominante du zinc est Zn^{2+} . La spéciation de Pb est fonction du pH. Plus ce dernier augmente, plus la proportion de Pb^{2+} diminue au profit des complexes inorganiques (PbCl^+ lorsque le pH est inférieur à 7 et PbCO_3 lorsqu'il est supérieur). La proportion de complexes organiques reste comprise entre 3 et 16 %.

En milieu NaNO_3 , le cadmium est pour plus de 95 % sous forme ionique et le cuivre est totalement sous forme de complexes organo-métalliques. L'espèce dominante du zinc est Zn^{2+} (plus de 62 % de la concentration totale). Sa proportion est d'autant plus grande que le pH est faible ; parallèlement la complexation de Zn par la matière organique diminue. La spéciation de Pb est également fonction du pH. L'élévation du pH induit une augmentation de la fraction des complexes inorganiques (PbCO_3 , principalement) et une baisse des fractions organique et ionique, sensible surtout lorsque le pH devient supérieur à 6,5.

D'après les résultats de nombreuses études, il semble que la spéciation de Cd, Pb et Zn dans les extraits de NaNO_3 soit analogue à celle dans la solution du sol. Il en est de même pour Zn, et Pb en milieu CaCl_2 . En revanche, aucune similitude n'a été constatée pour NH_4NO_3 , sauf dans le cas de Pb. La spéciation de Cu dans la solution du sol varie en fonction du pH ainsi que de la teneur et de la nature en matière organique. Il apparaît donc difficile de la comparer à celle des extraits.

5. ETUDE DES PHENOMENES DE PRECIPITATION DANS LES EXTRAITS DE SOL

D'une façon générale, l'activité des ions dans la solution du sol n'est pas contrôlée par des processus de précipitation-dissolution. Les réactions d'adsorption et de complexation maintiennent de faibles activités qui empêchent la précipitation (McBride, 1989). Cependant, dans certaines conditions, des précipitations ont lieu. Ainsi, Santillan-Medrano et Jurinak (1975), Street et al. (1977), Cavallaro et McBride (1978) et Jopony et Young (1994) montrent que l'activité de Cd^{2+} dans la solution de sols pollués peut être contrôlée par la formation de $CdCO_3$ et/ou de $Cd_3(PO_4)_2$. Dans des conditions réductrices, il est possible que CdS précipite également (Alloway, 1995). En ce qui concerne Cu et Zn , les formes adsorbées "Cu-sol" et "Zn-sol" sont généralement les plus stables. La plupart des minéraux du cuivre sont trop solubles pour précipiter dans le sol. Néanmoins, $Cu_2Fe_2O_4$ est susceptible de se former dans des conditions fortement réductrices (Alloway, 1995). Lors de l'étude de sols de pH alcalin, Ma et Lindsay (1993) montrent que différentes phases solides (probablement $ZnFe_2O_4$, Zn_2SiO_4 et $ZnCO_3$) précipitent en fonction du niveau de pollution en zinc et des caractéristiques physico-chimiques du sol. La formation de phosphates, d'hydroxydes, de sulfates et de molybdates de zinc n'est pas à exclure non plus (Kiekens, 1995). Dans le cas de Pb , de nombreuses études font état de la précipitation de phosphates de plomb tels que $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_4O(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ et $Pb_5(PO_4)_3OH$ dans des sols contaminés, même dans des conditions de faible pH (Nriagu, 1974 ; Brümmer et al., 1986 ; Obukhov et Popova, 1992 ; Jopony et Young, 1994 ; Kalbasi et al., 1995). L'immobilisation du plomb et des phosphates ainsi induite est susceptible de provoquer une carence en phosphate (Brümmer et al., 1986), ou de permettre la réhabilitation de sols pollués en diminuant les risques de toxicité liés aux fortes teneurs en Pb (Rabinowitz, 1993). En effet, du fait de leur faible solubilité, les phosphates de plomb ne sont pas biodisponibles (Nriagu, 1974). L'activité de Pb dans la solution du sol peut également être contrôlée par $Pb(OH)_2$ et $PbCO_3$ (Santillan-Medrano et Jurinak, 1975 ; Kalbasi et al., 1995).

A partir de ces différents résultats, nous avons décidé de comparer l'activité de Cd , Cu , Pb et Zn dans les extraits de sol à la solubilité des carbonates, hydroxydes et phosphates de ces différents éléments (tableau 25). Les activités des ions en solution dans les extraits de sol sont calculées à partir des concentrations obtenues par l'intermédiaire du modèle de spéciation. La mise en évidence de phénomènes de précipitation dans les extraits de sol est déduite de l'observation des graphiques sur lesquels sont représentées les zones de sous-saturation et de sursaturation des solutions vis à vis d'une phase solide définie.

Ne disposant pas de la valeur du produit de solubilité de $Cu_3(PO_4)_2$ exprimé en fonction de l'activité de PO_4^{3-} (K_{s1}), celui-ci a été calculé à partir des équations suivantes :





On en déduit que $K_{s2} = [K_a \times (\text{PO}_4^{3-}) \times (\text{H}^+)]^2 \times (\text{Cu}^{2+})^3 / (\text{H}^+)^2$

$$K_{s2} = K_a^2 \times (\text{PO}_4^{3-})^2 \times (\text{Cu}^{2+})^3$$

$$K_{s2} = K_a^2 \times K_{s1}$$

D'où $\log K_{s1} = \log K_{s2} - 2 \log K_a$

$$\log K_{s1} = -37,1$$

Tableau 25. Produits de solubilité des composés étudiés.

Composé	pKs	Source
Cd(OH) ₂	14,7	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Cd(CO ₃)	11,6	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Cd ₃ (PO ₄) ₂	32,6	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Cu(OH) ₂	18,2	Ringbom (1967)
Cu(CO ₃)	8,8	Ringbom (1967)
Cu ₃ (PO ₄) ₂	37,1	Calculé (détails ci-dessus)
Pb(OH) ₂	19,9	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Pb(CO ₃)	12,8	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Pb ₃ (PO ₄) ₂	44,6	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	84,4	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
Pb ₅ (PO ₄) ₃ OH	76,8	Santillan-Medrano et Jurinak (1975)
PbHPO ₄	11,4	Ringbom (1967)
PbSO ₄	7,8	Ringbom (1967)
Zn(OH) ₂	15,7	Ringbom (1967)
Zn(CO ₃)	10,8	Ringbom (1967)
Zn ₃ (PO ₄) ₂	32,0	Ringbom (1967)

5.1. Activités des ions dans les extraits de sol

Les activités de Cd²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, OH⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ dans les extraits de sol sont reportées dans les tableaux 26, 27 et 28.

Tableau 26. Activité des ions (-log) dans les extraits de sol en milieu CaCl₂ 0,01 mol.l⁻¹.

	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻
9965	7,61	9,76	12,5	6,03	7,53	8,30	1,77	5,35	12,3	6,44
9966	8,26	9,08	12,6	7,31	6,59	7,08	1,77	5,34	11,2	6,21
9969	7,83	9,02	12,5	6,29	6,93	7,73	1,77	5,44	10,7	5,39
9970	6,95	9,24	12,7	7,58	6,49	6,90	1,77	5,14	10,6	5,71
9973	7,58	9,14	12,5	6,17	7,03	7,93	1,77	5,01	11,0	5,63
ME 1	7,84	9,24	12,7	6,67	6,53	6,93	1,77	5,02	10,4	5,48
ME 2	7,77	9,14	8,65	6,60	6,23	6,58	1,77	4,86	10,5	5,95
ME 3	7,29	8,90	8,39	5,80	6,53	7,14	1,77	5,02	10,5	5,65
ME 4	5,55	9,04	5,56	3,50	8,59	10,9	1,77	4,40	14,8	7,80
ME 41	5,63	8,63	5,84	3,63	8,20	10,3	1,77	3,98	14,5	7,89
ME 42	5,68	8,75	5,92	6,70	8,06	10,1	1,77	3,92	14,2	7,75
ME 43	5,71	8,85	5,99	3,76	7,98	9,88	1,77	3,92	14,1	7,78
ME 44	5,77	8,92	6,10	3,83	7,86	9,59	1,77	3,87	14,0	7,75
ME 45	5,81	9,01	6,22	3,93	7,72	9,31	1,77	3,85	13,4	7,33
ME 46	5,95	9,08	6,47	4,18	7,49	8,76	1,77	3,97	13,2	7,32
ME 47	6,04	8,49	6,58	4,43	7,26	8,30	1,77	4,00	12,9	7,24

Tableau 27. Activité des ions (-log) dans les extraits de sol en milieu NaNO₃ 0,1 mol.l⁻¹.

	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻
9965	7,74	9,43	12,5	6,03	7,23	7,16	4,77	4,70	11,2	5,80
9966	8,25	9,16	12,7	7,19	6,38	6,42	4,77	4,78	10,3	5,69
9969	7,97	9,38	8,30	6,42	6,70	6,92	4,77	4,76	9,55	4,65
9970	8,71	9,40	13,0	7,42	6,27	6,22	4,77	4,51	9,70	5,23
9973	7,58	9,29	8,21	6,25	6,73	6,95	4,77	4,38	9,90	4,97
ME 1	7,73	9,38	9,34	6,73	6,16	6,06	4,77	4,48	9,73	5,36
ME 2	7,60	9,19	8,30	6,50	6,06	6,03	4,77	4,33	10,0	5,74
ME 3	7,30	9,15	7,79	5,89	6,38	6,58	4,77	4,51	10,0	5,43
ME 4	5,25	9,14	5,55	3,29	7,79	9,33	4,77	3,80	12,2	6,23
ME 41	5,42	8,99	5,75	3,47	8,01	9,72	4,77	3,68	12,2	5,96
ME 42	5,48	9,04	5,82	3,54	7,90	9,12	4,77	3,68	11,9	5,78
ME 43	5,53	9,14	5,97	3,62	7,80	8,95	4,77	3,69	11,7	5,70
ME 44	5,60	9,19	6,08	3,73	7,66	8,69	4,77	3,72	11,5	5,61
ME 45	5,67	9,25	6,26	3,83	7,52	8,37	4,77	3,70	11,3	5,61
ME 46	5,84	8,78	6,25	4,30	7,26	7,87	4,77	3,68	10,8	5,37
ME 47	5,99	8,83	6,41	4,59	7,03	7,48	4,77	3,66	9,50	4,26

Tableau 28. Activité des ions (-log) dans les extraits de sol en milieu NH₄NO₃ 1 mol.l⁻¹.

	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	HPO ₄ ²⁻
9965	11,7	13,1	8,21	10,8	7,51	7,56	4,77	4,72	11,8	6,05
9966	13,7	14,0	8,20	13,5	6,87	6,49	4,77	4,89	11,0	5,87
9969	13,4	13,7	8,23	12,7	6,97	6,68	4,77	4,61	9,87	4,68
9970	14,5	14,4	8,93	14,2	6,68	6,10	4,77	4,48	10,2	5,31
9973	12,4	13,4	7,62	11,7	7,21	7,29	4,77	4,43	10,8	5,40
ME 1	13,9	14,0	8,18	13,5	6,69	5,98	4,77	4,41	9,81	4,89
ME 2	13,3	13,8	7,33	12,9	6,81	6,25	4,77	4,43	10,5	5,46
ME 3	13,1	13,6	7,17	12,4	6,81	6,28	4,77	4,48	10,0	5,00
ME 4	5,85	9,40	4,08	4,54	8,65	10,8	4,77	3,71	13,9	7,01
ME 41	6,47	9,90	4,38	5,20	8,47	11,3	4,77	3,59	13,4	6,71
ME 42	6,77	10,1	4,47	5,54	8,38	11,1	4,77	3,59	13,2	6,63
ME 43	7,06	10,3	4,50	5,86	8,29	10,9	4,77	3,60	13,1	6,56
ME 44	7,47	10,6	4,58	6,26	8,18	10,6	4,77	3,61	12,9	6,47
ME 45	7,97	10,9	4,73	6,84	8,02	10,2	4,77	3,60	12,5	6,26
ME 46	8,83	11,3	4,97	7,80	7,78	9,47	4,77	3,62	12,1	6,10
ME 47	9,49	11,7	5,21	8,56	7,59	8,98	4,77	3,60	11,6	5,82

Le pH et les activités de Cd²⁺, Pb²⁺ et Zn²⁺ dans les différents extraits de sol sont inversement proportionnels. Dans le cas de Cu, une relation linéaire est observée uniquement en milieu NH₄NO₃ (tableau 29). Sachant que le cuivre en solution est presque totalement complexé par NH₃, il est probable que l'influence du pH sur l'activité de Cu est liée à celle du pH sur l'équilibre entre NH₃ et NH₄⁺. Il en est de même pour Cd et Zn.

On remarque également que les activités de Cd²⁺, Cu²⁺ et Zn²⁺ dans CaCl₂ et NaNO₃ sont proches et diffèrent d'autant plus de celles dans NH₄NO₃ que le pH du sol est élevé. A titre d'exemple, le cas de Cd est illustré par la figure 23. De même, d'après la figure 24, les activités de Pb²⁺ dans CaCl₂ et NaNO₃ sont similaires mais sont aussi fortement corrélées à celles dans NH₄NO₃ (respectivement, r² = 0,985 et r² = 0,906).

Tableau 29. Equations et coefficients de détermination (signalé entre parenthèses) des régressions linéaires entre le pH et le logarithme de l'activité des ions en solution dans les extraits de sol de la série 2 (n = 8).

Cd		Cu	
CaCl ₂	$\log(\text{Cd}^{2+}) = -0,39 \text{ pH} - 3,25$ (0,935)	Relation non significative (< 0,1)	
NaNO ₃	$\log(\text{Cd}^{2+}) = -0,58 \text{ pH} - 1,90$ (0,966)	Relation non significative (< 0,1)	
NH ₄ NO ₃	$\log(\text{Cd}^{2+}) = -2,94 \text{ pH} + 11,4$ (0,938)	$\log(\text{Cu}^{2+}) = -1,8 \text{ pH} + 1,19$ (0,966)	
Pb		Zn	
CaCl ₂	$\log(\text{Pb}^{2+}) = -0,82 \text{ pH} - 0,81$ (0,978)	$\log(\text{Zn}^{2+}) = -0,72 \text{ pH} + 0,75$ (0,902)	
NaNO ₃	$\log(\text{Pb}^{2+}) = -0,70 \text{ pH} - 1,51$ (0,926)	$\log(\text{Zn}^{2+}) = -1,02 \text{ pH} + 2,78$ (0,881)	
NH ₄ NO ₃	$\log(\text{Pb}^{2+}) = -0,86 \text{ pH} + 0,92$ (0,968)	$\log(\text{Zn}^{2+}) = -3,24 \text{ pH} + 14,4$ (0,935)	

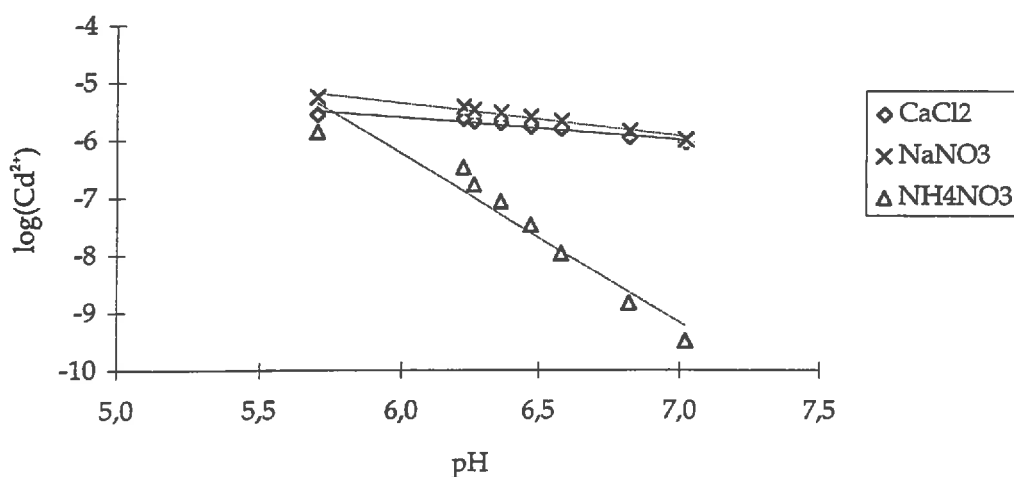


Figure 23. Relation entre le pH et l'activité de Cd (en mol.l⁻¹) dans les extraits de sol (série 2).

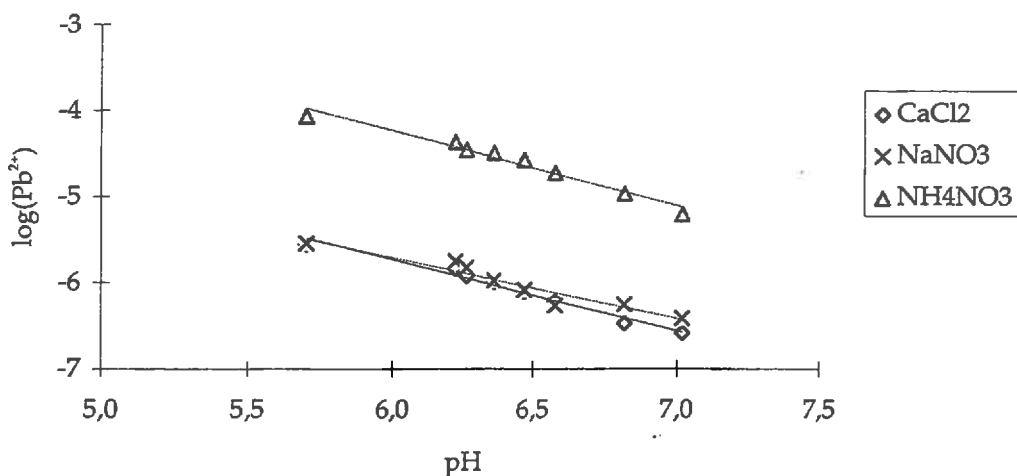


Figure 24. Relation entre le pH et l'activité de Pb (en mol.l⁻¹) dans les extraits de sol (série 2).

Lindsay et Norvell (1969), Ma et Lindsay (1990, 1993) et Workman et Lindsay (1990) ont également recherché des relations entre le pH et l'activité de Zn et de Cd dans la solution du sol (tableau 30). Ils ont ainsi mis en évidence un équilibre entre l'activité des ions M^{2+} en solution et la concentration en élément dans le sol :

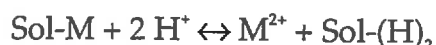


Tableau 30. Relation entre le pH et l'activité de Cd et de Zn dans la solution du sol.

Relation	Conditions expérimentales	Source
$\log(\text{Zn}^{2+}) = 5,8 - 2\text{pH}$	sols alcalins non pollués	Lindsay et Norvell, 1969
$\log(\text{Zn}^{2+}) = 5,7 - 2\text{pH}$	10 sols neutres et alcalins non pollués	Ma et Lindsay, 1990
$\log(\text{Zn}^{2+}) = 5,9 - 2\text{pH}$	12 sols neutres et alcalins non pollués	Ma et Lindsay, 1993
$\log(\text{Zn}^{2+}) = 9,4 - 2\text{pH}$	8 sols pollués neutres et alcalins	Ma et Lindsay, 1993
$\log(\text{Cd}^{2+}) = 7,6 - 2\text{pH}$	8 sols neutres et alcalins non pollués	Workman et Lindsay, 1990

Pour expliquer les relations entre le pH et l'activité des ions en solution, l'adsorption et la désorption ainsi que la dissolution et la précipitation des éléments sont généralement invoquées. Workman et Lindsay (1993) n'ont pu mettre en évidence quelle phase solide contrôle l'activité de Cd^{2+} dans la solution du sol. Lindsay et Norvell (1969) et Ma et Lindsay (1993) suggèrent que l'activité de Zn dans les sols est limitée par la précipitation de ZnSiO_3 , de Zn_2SiO_4 ou de ZnCO_3 . Les équations liant le pH aux activités obtenues lors de ces études étant singulièrement différentes des nôtres, on peut s'interroger sur les processus qui régulent les concentrations en métaux en traces dans les extraits de sol. Ainsi, afin d'essayer de déterminer quelles phases solides contrôlent éventuellement l'activité des ions dans les extraits de sol, nous avons étudié l'état de saturation des solutions vis à vis de différents composés.

5.2. Etude de l'état de saturation des extraits de sol

Sur les graphiques 25 à 40 sont reportées les valeurs correspondant aux séries 1 (9965 à 9973 et ME 1 à ME 3) et 2 (ME 4 à ME 47). Afin de les différencier, les sols de la série 1 ont des symboles de légende pleins et ceux de la série 2, des symboles vides. Plutôt que de représenter les droites de saturation sur un même graphique du type $\log(\text{M}^{2+}) = f(\text{pH})$, ce qui nécessite de moyennner les activités des anions, nous avons choisi de réaliser une figure par composé.

D'après nos calculs, les activités de Cd et de Cu dans les divers extraits de sol ne sont pas limitées par la précipitation de carbonates, de phosphates ou d'hydroxydes (figures 25 à 30). En revanche, l'augmentation du pH du sol par l'ajout de CaCO_3 au sol ME 4 favorise, dans les solutions de NaNO_3 , la formation de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (figure 33). Dans les autres cas étudiés, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnCO_3 et $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ ne semblent pas précipiter (figures 31 et 32). En ce qui concerne Pb, la saturation et la sursaturation de nombreux extraits de sol sont constatées (figure 34 à 40). La nature des composés solides formés est généralement fonction du milieu d'extraction et des sols. Néanmoins, tous les extraits sont sursaturés vis à vis de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. En milieu CaCl_2 ,

$Pb_3(PO_4)_2$ et $Pb_5(PO_4)_3OH$ semblent contrôler l'activité de Pb^{2+} dans les extraits du sol le plus pollué. La modification du pH du sol ME 4 contribue à permettre la précipitation de $Pb(OH)_2$ et de $PbHPO_4$ dans les extraits de $NaNO_3$ et de NH_4NO_3 . En revanche, la formation de $PbSO_4$, présumée dans les extraits de NH_4NO_3 des sols ME 4 et ME 41, semble limitée par le chaulage. On constate également que les solutions de $NaNO_3$ et de NH_4NO_3 sont relativement sursaturées vis à vis de $Pb_3(PO_4)_2$ et de $Pb_5(PO_4)_3OH$. La précipitation de $PbCO_3$ n'est pas à exclure non plus dans les extraits de NH_4NO_3 des sols ME 2 et ME 3 (figure 35).

Dans le but d'appuyer l'hypothèse de la précipitation de phosphates de plomb, des filtres de porosité de 0,22 μm ayant servi à la filtration d'extraits de sol ont été analysés en plomb et phosphore par fluorescence de rayons X (RX). Il est ainsi montré que plus la quantité de plomb présente sur le filtre est élevée, plus celle du phosphore l'est aussi (tableau 31). Si ce résultat va dans le sens de la précipitation de phosphates de plomb, il ne permet cependant pas de la prouver. Une étude par RMN du phosphore serait une continuité intéressante de ce travail et permettrait peut-être de déterminer si le plomb lui est effectivement associé.

Afin de vérifier que les concentrations en solution sont contrôlées par la précipitation de composés, il aurait pu être envisagé d'étudier l'effet du rapport sol/solution employé sur l'extractibilité des métaux en traces. En effet, si la solubilité est contrôlée par des réactions de précipitation, alors la concentration en solution est indépendante du ratio. En revanche, si le sol comporte une fraction soluble et échangeable bien définie, alors la teneur en élément dans les extraits de sol devrait évoluer en fonction du rapport utilisé (Sanders et Adams, 1987).

Tableau 31. Dosage par RX du plomb et du phosphore sur des filtres après filtration d'extraits de sol en milieu $NaNO_3$ (intensités corrigées du blanc).

	Plomb	Phosphore
ME 1	-2010	2994
ME 3	6997	4379
ME 4	40554	9049

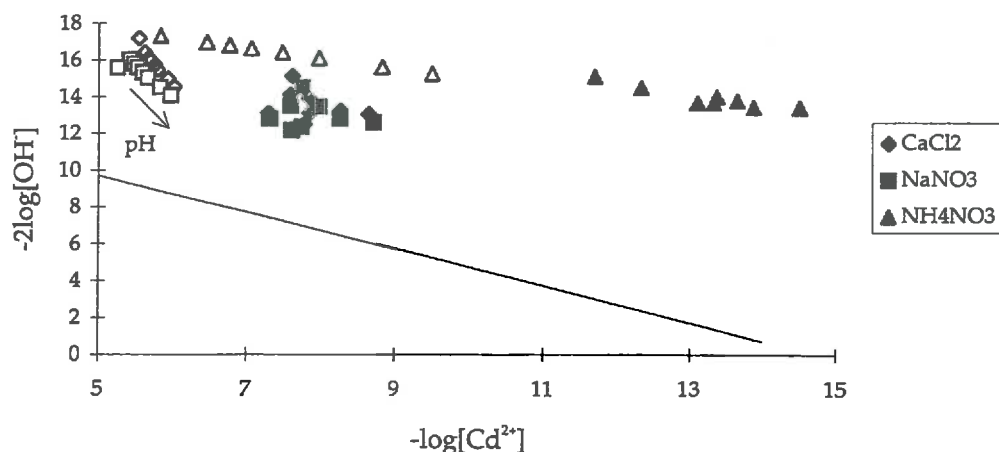


Figure 25. Précipitation de $Cd(OH)_2$ dans les extraits de sol (symboles vides : série 1, symboles pleins : série 2).

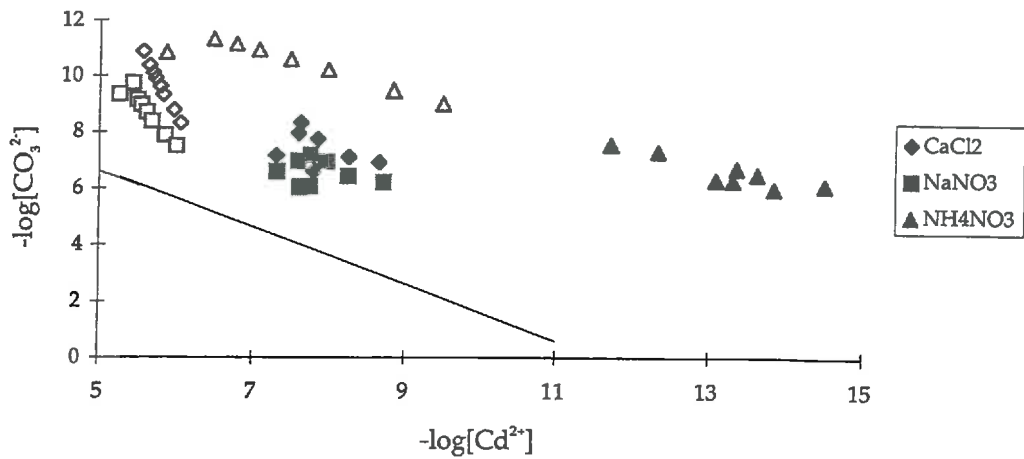


Figure 26. Précipitation de CdCO_3 dans les extraits de sol.

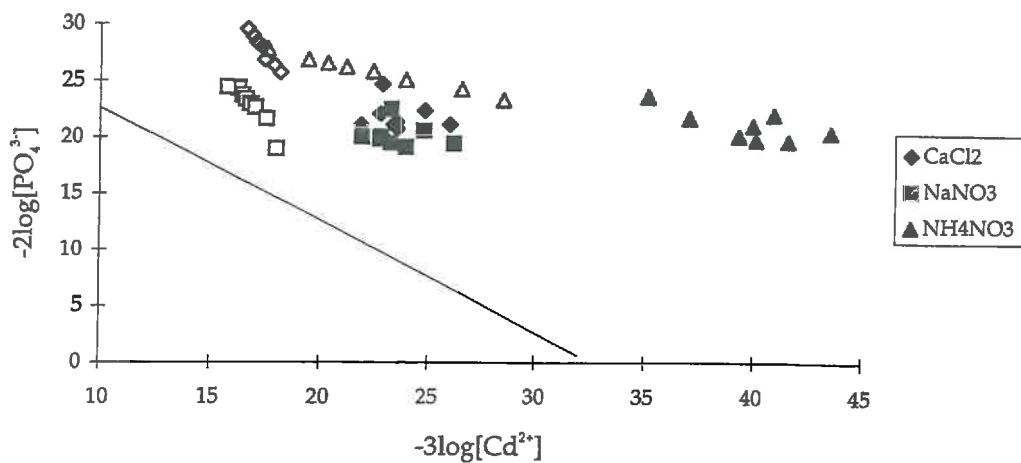


Figure 27. Précipitation de $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les extraits de sol.

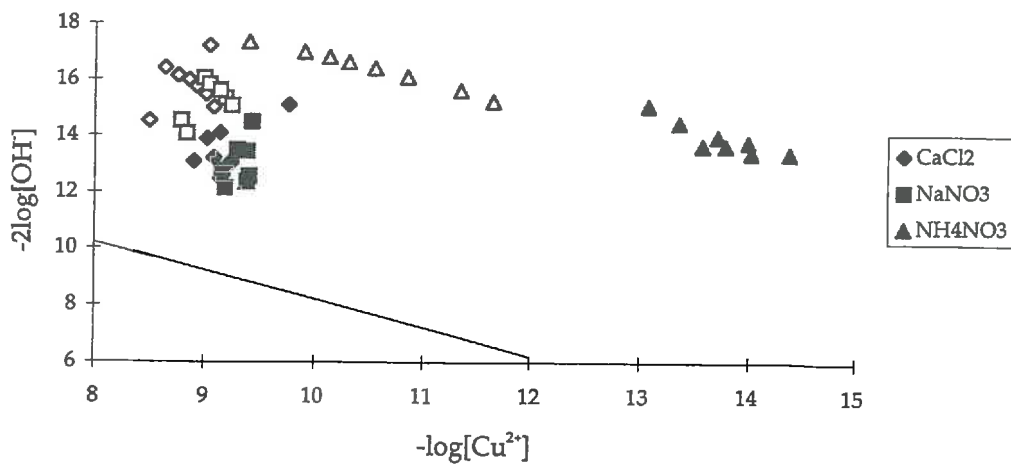


Figure 28. Précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans les extraits de sol.

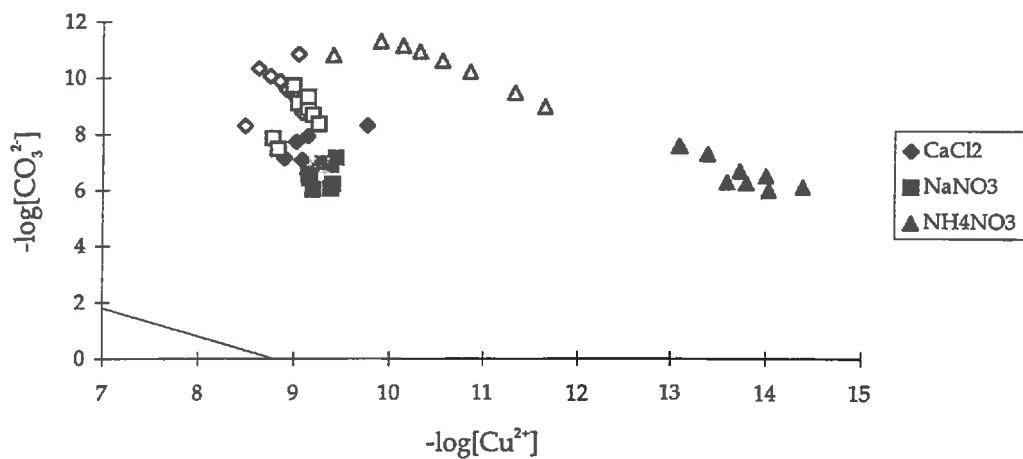


Figure 29. Précipitation de CuCO_3 dans les extraits de sol.

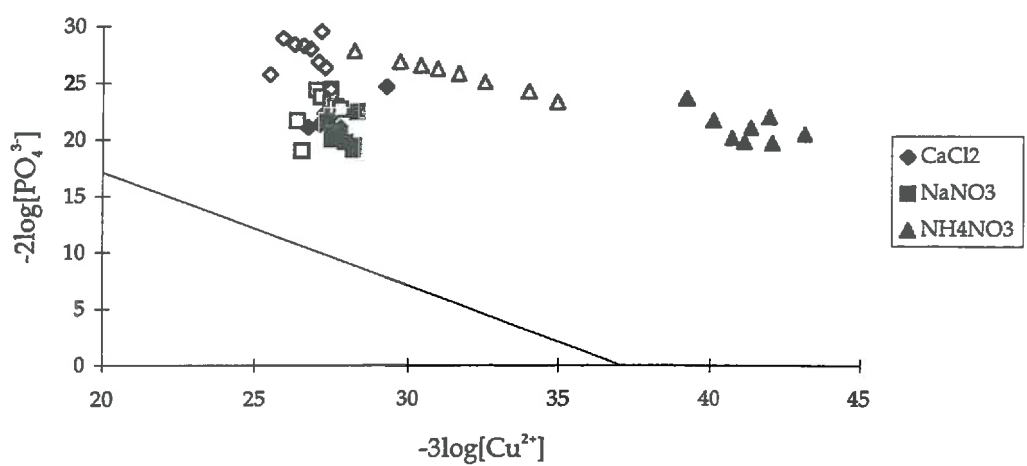


Figure 30. Précipitation de $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les extraits de sol.

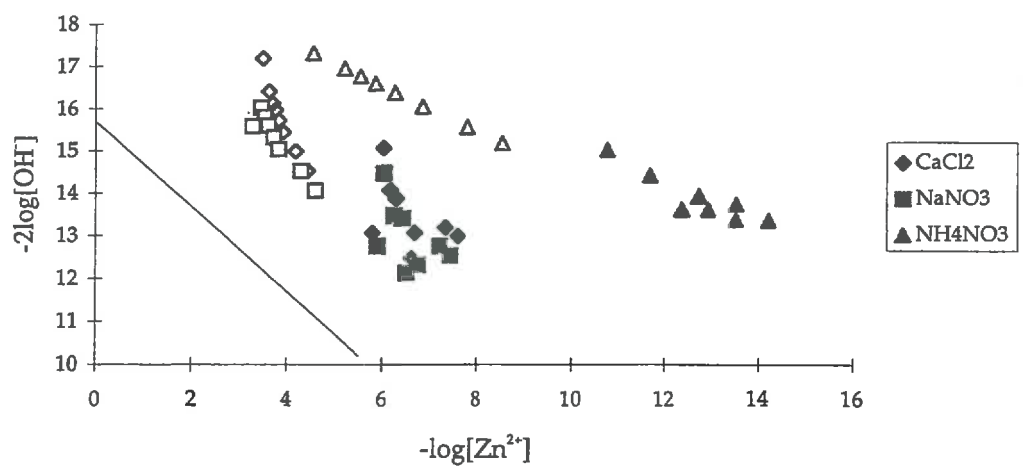


Figure 31. Précipitation de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ dans les extraits de sol.

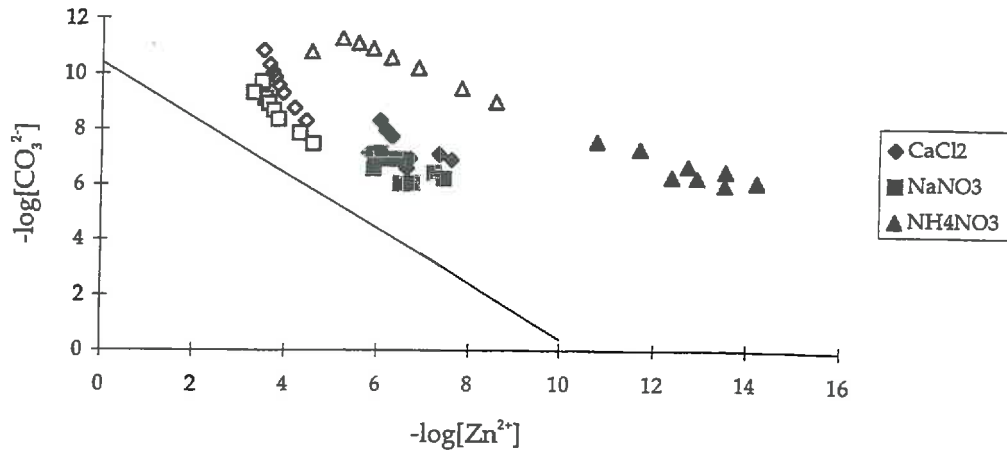


Figure 32. Précipitation de $ZnCO_3$ dans les extraits de sol.

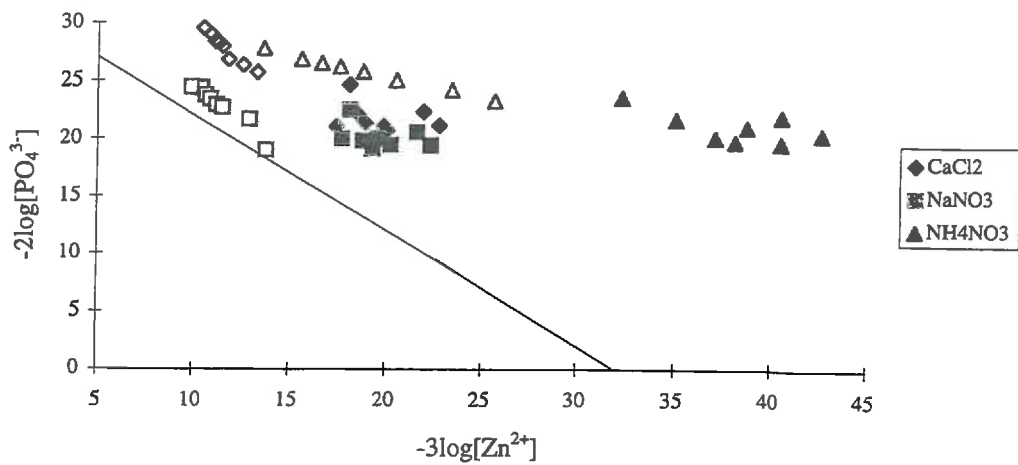


Figure 33. Précipitation de $Zn_3(PO_4)_2$ dans les extraits de sol.

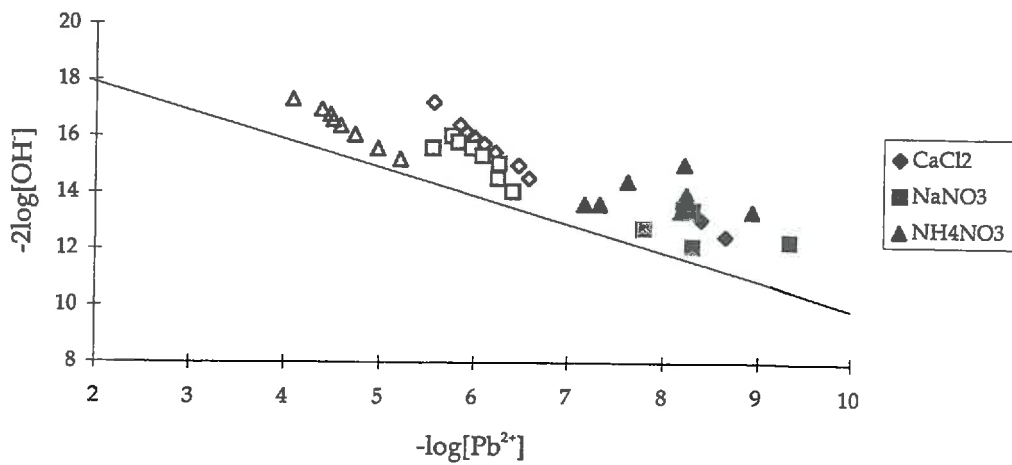


Figure 34. Précipitation de $Pb(OH)_2$ dans les extraits de sol.

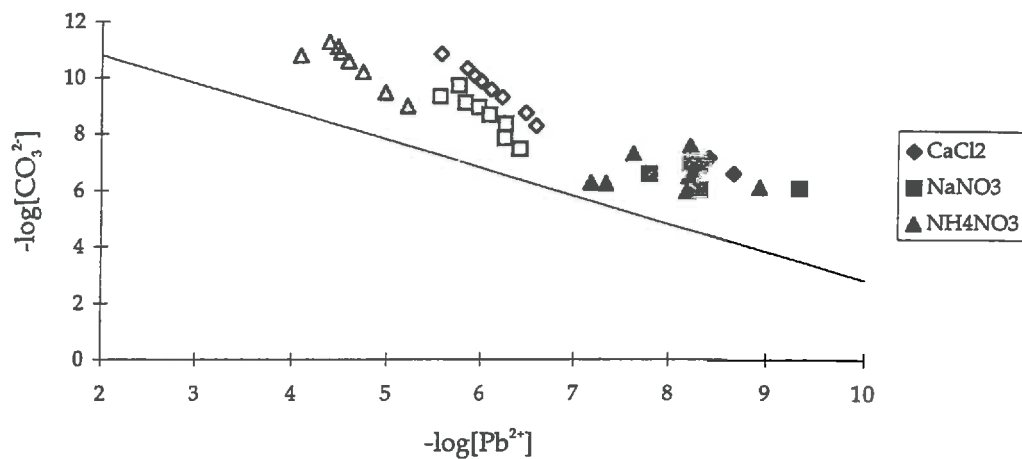


Figure 35. Précipitation de PbCO_3 dans les extraits de sol.

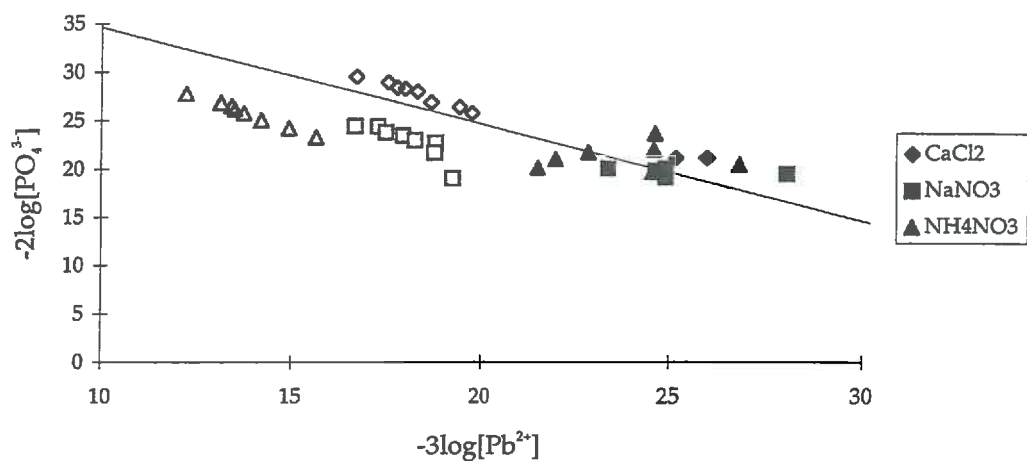


Figure 36. Précipitation de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les extraits de sol.

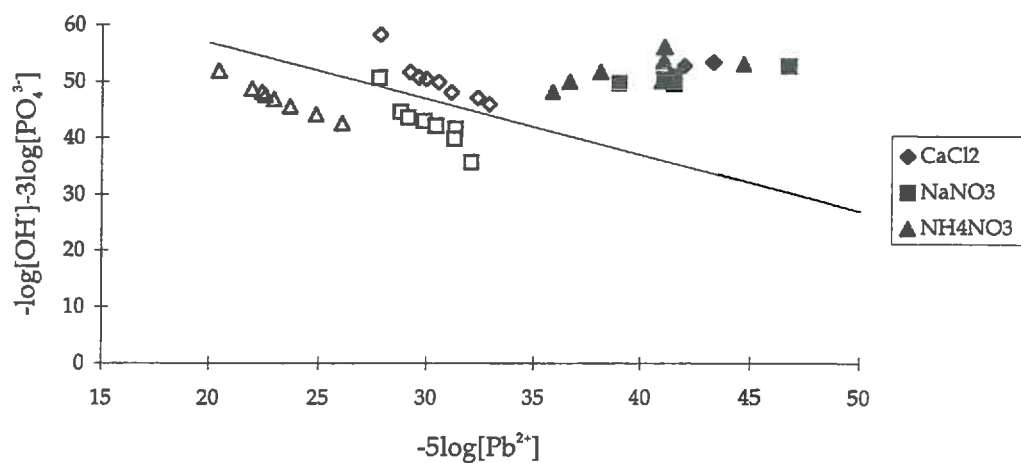


Figure 37. Précipitation de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ dans les extraits de sol.

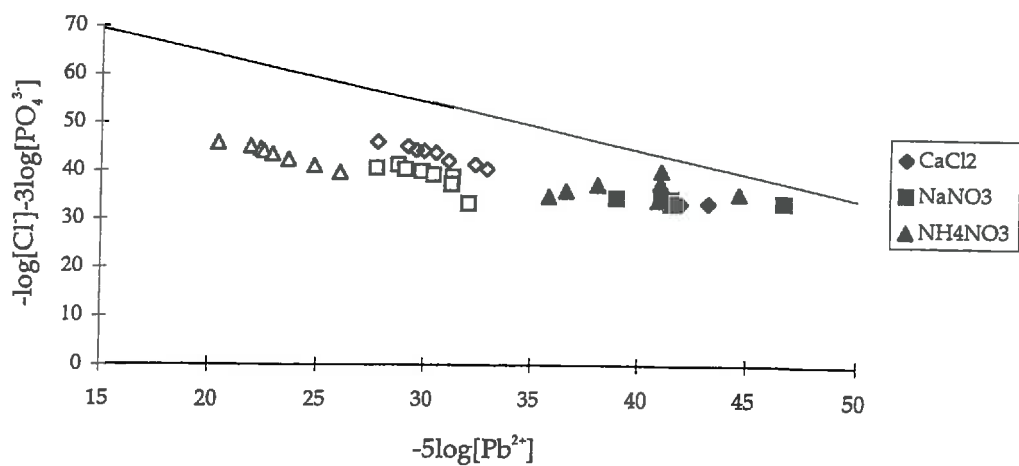


Figure 38. Précipitation de $Pb_5(PO_4)_3Cl$ dans les extraits de sol.

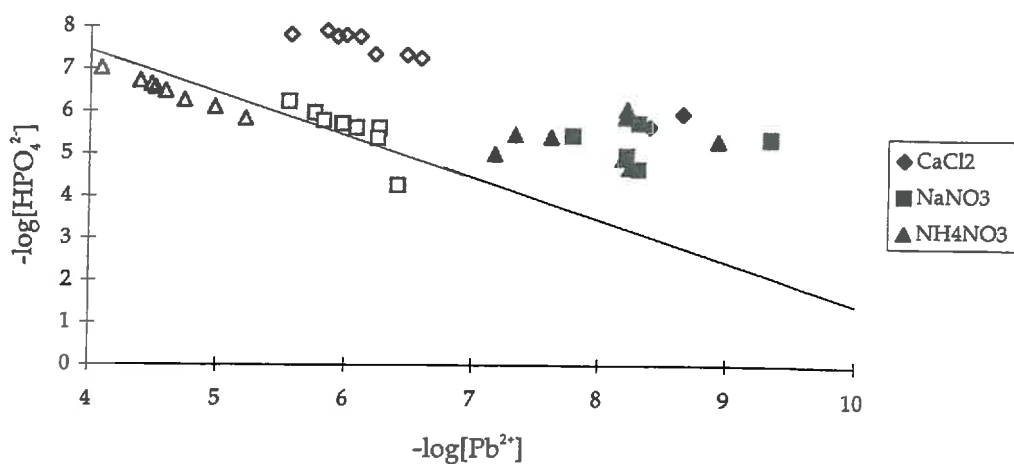


Figure 39. Précipitation de $PbHPO_4$ dans les extraits de sol.

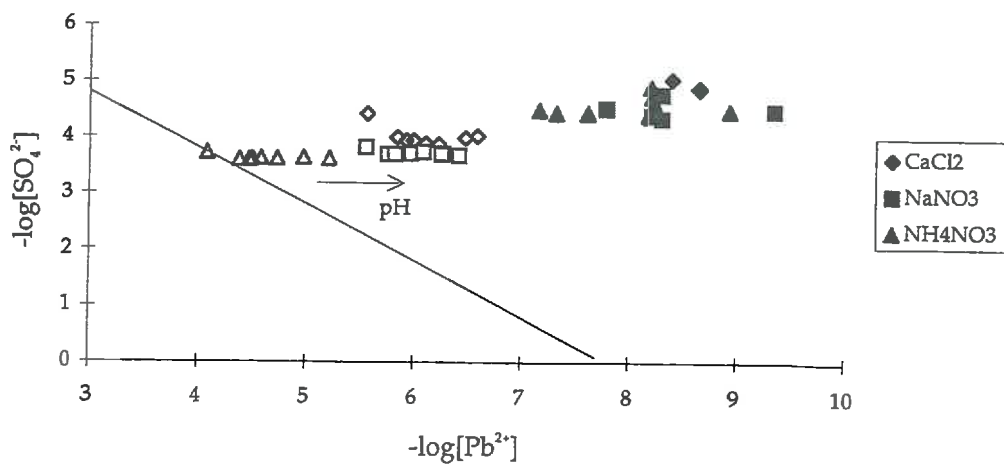


Figure 40. Précipitation de $PbSO_4$ dans les extraits de sol.

5.3. Conclusion

La composition ionique en Cd, Cu, Pb et Zn des extraits de sol de CaCl_2 est similaire à celle de NaNO_3 et diffère sensiblement de celle de NH_4NO_3 .

L'activité de Cd, Pb et Zn dans les extraits de sol est liée de façon inversement proportionnelle au pH. Une relation linéaire est également mise en évidence entre Cu- NH_4NO_3 et le pH. En revanche, l'activité de Cu^{2+} dans CaCl_2 et NaNO_3 est indépendante du pH.

Pour expliquer les relations entre le pH et l'activité des ions en solution, la précipitation de composés métalliques est parfois invoquée. Afin de vérifier cette hypothèse l'état de saturation des extraits de sol vis à vis de différentes phases solides a été étudiée. Il en ressort que les activités de Cd et Cu ne semblent pas limitées par la précipitation de carbonates, d'hydroxydes et de phosphates. En revanche, dans certaines conditions, la formation de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , PbSO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et PbHPO_4 est probable.

6. DISCUSSION

Afin d'expliquer les différences d'extractibilité observées en fonction des éléments, des solutions et des sols et de déterminer les facteurs contrôlant les concentrations dans les extraits de sol, il convient de considérer l'influence des caractéristiques physico-chimiques des sols et des réactifs et les propriétés des métaux en traces. Les mécanismes de liaison des métaux au sol déterminant leur mobilité (Tyler et McBride, 1982), nous avons choisi de discuter des résultats de l'étude quantitative et qualitative des extraits de sol en insistant plus particulièrement sur les capacités d'adsorption, de complexation et de précipitation des éléments ainsi que sur leur spéciation dans les sols (déterminée à l'aide d'extractions séquentielles) et les solutions.

Les hypothèses sur lesquelles repose la discussion sont que :

- les solutions salines solubilisent principalement les fractions solubles et échangeables du sol (Brümmer et al., 1986).

- les paramètres qui contrôlent l'adsorption ont également une action déterminante sur la solubilité, la mobilité et la biodisponibilité des métaux en traces (Alloway et al., 1988 ; Msaky et Calvet, 1990 ; Naidu et al., 1994).

- Plus la concentration en métaux en traces dans le sol est faible, plus il est probable que les processus d'adsorption-désorption régulent les concentrations dans la solution du sol et que la précipitation-dissolution n'ait pas lieu (Brümmer et al., 1986).

6.1. Le cadmium

Si l'on se réfère aux extractibilités relatives moyennes, le cadmium est l'élément le plus extrait de tous par l'ensemble des réactifs. Or il a été montré que cet élément se situe surtout dans les fractions échangeables et carbonatées des sols (Xian, 1989 ; He et Singh, 1993), ce qui expliquerait peut-être en partie ce résultat. D'une façon

générale, l'affinité du cadmium pour le sol étant plus faible que celle de Cu et Pb, sa concentration dans la solution du sol est souvent plus élevée que celle de ces derniers (Rietz et Söchtig, 1981 ; Alloway et al., 1988 ; Basta et Tabatabai, 1992b).

La comparaison des méthodes d'extraction entre elles révèle que celle de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ a une capacité d'extraction de 5 à 10 fois plus forte que celle de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et supérieure ou égale à celle de NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} . La complexation de Cd^{2+} par Cl^- , mise en évidence par nos calculs de spéciation, facilite l'extraction de cet élément (Mench, 1993 ; Gupta et Aten, 1993 ; Boekhold et al., 1993). De plus, la compétition entre Cd et Ca pour les mêmes sites d'adsorption du sol contribue également à une plus grande extractibilité du cadmium (Boekhold et Van der Zee, 1992 ; Christensen, 1984). Cependant, les rapports sol-solution utilisés étant différents, les concentrations dosées en solution sont plus faibles dans CaCl_2 que dans NH_4NO_3 . Par ailleurs, la complexation de Cd^{2+} par NH_3 et la force ionique élevée des solutions sont susceptibles de favoriser la solubilisation. C'est en milieu NaNO_3 que les concentrations en solution sont les plus faibles. D'après l'étude de la spéciation, Cd est principalement sous forme ionique dans ces extraits de sol. De plus, les réactions d'échanges en présence d'ions monovalents sont généralement plus faibles qu'en présence d'ions divalents (Novozamsky et al., 1993 ; Naidu et al., 1994).

D'après nos résultats, l'extractibilité de Cd est particulièrement sensible au pH du sol. Les relations entre le pH et l'extractibilité diffèrent en fonction du sol considéré. He et Singh (1993) constatent également de bonnes corrélations entre Cd- NH_4NO_3 et le pH lors de l'étude de trois sols pris séparément et de même, la relation est amoindrie si tous les sols sont considérés. Par conséquent, d'autres paramètres du sol modulent l'extractibilité de Cd. Ainsi, en milieu CaCl_2 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, Delschen et Werner (1989) montrent que 70 % de la variabilité des résultats des extractions sont expliqués par le pH et la teneur en Cd total du sol.

L'étude de la spéciation de Cd nous révèle que l'activité de Cd dans les extraits de sols pollués est très faible ($1.10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ au maximum) et ne permet pas la précipitation de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, CdCO_3 et $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$. D'une façon générale, la complexation de Cd^{2+} par Cl^- et NH_3 et la faible capacité d'extraction de NaNO_3 rendent peu probable la saturation des extraits de sol.

6.2. Le cuivre

Le cuivre est un élément peu mobile, fortement adsorbé sur la phase solide du sol et généralement très lié à la matière organique. Sa fraction échangeable est souvent faible et représente environ 1 à 5 % de la teneur totale (Gerritse et Van Driel, 1984 ; Loué, 1986 ; Saha et al., 1991 ; Zhu et Alva, 1993a ; Weissenhorn, 1994). Il est donc logique qu'il soit peu extrait par les solutions salines non tamponnées (< 3 % du cuivre total).

En moyenne, le cuivre est plus extrait par NH_4NO_3 et par CaCl_2 que par NaNO_3 , mais les pourcentages d'extraction diffèrent relativement peu. La mobilité et l'adsorption du cuivre étant plutôt liées à des processus d'échanges ioniques (Obukhov et Popova, 1992 ; Zhu et Alva, 1993b) et Cu^{2+} pouvant être complexé par NH_3 (Gupta et Aten, 1993), on peut penser que la présence de Ca^{2+} et de NH_4^+ facilite plus l'extraction de Cu que Na^+ . Cependant, Prudent (1993) a montré que la migration du cuivre dans le sol est également liée à la formation de composés

organo-métalliques. Par conséquent, la complexation totale de Cu par la matière organique dans NaNO_3 peut expliquer que les proportions de Cu extrait par NaNO_3 soit du même ordre de grandeur que celles obtenues avec CaCl_2 et NH_4NO_3 .

D'après nos résultats, l'extractibilité du cuivre varie peu en fonction du pH et le sens des faibles variations diffère en fonction des sols. D'une façon générale, l'extraction du cuivre est moins sensible aux modifications de pH que celle du cadmium et du zinc (Gerritse et Van Driel, 1984 ; Sanders et al., 1987) et les variations d'extractibilité peuvent se révéler très faibles (Temminghoff et al., 1994). Hogg et al. (1993) montrent que la désorption de Cu dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ passe par un minimum correspondant à un pH de 6,5 : lorsque le pH diminue ou augmente autour de cette valeur, l'extraction de Cu augmente également. Brümmer et al. (1986) remarquent ces mêmes tendances. En revanche, une expérience menée sur 3 sols amendés par des boues de station d'épuration révèle que l'influence du pH sur l'extractibilité de Cu par CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ ne serait sensible qu'à partir de pH compris entre 5 et 6 (Sanders et Adams, 1987). L'intensité des variations de concentration en Cu quand le pH devient supérieur à 5 serait due à la teneur et à la nature de la matière organique du sol (Brümmer et al., 1986 ; Sanders et Adams, 1987). En effet, lorsque le pH augmente, la hausse d'adsorption de Cu est accompagnée d'une augmentation de la complexation de Cu par la matière organique en solution, et, en fonction de l'intensité de chacune de ces réactions, la concentration totale en Cu dans la solution demeure constante ou augmente. En conclusion, pour comparer et commenter les résultats de chacun, il est important de considérer la gamme de pH sur laquelle les observations sont faites et la nature et la teneur en matière organique du sol.

Dans les extraits de sol, le cuivre est pour plus de 75 % complexé par la matière organique ou par NH_3 . Ces conditions ne sont pas favorables à la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 et $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ comme le montrent nos calculs.

6.3. Le plomb

Le plomb est un élément généralement peu mobile, associé à la matière organique, aux oxydes de fer et de manganèse et à la fraction résiduelle du sol (Mench, 1993 ; Sheppard et Thibault, 1992 ; Zhu et Alva, 1993a ; Xian, 1989 ; Weissenhorn, 1994). Il peut aussi être présent mais de façon moindre dans les fractions échangeable et carbonatée (Xian, 1989). Il est donc compréhensible que cet élément soit peu extrait par l'ensemble des réactifs (< 1,5 % de Pb total).

La méthode d'extraction par NH_4NO_3 permet de solubiliser des proportions de plomb légèrement plus élevées que celles de CaCl_2 et de NaNO_3 , mais les concentrations en solution sont nettement plus élevées dans les extraits de NH_4NO_3 que dans les autres. Pour expliquer une partie de ces résultats, il convient de souligner à nouveau que le rapport d'extraction utilisé avec CaCl_2 est de 1/10 alors que celui retenu pour les solutions de nitrates est de 1/2,5. On peut également penser que la force ionique élevée du réactif NH_4NO_3 ($I = 1$) et le plus faible pH des extraits favorise la mise en solution de Pb. En effet, il est courant que la solubilité des métaux en traces du sol augmente quand la force ionique du milieu augmente et que le pH diminue (Gerritse et al., 1983). L'adsorption de Pb sur le sol étant fonction de la teneur en calcium échangeable (McBride et al., 1981), on peut penser que la mise en

solution de Pb en milieu CaCl_2 est une réaction d'échange entre Ca et Pb. De même, l'extraction de Pb dans NaNO_3 est probablement liée à des réactions d'échange avec Na. En revanche, aucun effet complexant dû à la composition des réactifs n'a été mis en évidence.

L'effet du pH sur l'extractibilité de Pb par l'étude des sols ME 4 à ME 47 est surtout sensible en milieu NH_4NO_3 . Cependant, on distingue également en milieu NaNO_3 et CaCl_2 que l'augmentation du pH induit une baisse du pourcentage d'extraction.

D'après l'étude de l'état de saturation des extraits de sol, la précipitation de carbonate, d'hydroxyde, de sulfate et surtout de divers phosphates de plomb est fortement probable. Ce phénomène limite donc les concentrations en plomb dans les extraits de sol. La formation de précipités explique également en partie la diminution des concentrations en Pb lors de la filtration des extraits de sol ME 3 et ME 4 (Chapitre 2).

6.4. Le zinc

Le zinc est particulièrement présent dans les fractions résiduelle et échangeable du sol et on le trouve en plus faible proportion dans les fractions carbonatée et liée à la matière organique (Xian, 1989 ; Liang et al., 1991 ; Zhu et Alva, 1993a). Il forme des complexes stables, plus ou moins solubles, avec la matière organique (Loué, 1986). Il est aussi fortement adsorbé par les oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium qui comporteraient des sites d'adsorption spécifiques où l'ion métallique se fixerait par hydrolyse. La diffusion lente du zinc dans les minéraux limiterait également sa mobilité (Brümmer et al., 1986). L'affinité du zinc pour la phase solide du sol est similaire à celle de Cd (Alloway et al. 1988, Basta et Tabatabai, 1992b). Il est ainsi l'élément le plus extrait de tous après le cadmium.

La concentration en zinc dans les extraits de sol est plus élevée dans NH_4NO_3 que dans NaNO_3 et CaCl_2 . Ce résultat est expliqué en partie par les différences de force ionique, de pH et de composition des solutions. D'après nos calculs de spéciation, le zinc en milieux NaNO_3 et CaCl_2 est principalement sous forme ionique. En revanche, dans les extraits de NH_4NO_3 , il est totalement complexé par NH_3 . On peut supposer que cette complexation favorise également la mise en solution de Zn. Lorsque les concentrations sont exprimées en fonction du rapport d'extraction, on constate que les résultats obtenus avec NH_4NO_3 sont dans ce cas similaires à ceux de CaCl_2 et plus élevés que ceux de NaNO_3 . D'après les différents résultats énoncés et sachant que les échanges ioniques sont favorisés par la présence d'ions divalents, on présume que l'extraction de Zn par CaCl_2 et NaNO_3 est réalisée par des réactions d'échange entre Zn^{2+} et respectivement Ca^{2+} et Na^+ .

L'étude des résultats des séries de sol 2 et 3 montre que l'extractibilité de Zn est particulièrement sensible au pH. Cependant, les relations entre ces données diffèrent selon le sol considéré. Les mêmes observations sont effectuées par Sanders et Adams (1987) concernant l'extraction de Zn par CaCl_2 0,01 mol.l⁻¹. Une expérience menée sur 3 sols amendés par des boues de station d'épuration révèle que l'influence du pH sur l'extractibilité de Zn et par CaCl_2 0,01 mol.l⁻¹ ne serait sensible qu'à partir de pH compris entre 6 et 7 (Sanders et Adams, 1987). De même, Tiller et al. (1972) constatent que les concentrations en Zn dans $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,05 mol.l⁻¹ varient de façon inversement proportionnelle au pH lorsque celui-ci est inférieur à 7 ; dans le cas des sols basiques,

les teneurs en Zn échangeable sont inférieures à la limite de détection de la méthode de dosage. Tout comme dans le cas de Cu, l'intensité des variations de concentration quand le pH devient supérieur à 6 serait due à la teneur et à la nature de la matière organique du sol (Brümmer et al., 1986 ; Sanders et Adams, 1987). Le zinc est présent dans les extraits de sol principalement sous la forme Zn^{2+} quand le pH est inférieur à 6. Lorsque ce dernier augmente, la proportion de complexes avec la matière organique et la capacité d'adsorption de Zn augmentent également. Il en résulte que la concentration totale en Zn est susceptible de s'élever ou de demeurer constante.

Afin d'expliquer les variations d'extractibilité, la précipitation de composés métalliques est parfois envisagée. Cependant, d'après nos calculs, les extraits de sol ne semblent pas dans l'ensemble saturés vis à vis des $ZnCO_3$, $Zn(OH)_2$ et Zn_3PO_4 . La formation de ce dernier composé est néanmoins suggérée dans l'extrait de $NaNO_3$ du sol ME 47.

7. CONCLUSION

D'après l'évaluation de la concentration en Cd dans la solution du sol, nous avons montré que la composition quantitative des extraits de $NaNO_3$ est proche de celle de la solution du sol. Les teneurs dosées dans les extraits de $CaCl_2$ et NH_4NO_3 sont corrélées à celles de la solution du sol mais en différent. D'un point de vue qualitatif, la spéciation de Cd, Pb et Zn dans $NaNO_3$ semble également analogue à celle relevée dans la solution du sol. C'est aussi le cas de Pb et Zn dans $CaCl_2$ et de Pb dans NH_4NO_3 .

L'extractibilité des métaux en traces est particulièrement liée à l'état des éléments dans le sol et à son affinité pour celui-ci. En effet, le classement des éléments en fonction de leur extractibilité dans les différentes solutions est similaire à celui de leur mobilité relative dans les sols et inverse de celui du coefficient de distribution des métaux entre le sol et la solution du sol. L'ordre des pK de première hydrolyse est également identique. Il est ainsi supposé que la formation de composés hydroxylés favorise l'adsorption et limite donc la mobilité des métaux en traces d'autant plus que le pH est élevé (Brümmer, 1986 ; McBride, 1989). A partir des résultats de diverses études, un parallèle entre l'extractibilité des éléments et leur répartition dans les différents compartiments du sol est aussi souligné.

Les mécanismes de solubilisation des métaux en traces du sol sont également fonction de la composition des réactifs d'extraction. Ainsi, les plus fortes solubilités, observées en milieu NH_4NO_3 , semblent liées à l'effet complexant de NH_3 , à la force ionique du milieu imposée par la concentration du réactif (1 mol.l^{-1}) et à la légère acidification de ces extraits par rapport à ceux de $CaCl_2$ et $NaNO_3$. Ces hypothèses pourraient être vérifiées en étudiant l'extractibilité des métaux en traces par des solutions de $CaCl_2$, de $NaNO_3$ et NH_4NO_3 de même force ionique, en contrôlant le pH des extraits et en utilisant des rapports d'extraction identiques, ceci afin de distinguer l'effet de chacun des paramètres. La comparaison de la spéciation des métaux en traces en milieux $CaCl_2$ et $NaNO_3$ suggère que la mise en solution de Cd, Cu, Pb et Zn est issue en partie de réactions d'échange entre les métaux adsorbés sur le sol et les

ions en solutions (Ca^{2+} et Na^+). Ces réactions étant favorisées par la présence de cations divalents, la capacité d'extraction de CaCl_2 est plus forte que celle de NaNO_3 . La complexation de Cd par Cl^- et celle de Cu par la matière organique en solution sont également susceptibles d'augmenter la solubilité de ces éléments.

Le paramètre du sol influençant le plus l'extractibilité de Cd, Pb et Zn est le pH : lorsqu'il augmente, l'extractibilité diminue. En ce qui concerne Cu, la nature et la teneur en matière organique modulent la spéciation et donc l'effet du pH sur la mise en solution. L'effet du pH serait la conséquence de son influence sur l'hydrolyse des ions en solution (qui favorise l'adsorption des métaux en traces), sur la répartition des métaux en traces dans les différents compartiments du sol (la migration vers des fractions moins échangeables lorsque le pH augmente diminuant la solubilisation des éléments), sur la spéciation des éléments en solution (la complexation des ions limitant l'adsorption) et sur la précipitation de solides. Celle-ci est défavorisée par la complexation des ions en solution. D'après les calculs de spéciation, Cd, Cu et Zn sont majoritairement complexés par NH_3 dans NH_4NO_3 . Lorsque le pH des extraits de sol diminue, la proportion de ces complexes diminue également. Cependant, l'acidité du milieu et les faibles concentrations ioniques présentes ne permettent pas de précipitation. Dans les autres milieux, Cu est totalement complexé par la matière organique en solution et Cd et Zn sont pour plus de 50 % sous forme ionique. Dans ces conditions, aucune précipitation n'est constatée, sauf dans l'extrait de NaNO_3 de l'échantillon ME 47, où l'activité de Zn^{2+} semble limitée par la formation de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Dans le cas de Pb, la proportion d'ions complexés est faible et la précipitation de phosphates, de carbonates et d'hydroxydes de plomb dans les différentes solutions est probable. Elle permettrait d'expliquer en partie que les concentrations en plomb diminuent après filtration des extraits de sol.

CHAPITRE 5

EVALUATION EXPERIMENTALE DE LA BIODISPONIBILITE DES METAUX EN TRACES DU SOL

1. INTRODUCTION

L'étude de la spéciation de Cd, Cu, Zn et Pb dans divers extraits de sol a permis de mettre en évidence la probable saturation de ces extraits en $Pb(OH)_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ et $Pb_5(PO_4)_3OH$. La question est de savoir si ce phénomène est propice ou non à l'évaluation de la biodisponibilité de Pb. En d'autres termes, il convient de définir si le contrôle de l'activité de Pb^{2+} dans les extraits de sol est le reflet de réactions se déroulant dans la solution du sol, susceptibles d'immobiliser le plomb et de réduire son absorption par les végétaux. Afin de répondre à cette interrogation, la spéciation, évaluée à l'aide du modèle, et la précipitation des éléments en traces sont étudiées dans les extraits du sol enrichi artificiellement en plomb, fourni par l'unité d'Agronomie de l'INRA de Bordeaux (échantillons de référence Bx 1 à Bx 5 correspondant à la série 3, étudiée dans le chapitre 4).

Afin de définir les seuils de phytotoxicité de différents éléments, Gomez et al. (1982) ont cultivé des radis en vases de végétation sur un sol sableux enrichi en plomb par l'apport de $PbCl_2$. Dans ces conditions, il a été observé des concentrations croissantes en plomb dans différents tissus végétaux parallèlement à l'augmentation des doses en cet élément (tableau 1). Ainsi, la recherche de corrélations sol-plante est réalisable.

Les caractéristiques physico-chimiques du sol utilisé sont présentées dans le tableau 3 du chapitre 4.

Tableau 1. Concentrations en plomb dans les radis (en $mg.kg^{-1}$ de matière sèche) en fonction de la dose de plomb appliquée (d'après Gomez et al., 1982).

Référence	Dose de plomb appliquée ($mg.kg^{-1}$)	Feuilles	Racines
Bx 1	0	0	0
Bx 2	50	3	11
Bx 3	100	4	23
Bx 4	150	8	28
Bx 5	200	10	45

Etant donnée la petite quantité d'échantillon disponible, les extractions destinées à l'étude de la spéciation ont été réalisées uniquement en milieu $CaCl_2$. En effet, pour ce type d'extraction, la prise d'essai de sol nécessaire est plus faible que celle préconisée en milieux $NaNO_3$ et NH_4NO_3 . De plus, le plomb ayant été introduit sous forme de $PbCl_2$, l'extraction par $CaCl_2$ permet de s'affranchir du dosage des chlorures

dans les extraits de sol et donc d'économiser les échantillons. En revanche, les recherches de corrélations sol-plante sont entreprises avec les trois réactifs.

Les protocoles d'extraction suivis sont ceux décrits dans le tableau 31 du chapitre 2. L'activité de Pb^{2+} est calculée à partir des résultats du modèle de spéciation exposé dans ce même chapitre. Les données analytiques nécessaires à ces calculs sont fournies en annexe 5.

2. RESULTATS

2.1. Résultats des extractions

L'apport croissant de plomb au sol s'accompagne d'une hausse du pH ainsi que d'une augmentation de la concentration en Pb et du pourcentage de Pb extrait pour les sols Bx 1 à Bx 4. A partir du sol Bx 5, qui correspond à celui ayant reçu l'apport en plomb le plus important, l'extractibilité diminue (tableau 2).

Tableau 2. pH, concentrations totales et pourcentages d'extraction de Pb dans les extraits de sol.

	pH $CaCl_2$	$CaCl_2$		$NaNO_3$		NH_4NO_3	
		[Pb] $\mu g.kg^{-1}$	% Pb	[Pb] $\mu g.kg^{-1}$	% Pb	[Pb] $\mu g.kg^{-1}$	% Pb
Bx 1	4,46	5,0	0,04	15,5	0,11	37,5	0,27
Bx 2	4,74	142	0,20	194	0,27	413	0,58
Bx 3	5,10	356	0,27	499	0,38	788	0,61
Bx 4	5,35	584	0,35	738	0,44	975	0,58
Bx 5	5,97	321	0,13	480	0,19	688	0,28

2.2. Etat de saturation des extraits de sol

Les activités ioniques calculées à l'aide des résultats du modèle de spéciation sont indiquées dans le tableau 3. D'après ces résultats et leur représentation graphique (figures 1 à 7), nous voyons que l'apport croissant de plomb au sol induit une augmentation de l'activité de Pb^{2+} dans les extraits de $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ jusqu'à saturation, voire même sursaturation, du milieu en $Pb_3(PO_4)_2$, $Pb_5(PO_4)_3Cl$ et $Pb_5(PO_4)_3OH$.

Tableau 3. Activité des ions (sous la forme $-\log(M^{2+})$) dans les extraits de $CaCl_2$.

Référence	Pb^{2+}	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	Cl ⁻	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	OH ⁻
Bx 1	9,09	14,5	6,68	1,77	13,1	3,79	9,47
Bx 2	7,64	14,0	6,48	1,77	12,5	3,79	9,19
Bx 3	7,29	13,4	6,25	1,77	11,7	3,79	8,83
Bx 4	7,06	13,1	6,16	1,77	11,2	3,79	8,58
Bx 5	7,34	12,1	5,78	1,77	9,88	3,79	7,96

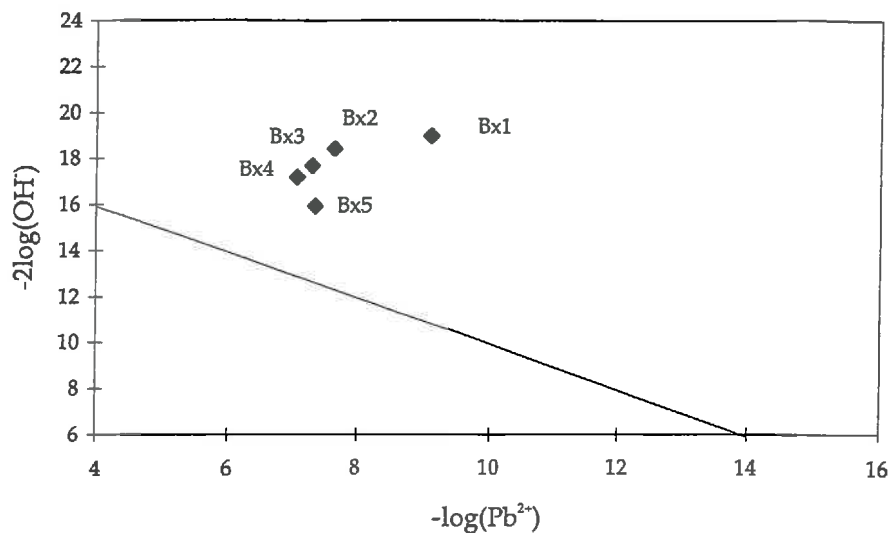


Figure 1. Précipitation de Pb(OH)_2 dans les extraits de sol.

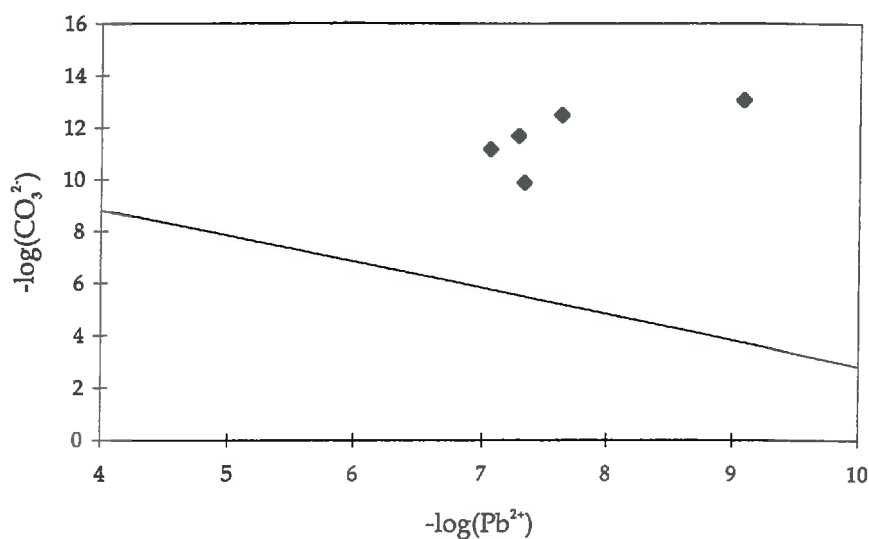


Figure 2. Précipitation de PbCO_3 dans les extraits de sol.

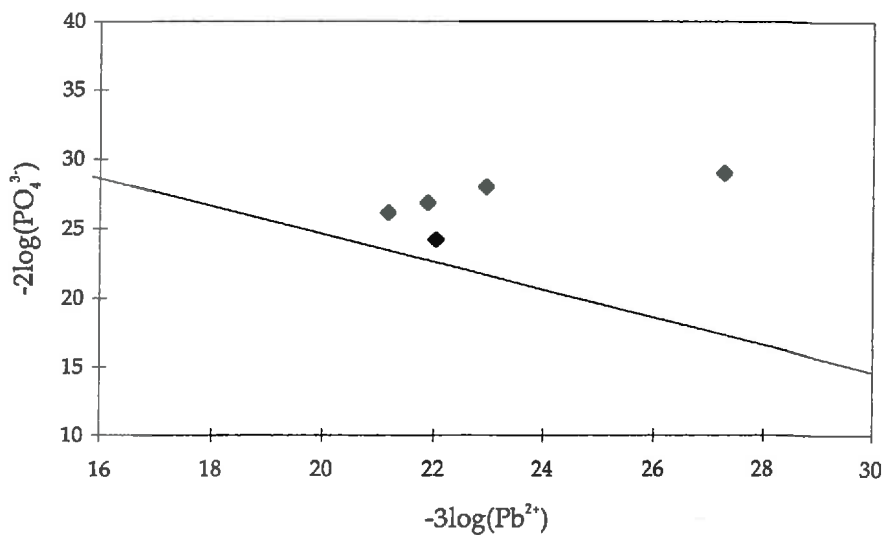


Figure 3. Précipitation de $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ dans les extraits de sol.

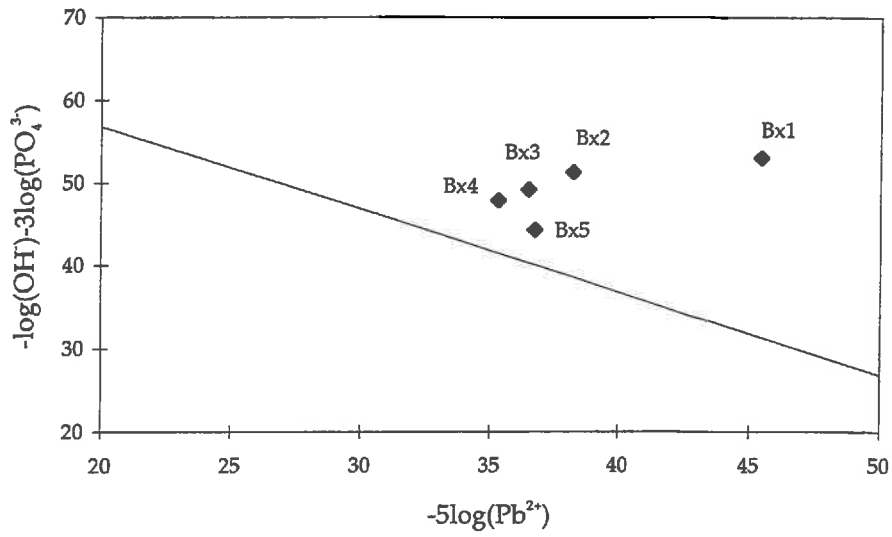


Figure 4. Précipitation de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ dans les extraits de sol.

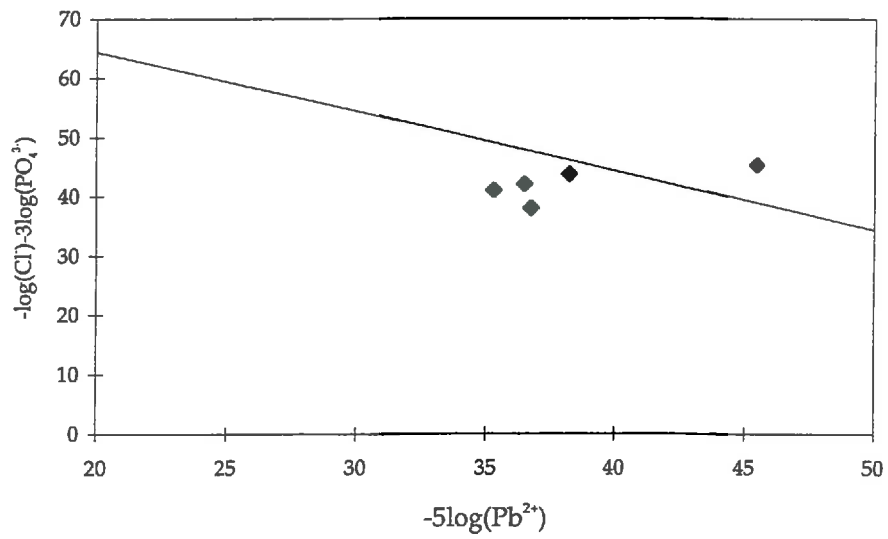


Figure 5. Précipitation de $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_5\text{Cl}$ dans les extraits de sol.

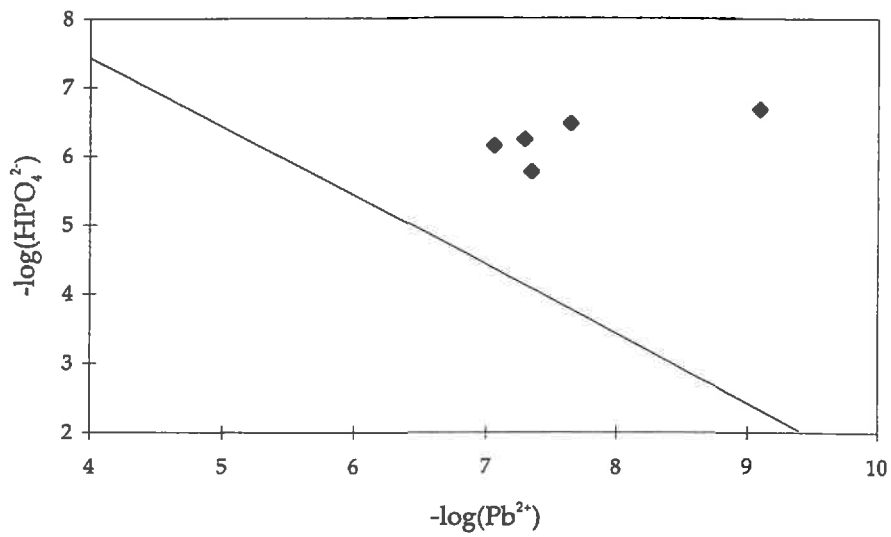


Figure 6. Précipitation de PbHPO_4 dans les extraits de sol.

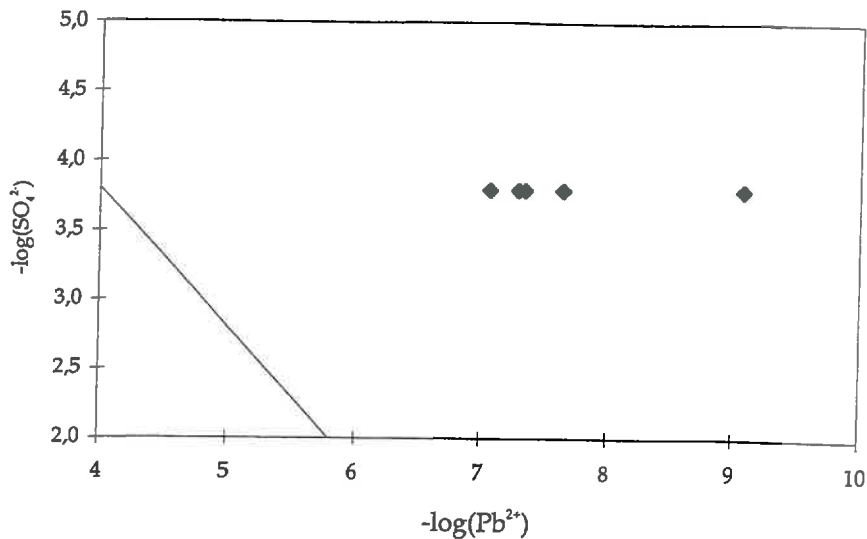


Figure 7. Précipitation de PbSO_4 dans les extraits de sol.

2.3. Relations sol-plante

Nous avons recherché des relations entre la concentration en Pb dans les extraits de sol et les teneurs dosées dans les feuilles et les racines de radis cultivés sur ces sols.

D'après les figures 8, 9 et 10, si l'on écarte le sol ayant reçu l'ajout maximal de plomb, les quantités de plomb extrait des différents échantillons de sol par les réactifs sont relativement corrélées à celles que renferment les différents organes des radis. Dans ces conditions, des relations linéaires ont été mises en évidence avec les concentrations totales et/ou les concentrations ioniques du plomb dans les extraits de sol (tableau 4). Les coefficients de détermination les plus élevés sont obtenus pour les relations entre la teneur dans les racines de radis et l'activité de Pb dans CaCl_2 ($r^2 = 0,999$) ainsi que les concentrations totales dans CaCl_2 et dans NaNO_3 (0,997 et 0,991 respectivement). Cependant, si l'on prend en compte le sol ayant reçu le plus fort apport de plomb (Bx 5), la corrélation est altérée.

Tableau 4. Relations entre la concentration en Pb dans les feuilles (f) et les racines (r) de radis (mg.kg^{-1}) et la concentration en Pb ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) ou en Pb^{2+} ($\mu\text{g.l}^{-1}$) dans les extraits de sol (Bx 1 à Bx 4, Bx 5 étant exclu).

Réactifs	Relations linéaires	r^2
CaCl_2	$[\text{Pb}]_f = 0,01 \times [\text{Pb}]_{\text{CaCl}_2} + 0,29$	0,948
	$[\text{Pb}]_r = 0,06 \times [\text{Pb}]_{\text{CaCl}_2} + 0,54$	0,997
	$[\text{Pb}^{2+}]_f = 0,22 \times [\text{Pb}^{2+}]_{\text{CaCl}_2} + 0,23$	0,963
	$[\text{Pb}^{2+}]_r = 1,11 \times [\text{Pb}^{2+}]_{\text{CaCl}_2} + 0,29$	0,999
NaNO_3	$[\text{Pb}]_f = 0,02 \times [\text{Pb}]_{\text{NaNO}_3} + 0,17$	0,925
	$[\text{Pb}]_r = 0,13 \times [\text{Pb}]_{\text{NaNO}_3} - 0,31$	0,991
NH_4NO_3	$[\text{Pb}]_f = 0,01 \times [\text{Pb}]_{\text{NH}_4\text{NO}_3} - 0,40$	0,887
	$[\text{Pb}]_r = 0,04 \times [\text{Pb}]_{\text{NH}_4\text{NO}_3} - 3,22$	0,951

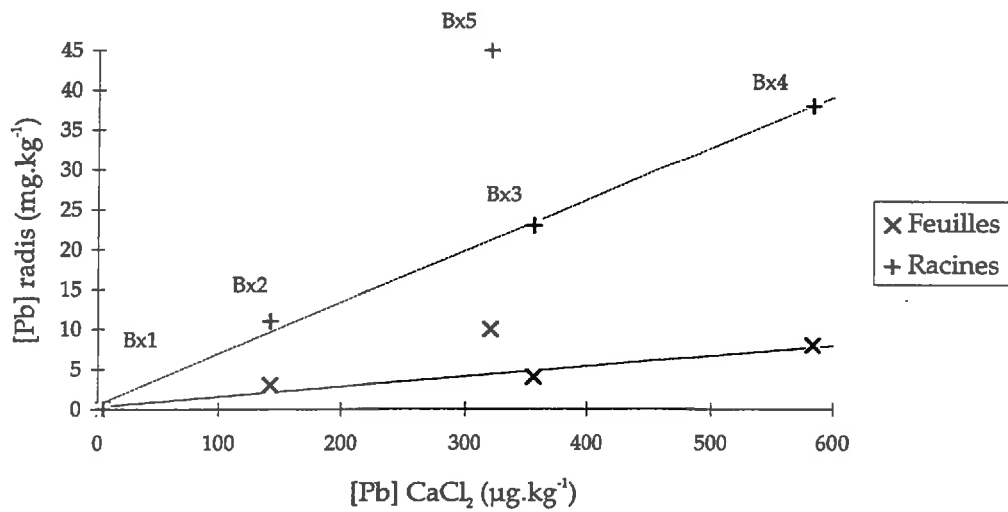


Figure 8. Relation entre les concentrations en plomb dans les radis et les extraits de CaCl_2 .

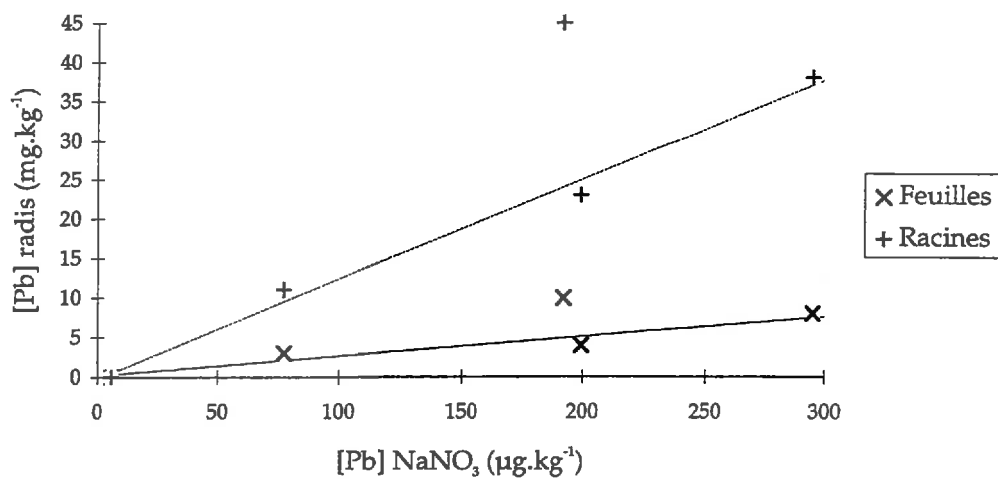


Figure 9. Relation entre les concentrations en plomb dans les radis et les extraits de NaNO_3 .

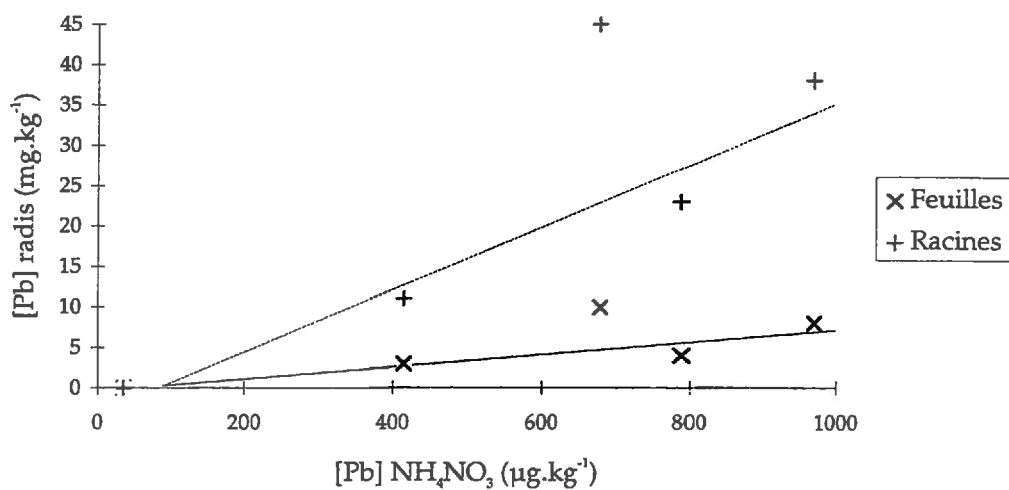


Figure 10 : Relation entre les concentrations en plomb dans les radis et les extraits de NH_4NO_3 .

3. DISCUSSION - CONCLUSION

L'apport croissant de plomb sous forme de $PbCl_2$ à un sol sableux des Landes entraîne une augmentation du pH, souvent constatée lors d'études similaires, mais dont on en ignore les causes (Gomez, communication personnelle). On peut cependant supposer que la biotoxicité du plomb induit des modifications de l'activité microbiologique ayant pour conséquence de changer le pH du sol.

La concentration en plomb dans les extraits de sol et les pourcentages d'extraction augmentent puis diminuent, en fonction de l'apport de plomb effectué. Ces observations sont expliquées par deux phénomènes. D'une part, il est souvent montré qu'une augmentation du pH du sol a pour conséquence la réduction de l'extractibilité, ce qui atténuerait l'influence de l'ajout de quantités croissantes de plomb. D'autre part, l'étude des phénomènes de précipitation dans les extraits de sol révèle que la concentration en plomb est limitée par la saturation des solutions en $Pb_5(PO_4)_3Cl$, $Pb_5(PO_4)_3OH$ et $Pb_3(PO_4)_2$. Cette saturation, montrée uniquement en milieu $CaCl_2$, est fortement soupçonnée dans $NaNO_3$ et NH_4NO_3 puisque les variations d'extractibilité sont identiques quel que soit le réactif d'extraction utilisé. Cette étude conforte également les résultats de l'étude de l'état de saturation des sols des séries 1 et 2 (chapitre 4).

Les modifications de pH et la précipitation de phosphates de plomb ne semblent pas perturber l'assimilation de Pb par les radis. En revanche, elles induisent une diminution importante de l'extractibilité de cet élément par $CaCl_2$ $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, $NaNO_3$ $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} . On en déduit que l'emploi de ces réactifs pour la détermination de la biodisponibilité de Pb comporte des limites physico-chimiques.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

D'après les nombreux résultats publiés, les méthodes d'extraction chimique employant les solutions salines non tamponnées semblent les plus adaptées à l'évaluation de la biodisponibilité de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn de sols pollués. Parmi les divers réactifs proposés, nous avons retenu CaCl_2 $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$, NaNO_3 $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ et NH_4NO_3 1 mol.l^{-1} . Leur utilisation pose des problèmes d'ordre analytique. D'une part, les teneurs en solution sont généralement faibles et proches des limites de détection des appareils de mesure. D'autre part, la composition de la matrice rend les analyses très complexes et engendre une usure rapide des fours employés en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique. Enfin, en partie à cause de ces problèmes, la reproductibilité des mesures est particulièrement médiocre. La mise au point méthodologique des techniques d'extraction et de dosage s'avère donc indispensable à leur emploi.

La durée de l'agitation des mélanges sol-solution n'a que peu ou pas d'effet sur l'extractibilité des métaux en traces. Au contraire, la méthode de séparation de phase appliquée influe nettement sur les teneurs en Cu et Pb dans les extraits de sol. La diminution des concentrations, observée après filtration, est expliquée par la rétention de précipités, de particules ou de colloïdes auxquels Cu et Pb sont fortement associés. D'un point de vue analytique, la filtration des extraits de sol a également pour avantage d'améliorer la répétabilité des résultats. En conséquence, la qualité d'une étude interlaboratoire sera conditionnée, entre autre, par la précision de la description du protocole d'extraction et la rigueur avec laquelle il sera suivi par les participants. D'autre part, dans l'objectif d'étudier la spéciation des espèces en solution, la filtration des extraits de sol est impérative.

L'extractibilité, généralement inférieure à 10 % de la concentration totale, est liée à l'affinité des métaux pour les différents compartiments du sol et à la facilité avec laquelle ils forment des hydroxydes. En effet, contrairement au cadmium et au zinc, le cuivre et le plomb sont peu présents dans les fractions soluble et échangeable du sol (fractions théoriquement solubilisées par les solutions salines non tamponnées) et sont facilement hydrolysables. De fait, ils sont plus énergiquement retenus par la phase solide du sol, moins mobiles et moins extraits.

Les plus fortes solubilités, observées en milieu NH_4NO_3 , sont liées à l'effet complexant de NH_3 , à la force ionique du milieu et à la légère acidification des extraits par rapport à ceux de CaCl_2 et NaNO_3 . Les différences d'extractibilité de Cd, Pb et Zn constatées entre CaCl_2 et NaNO_3 sont expliquées par les rapports d'extraction utilisés (1/10 et 1/2,5 respectivement) et la composition des réactifs. Les résultats suggèrent également que l'extraction des métaux en traces par CaCl_2 et NaNO_3 est issue de réaction d'échanges ioniques ainsi que pour Cd, Cu et Pb, de réaction de complexation par les chlorures ou la matière organique.

L'effet du pH sur l'extractibilité et l'activité de Cd, Cu, Pb et Zn est la conséquence indirecte de l'influence de ce facteur sur l'hydrolyse des ions en solution, la répartition des éléments dans les différents compartiments du sol, la spéciation des métaux dans les extraits de sol et la précipitation de composés métalliques. Afin d'expliquer les faibles extractibilités, observées surtout lorsque le pH est élevé, nous avons entrepris de caractériser l'état de saturation des extraits de sol. D'après nos calculs de spéciation, Cd, Cu et Zn sont principalement complexés par NH_3 dans NH_4NO_3 . Les faibles activités induites et l'acidité du milieu ne sont pas propices à la précipitation de carbonates, d'hydroxydes et de phosphates. Dans ces conditions, l'effet du pH est peut-être lié à son action sur l'équilibre entre NH_4^+ et NH_3 ou aux autres hypothèses énoncées plus haut. En milieux CaCl_2 et NaNO_3 , la forte complexation de Cd, Cu et Zn ne permet pas non plus la formation de précipités, sauf dans l'extrait de NaNO_3 du sol ME 47, qui semble saturé vis à vis de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$. Dans le cas du plomb, la baisse du pH d'un sol fortement contaminé par cet élément induit la saturation progressive ou la sursaturation des extraits vis à vis de $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ et PbHPO_4 . De même, dans les extraits de différents sols prélevés sur un site pollué, la précipitation de quelques composés du plomb est probable.

L'étude d'un sol sableux, amendé par différentes doses de PbCl_2 , confirme la précipitation du plomb. Ce phénomène empêche de corrélérer la concentration en plomb dans les extraits de sol à la teneur en cet élément que renferme des radis cultivés sur ce sol. En revanche, si l'on ne considère que les extraits non saturés, des corrélations significatives sont mises en évidence. Les meilleurs coefficients de détermination des régressions linéaires sont obtenus en reliant les résultats des extractions par CaCl_2 et NaNO_3 aux teneurs déterminées dans les racines des radis ($r^2 > 0,990$). Ainsi, l'emploi des réactifs en vue de la détermination de la biodisponibilité de Pb est limité par la probabilité de saturation des extraits de sol.

L'intérêt de l'utilisation de NaNO_3 0,1 mol.l⁻¹ pour évaluer la mobilité de Cd, Pb et Zn est dégagé de différents constats. D'une part, les conditions de pH originelles semblent les mieux respectées par ce réactif. D'autre part, à l'aide de calculs, nous avons montré que cette méthode d'extraction permet d'évaluer directement la concentration en Cd dans la solution du sol. Enfin, la spéciation de Cd, Pb et Zn dans les extraits de NaNO_3 semble représentative de leur spéciation naturelle. Quelques réserves sont émises concernant Cu. D'un point de vue analytique, les limites de détection des dosages sont plus faibles en milieu NaNO_3 qu'en milieu CaCl_2 et inférieures ou égales à celles déterminées en milieu NH_4NO_3 , sauf dans le cas de Pb ; la répétabilité des mesures est également généralement inférieure à 10 %. Pour déterminer si cette méthode d'extraction est aussi adaptée à l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces, il convient de prendre en compte l'influence des végétaux sur leur absorption. De nombreuses études ont été menées à ce sujet en Suisse et ont conduit à la normalisation d'un protocole d'extraction et d'une méthode d'interprétation des résultats. Néanmoins, d'après les travaux publiés, il semble que, dans certaines conditions, ces données ne sont pas adaptées aux diagnostic des risques de toxicité. L'élaboration d'un référentiel d'interprétation plus pertinent et la détermination des limites dans lesquelles il peut être utilisé serait donc une continuité intéressante de ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams J.F., Kissel D.E. (1989) Zinc, copper and nickel availabilities as determined by soil solution and DTPA extraction of a sludge-amended soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 20, 1 et 2, 139-158.
- Adriano D.C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment, ed Springer-Verlag, New York, 533 p.
- AFNOR (Association Française de Normalisation) (1994) Recueil de normes françaises, Qualité des sols, AFNOR, Paris, 250 p.
- Alloway B.J. (1995) Heavy metals in soils, ed B.J. Alloway, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 368 p.
- Alloway B.J., Thornton I., Smart G.A., Sherlock J.C., Quinn M.J. (1988) Metal availability. *Sci. Total Environ.* 75, 41-69.
- Alt D., Peters I. (1992) Die CaCl₂/DTPA-Methode zur Untersuchung gärtnerischer Erden auf Mengen- und Spurenelemente. *Agribiol. Res.* 45, 3, 215-224.
- Alva A.K., Graham J.H., Tucker D.P.H. (1993) Role of calcium in amelioration of copper phytotoxicity for Citrus. *Soil Sci.* 155, 3, 211-218.
- Andersson A. (1975) Relative efficiency of nine different soil extractants. *Swedish J. Agric. Res.* 5, 125-135.
- Ankomah A.B. (1992) Magnesium and pH effect on zinc sorption by goethite. *Soil Sci.* 154, 3, 206-213.
- Astruc M., Lecomte J., Mericam P. (1981) Evaluation of methods for speciation of heavy metals in water. *Environ. Technol. Lett.* 2, 1-8.
- Baker D.E., Senft J.P. (1995) Copper. In *Heavy metals in soils*, ed B.J. Alloway, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 179-205.
- Barrow N.J., Gerth J., Brümmer G.W. (1989) Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. II-Modelling the extent and rate of reaction. *J. Soil Sci.* 40, 437-450.
- Basta N.T., Tabatabai M.A. (1992a) Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. II. Effect of pH. *Soil Sci.* 153, 3, 195-204.
- Basta N.T., Tabatabai M.A. (1992b) Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils. III. Competitive adsorption. *Soil Sci.* 153, 4, 331-337.
- Beckett P.H.T. (1989) The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges and sludge-treated soils. *Adv. Soil Sci.* 9, 143-176.
- Belzile N., Lecomte P., Tessier A. (1989) Testing readsorption of trace elements during partial chemical extractions of bottom sediments. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1015-1020.

- Bermond A., Malenfant C. (1990) Estimation des cations métalliques liés à la matière organique à l'aide de réactifs chimiques : approche cinétique. *Science du Sol* 28, 1, 43-51.
- Berrow M.L., Burridge J.C. (1984) Persistence of metals in sewage sludge treated soils. In : *Processing and use of sewage sludge*, ed P. L'Hermite et H. Ott, Reidel Publi., Dordrecht, 418-422.
- Bingham F.T., Sposito G., Strong J.E. (1984) The effect of chloride on the availability of cadmium. *J. Environ. Qual.* 13, 1, 71-74.
- Bizri Y., Cromer M., Scharff J.P., Guillet B., Rouiller J. (1984) Constantes de stabilité des complexes organo-minéraux. Interactions des ions plombés avec les composés organiques hydrosolubles des eaux gravitaires de podzol. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 227-234.
- Boon D.Y., Soltanpour P.N. (1991) Estimating total Pb, Cd, and Zn in contaminated soils from NH_4HCO_3 -DTPA-extractable levels. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 22, 5 et 6, 369-378.
- Boekhold A.E., Temminghoff E.J.M., Van der Zee S.E.A.T.M. (1993) Influence of electrolyte composition and pH on cadmium sorption by an acid sandy soil. *J. Soil Sci.* 44, 1, 85-96.
- Boekhold A.E., Van der Zee S.E.A.T.M. (1992) A scaled sorption model validated at the column scale to predict cadmium contents in a spatially variable field soil. *Soil Sci.* 154, 2, 105-112.
- Bresnahan W.T., Grant C.T., Weber J.H. (1978) Stability constants for the complexation of copper (II) ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. *Anal. Chem.* 50, 12, 1675-1679.
- Brown P.H., Dunemann L., Schulz R., Marschner H. (1989) Influence of redox potential and plant species on the uptake of nickel and cadmium from soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 152, 85-91.
- Brümmer G.W., Gerth J., Herms U. (1986) Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 4, 382-398.
- Brümmer G., Tiller K.G., Herms U., Clayton P.M. (1983) Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils. *Geoderma* 31, 337-354.
- Byrne R.H., Kump R.L., Cantell K.J. (1988) The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater. *Mar. Chem.* 25, 163-181.
- Cambier P., Lamy I., Terce M., Bourgeois S., Bermond A. (1993) Mobilité des métaux lourds de sols pollués soumis à des contraintes physico-chimiques et à des apports destinés à leur réhabilitation. Rapport de contrat, subvention SRETIE 90232, Ministère de l'Environnement, INRA Centre de Versailles, 33 p.
- Candelaria L.M., Chang A.C., Amrhein C. (1995) Measuring cadmium ion activities in sludge-amended soils. *Soil Sci.* 159, 3, 162-175.
- Cavallaro N., McBride M.B. (1978) Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 550-556.

- Cheam V. (1973) Chelation study of copper (II) : fulvic acid system. *Can. J. Soil Sci.* 53, 377-382.
- Cheam V., Gamble D.S. (1974) Metal-fulvic acid chelation equilibrium in aqueous NaNO_3 solution. *Can. J. Soil Sci.* 54, 413-417.
- Chowdhury A.K., McLaren R.G., Swift R.S., Cameron K.C. (1992) The amount of zinc extracted from soils by different extractants. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 13 et 14, 1451-1459.
- Christensen T.H. (1984) Cadmium soil sorption at low concentrations. I - Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and Soil Pollut.* 21, 105-114.
- Christensen T.H. (1989) Cadmium soil sorption at low concentrations. VIII - Correlation with soil parameters. *Water, Air and Soil Pollution* 44, 71-82.
- Coïc Y., Coppenet M. (1989) Les oligo-éléments en agriculture et élevage. Incidences sur la nutrition humaine, ed. INRA, Paris, 114p.
- Cresser M., Killham K., Edwards T. (1993) *Soil chemistry and its applications*, ed. Cambridge University Press, Cambridge (GB), 192p.
- Davies B.E. (1995) Lead. In *Heavy metals in soils*, ed B.J. Alloway, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 206-223.
- Davis-Carter J.G., Shuman L.M. (1993) Influence of texture and pH of kaolinitic soils on zinc fractions and zinc uptake by peanuts. *Soil Sci.* 155, 6, 376-384.
- Delschen T., Werner W. (1989) Zur Aussagekraft der Schwermetallgrenzwerte in klärschlammgedüngten Böden. *Landwirtsch. Forschung* 42, 1, 40-49.
- Desaules A., Lischer P., Dahinden R., Bachmann H.J. (1992) Comparability of chemical analysis of heavy metals and fluorine in soils : results of an interlaboratory study. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 3 et 4, 363-377.
- De Villarroel J.R., Chang A.C., Amrhein C. (1993) Cd and Zn phytoavailability of a field-stabilized sludge-treated soil. *Soil Sci.* 155, 3, 197-205.
- Didier V., Gomez A., Mench M., Masson P., Lambrot C. (1992) Contrôle de la mobilité et de la biodisponibilité des métaux de sols contaminés : efficacité de différents composés du fer et d'autres composés minéraux. Convention de recherche 90-231 INRA/Ministère de l'Environnement, INRA Centre de Bordeaux, 44p.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1993) Bodenbeschaffenheit. Ammonium-nitratextraktion zur Bestimmung mobiler Spurenelemente in Mineralböden. Vornorm DIN V 19730. In : *Boden - Chemische Bodenuntersuchungsverfahren*, ed. DIN, Berlin, 4p.
- DIN (1995) Bodenbeschaffenheit. Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-nitratlösung. Vornorm DIN V 19730. In : *Boden - Chemische Bodenuntersuchungsverfahren*, ed. DIN, Berlin, 9p.
- Dudley L.M., McLean J.E., Furst T.H., Jurinak J.J. (1991) Sorption of cadmium and copper from an acid mine waste extract by two calcareous soils : column studies. *Soil Sci.* 151, 2, 121-135.

- Gardiner J. (1974) The chemistry of cadmium in natural water. I - A study of cadmium complex formation using the cadmium specific-ion electrode. *Water Res.* 8, 23-30.
- Gassama N., Parthasarathy N., Buffle J. (1995) Potentialities of supported liquid membrane for metal speciation studies under natural water conditions. In : *Résumés de la troisième conférence internationale sur la biogéochimie des éléments en traces*, Paris, 15-19 mai, 1p.
- Gatti M., Anguissola Scotti I., Silva S. (1991) Evaluation of soil extractants to estimate available micronutrients under wheat-field conditions. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22, 17 et 18, 1883-1893.
- Gerritse R.G., Van Driel W. (1984) The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils. *J. Environ. Qual.* 13, 2, 197-204.
- Gerritse R.G., Van Driel W., Smilde K.W., Van Luit B. (1983) Uptake of heavy metals by crops in relation to their concentration in the soil solution. *Plant and Soil* 75, 393-404.
- Glidewell S.M., Goodman B.A. (1995) Direct methods of metal speciation. In : *Chemical speciation in the environment*, eds A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 33-64.
- Gomez A., Juste C., Nicibar B., Lessart P., Heres A., Alexandre D. (1982) Définition des seuils de phytotoxicité de différents métaux susceptibles d'être rencontrés dans les boues de stations d'épuration pour des sols à très faible ou à très fort pouvoir de fixation vis-à-vis des cations. *Convention d'étude n° 79-81*, Ministère de l'Urbanisme et du Logement - INRA, 108p.
- Gomez A., Desenfants C., Juste C. (1987) Localisation des métaux lourds dans différentes fractions de deux sols enrichis de manière homogène avec des quantités connues de métal (Cd, Hg, Ni, Pb, Zn) introduit sous forme de sel ou de boue monométallique. *Convention d'étude n° 84-303*, Ministère de la Recherche - INRA, 21p.
- Greenway G.M. (1995) Hybrid methods of speciation. In : *Chemical speciation in the environment*, eds A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 65-85.
- Gupta S.K. (1984) Importance of soil solution composition in deciding the best suitable analytical criteria for guidelines on maximum tolerable metal load and in assessing bio-significance of metals in soil. *Schweiz Landw. Fo.* 23, 3, 209-225.
- Gupta S.K. (1987) Interrelationship between degree of metal binding capacity of sludge and metal concentration in plants. In : *Heavy Metals in the Environment 1*, Int. Conf., New Orleans, eds SE Lindberg, TC Hutchinson, 418-420.
- Gupta S.K. (1991) Assesment of ecotoxicological risk of accumulated metals in soils with the help of chemical methods standardized through biological tests. In : *Trace Metals in the Environment 1*, ed J.P. Vernet, Elsevier-Publisher, Amsterdam, 55-65.

- Gupta S.K. (1992) Mobilizable metal in anthropogenic contaminated soils and its ecological significance. In : Trace Metals in the Environment 2, ed J.P. Vernet, Elsevier-Publisher, Amsterdam, 299-310.
- Gupta S.K., Aten C. (1992) Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. Seminar on sequential extraction in sediments and soils (SESS), Sitges, Espagne, 36p.
- Gupta S.K., Aten C. (1993) Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 51, 25-46.
- Gupta S.K., Blatter A., Häni H. (1988) Concentration of ionic copper in soil solution. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 34, 45-50.
- Gupta S.K., Häni H., Santschi E., Stadelmann F.X. (1987) The effect of graded doses of nickel on the yield, the nickel content of lettuce and the soil respiration. Toxicol. Environ. Chem. 14, 1-10.
- Gupta S.K., Stadelmann F.X. (1984) Effect of sewage sludge on the biorelevant cadmium concentration. In : Processing and use of sewage sludge, Proceedings of the 3rd International Symposium, Brighton, eds P. L'Hermite, H. Ott, Commission of the European Communities, Brussels, 435-445.
- Hamilton M.A., Westermann D.T. (1991) Comparison of DTPA and resin extractable soil Zn to plant Zn uptake. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 22, 5 et 6, 517-528.
- Haq A.U., Miller N.H. (1972) Prediction of available soil Zn, Cu, and Mn using chemical extractants. Agron. J. 64, 779-782.
- He Q.B., Singh B.R. (1993) Effect of organic matter on the distribution, extractibility and uptake of cadmium in soils. J. Soil Sci. 44, 4, 641-650.
- Helmke P., Salam A.K., Li Y. (1995) Measurement and behavior of indigenous levels of the free, hydrated cations of Cu, Zn and Cd in the soil-water system. In : Résumés de la troisième conférence internationale sur la biogéochimie des éléments en traces, Paris, 15-19 mai, 2p.
- Hirner A.V. (1992) Trace element speciation in soils and sediments using sequential chemical extraction methods. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 46, 77-85.
- Hoening M., De Kersabiec A.M. (1989) Atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique, ed. Masson, Paris, 296 p.
- Hogg D., Mc Laren R.G., Swift R.S. (1993) Desorption of copper from some New Zealand soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 57, 2, 361-366.
- Holm P.E., Christensen T.H., Tjell J.C., McGrath S.P. (1995) Heavy metals in the environment. Speciation of cadmium and zinc with application to soil solutions. J. Environ. Qual. 24, 1, 183-190.
- Hooda P.S., Alloway B.J. (1993) Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. J. Soil Sci. 44, 1, 97-110.
- Houba V.J.G. (1995) Mobile trace elements. Discussion paper for ISO/TC 190/SC 3/1 N131, 5p.

- Houba V.J.G., Novozamsky I. (1993) State of the art and future developments of soil analysis for bioavailability purposes. Discussion paper for ISO/TC 190/SC 3/1 N76, 10p.
- Houba V.J.G., Novozamsky I., Lexmond T.M., Van der Lee J.J. (1990) Applicability of 0,01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrient status of soils and other diagnostic purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21, 19 et 20, 2281-2290.
- Hughes J.C., Noble A.D., (1991) Extraction of chromium, nickel and iron and the availability of chromium and nickel to plants from the eastern Transvaal as revealed by various single and sequential extraction techniques. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22, 17 et 18, 1753-1766.
- Jackson A.P., Alloway B.J. (1991) The bioavailability of cadmium to lettuce and cabbage in soils previously treated with sewage sludges. *Plant and Soil* 132, 179-186.
- Jopony M., Young S.D. (1994) The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *Europ. J. Soil Sci.* 45, 1, 59-70.
- Juste C. (1988) Appreciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol. *Science du Sol* 26, 2, 103-112.
- Juste C., Soldâ P. (1988) Influence de l'addition de différentes matières fertilisantes sur la biodisponibilité du cadmium, du manganèse, du nickel et du zinc contenus dans un sol sableux amendé par des boues de station d'épuration. *agronomie* 8, 10, 897-904.
- Juste C., Tauzin J. (1992) Comparaison de la biodisponibilité du cadmium contenu dans différentes matières fertilisantes. *C.R. Acad. Agric. Fr.* 3, 71-79.
- Kalbasi M., Peryea M., Lindsay W.L., Drake S.R. (1995) Measurement of divalent lead activity in lead arsenate contaminated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 5, 1274-1280.
- Kiekens (1995) Zinc. In *Heavy metals in soils*, ed B.J. Alloway, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 284-305.
- Krishnamurti G.S.R., Huang P.M., Van Rees K.C.J., Kozak L.M., Rostad H.P.W. (1995) A new soil test method for the determination of plant-available cadmium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 17 et 18, 2857-2867.
- Kuo S. (1990) Cadmium buffering capacity and accumulation in swiss chard in some sludge-amended soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 1, 86-91.
- Lakanen E., Erviö R. (1971) A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta. Agr. Fenn.* 123, 223-232.
- Lamy I., Cambier P., Bourgeois S. (1994) Pb and Cd complexation with soluble organic carbon and speciation in alkaline soil leachates. In : *Biogeochemistry of trace elements*, ed D.C. Adriano, Z.S. Chen, S.S. Yang, Northwood (GB), 1-15.
- Langford C.H., Cook R.L. (1995) Kinetic versus equilibrium studies for the speciation of metal complexes with ligands from soil and water. *Analyst* 120, 591-596.

- Laurent F., Castillon P. (1989) Diagnostic des situations à risque de carence en cuivre pour les céréales. In : Les oligo-éléments et le sol, ed P. Duc, Frontières, Paris, 97-107.
- Liang J., Karamanos R.E., Stewart J.W.B. (1991) Plant availability of Zn fractions in Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* 71, 4, 507-517.
- Lindsay W.L., Norvell W.A. (1969) Equilibrium relationships of Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , and H^+ with EDTA and DTPA in soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 33, 62-68.
- Lindsay W.L., Norvell W.A. (1978) Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42, 3, 421-428.
- Lindsay W.L., Cox F.R. (1985) Micronutrient soil testing for the tropics. *Fertilizer Research* 7, 169-200.
- Lins I.D.G., Cox F.R. (1988) Effect of soil pH and clay content on the zinc soil test interpretation for corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52, 6, 1681-1685.
- Loué A. (1986) Les oligo-éléments en agriculture. Collection Agri-Nathan International, ed. La Nouvelle Librairie, Paris, 339p.
- Lumsdon D.G., Evans L.J. (1995) Predicting chemical speciation and computer simulation. In : Chemical speciation in the environment, eds A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic and Professional, Glasgow (GB), 86-134.
- Ma Q. et Lindsay W.L. (1990) Divalent zinc activity in arid-zone soils obtained by chelation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 719-722.
- Ma Q. et Lindsay W.L. (1993) Measurements of free zinc activity in uncontaminated and contaminated soils using chelation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57, 963-967.
- MAFF (Ministry of Agriculture, Fisheries and Food) (1981) The analyses of agricultural materials. Reference Book 427, MAFF, London.
- Mahler R.J., Bingham F.T., Sposito G., Page A.L. (1980) Cadmium-enriched sewage sludge application to acid and calcareous soils : relation between treatment, cadmium in saturation extracts, and cadmium uptake. *J. Environ. Qual.* 9, 3, 359-364.
- Manning P.G., Ramamoorthy S. (1973) Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters. VII Mixed-ligand complexes of Cu(II) involving fulvic acid as primary ligand. *J. Inorg. Chem.* 35, 1577-1581.
- Mantoura R.F.C., Riley J.P. (1975) The use of gel filtration in the study of metal binding by humic acids and related compounds. *Anal. Chim. Acta* 78, 193-200.
- McBride M.B. (1989) Reaction controlling heavy metal solubility in soils. *Adv. Soil Sci.* 10, 1-56.
- McBride M.B., Tyler L.D., Hovde D.A. (1981) Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 45, 739-744.
- McGrath (1987) Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. In pollutant Transport and Fate in Ecosystems. British

Ecological Society Special Publication n°6, eds P.I. Coughtrey, J.H. Martin, M.H. Unsworth, Blackwell Scientific, Oxford (GB), 301-317.

- McLaren R.G., Swift R.S., Quin B.F. (1984) EDTA-extractable copper, zinc, and manganese in soils of the Canterbury Plains. *New Zealand J. Agric. Res.* 27, 207-217.
- Mehlich A. (1984) Mehlich 3 soil test extractant : a modification of Mehlich 2 extractant. *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.* 15, 12, 1409-1416.
- Mench M. (1993) Notions sur les éléments en traces pour une qualité des sols et des produits végétaux. *PURPAN* 166, 118-127.
- Mench M., Juste C., Soldâ P. (1992) Effets de l'utilisation de boues urbaines en essai de longue durée : accumulation des métaux par les végétaux supérieurs. *Bull. Soc. Bot. Fr.* 139, Actual. bot. 1, 141-156.
- Morel J.L., Guckert A. (1984) Evolution en plein champ de la solubilité dans le DTPA des métaux introduits par des épandages de boues urbaines. *agronomie* 4, 4, 377-386.
- Msaky J.J., Calvet R. (1990) Adsorption behavior of copper and zinc in soils : influence of pH on adsorption characteristics. *Soil Sci.* 150, 2, 513-522.
- Mulchi C.L., Adamu C.A., Bell P.F., Chaney R.L. (1992) Residual heavy metal concentrations in sludge amended coastal plain soils. II - Predicting metal concentrations in tobacco from soil test information. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 23, 9 et 10, 1053-1069.
- Naidu R., Bolan N.S., Kookana R.S., Tiller K.G. (1994) Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils. *Europ. J. Soil Sci.* 45, 4, 419-429.
- Nirel P.M.V., Morel F.M.M. (1990) Pitfalls of sequential extractions, *Wat. Res.* 24, 1055-1056.
- Norvell W.A. et Lindsay W.L. (1982) Estimation of the concentration of Fe^{3+} and $(Fe^{3+})(OH)$ ion product from equilibria of EDTA in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 710-715.
- Novozamsky I., Lexmond T.M., Houba V.J.G. (1993) A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern. J. Environ. Chem.* 51, 47-58.
- Nriagu J.O. (1974) Lead orthophosphates. IV - Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 887-898.
- Obukhov A.I., Popova A.A. (1992) Seasonal dynamics and spatial variability of the heavy metal content of soils and groundwater. *Eurasian Soil Sci.* 24, 9, 71-821.
- O'Connor G.A. (1988) Use and misuse of the DTPA soil test. *J. Environ. Qual.* 17, 4, 715-718.
- Ouddane B. (1990) Comportement des éléments majeurs et mineurs dans un milieu soumis à des gradients physico-chimiques marqués : cas de l'estuaire de la Seine. Thèse de chimie de l'Université des Sciences et Technologies de Lille Flandres Artois, 227p.

- Pickering W.F. (1995) General strategies for speciation. In : Chemical speciation in the environment, eds A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 9-32.
- Prudent P. (1993) Origine et spéciation des métaux en traces dans les déchets ménagers, leur évolution au cours du compostage et de la valorisation agricole. Thèse de Chimie de l'Environnement et Santé de l'Université de Provence Aix-Marseille I, 218p.
- Prüess A. (1992) Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden, ed. Verlag Ulrich E Grauer, Wendlingen, 145p.
- Rabinowitz M.B. (1993) Modifying soil lead bioavailability by phosphate addition. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 51, 438-444.
- Remy J.C., Martin-Lafèche A. (1974) L'analyse de terre : réalisation d'un programme d'interprétation automatique. Ann. Agron. 25, 4, 607-632.
- Reuter J.H., Perdue E.M. (1977) Importance of heavy metal-organic matter interactions in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 325-334.
- Rietz E., Söchtig H. (1981) Extraktionsverhalten und Bindung von Schwermetallen in Böden unterschiedlichen Belastungsgrades. Landw. Forsch. 38, 382-393.
- Ringbom A. (1967) Les complexes en chimie analytique, ed. Dunod, Paris, 369p.
- Ritchie G.S.P., Sposito G. (1995) Speciation in soils. In : Chemical speciation in the environment, eds A.M. Ure, C.M. Davidson, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 201-233.
- Robbe D. (1987) Interlaboratory comparison of sequential extraction procedures. In : Heavy metals in the environment 1, eds S.E. Lindberg, T.C. Hutchinson New Orleans, 360-362.
- Roca J., Pomares F. (1991) Prediction of available heavy metals by six chemical extractants in a sewage sludge-amended soil. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 22, 19 et 20, 2119-2136.
- Roger B. (1986) Comparaison de deux schémas d'extractions sélectives. Phénomènes de réadsorption en cours de minéralisation. Environ. Technol. Lett. 7, 539-546.
- Saha J.K., Mondal A.K., Hazra G.C., Mandal B. (1991) Depthwise distribution of copper fractions in some ultisols. Soil Sci. 151, 6, 452-458.
- Sanders J.R. (1983) The effect of pH on the total and free ionic concentrations of manganese, zinc and cobalt in soil solutions. J. Soil Sci. 34, 315-323.
- Sanders J.R., Adams T.McM. (1987) The effects of pH and soil type on concentrations of zinc, copper and nickel extracted by calcium chloride from sewage sludge-treated soils. Environ. Pollut. 43, 3, 219-22.
- Sanders J.R., McGraph S.P., Adams T.McM. (1987) Zinc, copper and nickel concentrations in soil extracts and crops grown on four soils treated with metal-loaded sewage sludges. Environ. Pollut. 44, 3, 193-210.

- Santillan-Medrano J., Jurinak J.J. (1975) The chemistry of lead and cadmium in soil : solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 39, 851-856.
- Sauerberck D.R., Stypereck P. (1984) Evaluation of chemical methods for assessing the Cd and Zn availability from different soils and sources. In : *Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils*, eds R. Leschber, R.D. Davis, P. L'Hermite, Elsevier Applied Science Publishers, New York, 49-67.
- Shaw S.C., Rorison J.H., Baker A.J.M. (1984) Solubility of heavy metals in lead mine spiol extracts. *Environ. Pollut.* 8, 23-33.
- Schneider A. (1989) Les méthodes d'analyses de terre par chelation des cations metalliques (EDTA - DTPA). In : *Les oligo-éléments et le sol*, ed. P Duc, Frontières, Paris, 39-58.
- Sheppard S.C., Gaudet C., Sheppard M.I., Cureton P.M., Wong M.P. (1992) The development of assesement and remediation guidelines for contaminated soils, a review of the science. *Can. J. Soil Sci.* 72, 359-394.
- Sheppard M.I., Thibault D.H. (1992) Desorption and extraction of selected heavy metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 2, 415-423.
- Shuman L.M. (1988) Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions. *Soil Sci.* 146, 3, 192-198.
- Sillanpää M. (1982) Micronutrients and the nutrient status of soils : a global study. *FAO soils Bulletin* 48, F.A.O., Rome, 419p.
- Sims J.T., Kline J.S. (1991) Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with co-composted sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 20, 2, 387-395.
- Singh B.R., Narwal R.P., Jeng A.S., Almås Å. (1995) Crop uptake and extractibility of cadmium in soils naturally high in metals at different pH levels. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 13 et 14, 2123-2142.
- Soltanpour R.H., Workman S. (1979) Modification of the NH_4HCO_3 -DTPA soil test to omit carbon black. *Commun Soil Sci Plant Anal* 10, 11, 1411-1420.
- Sparks D.L. (1984) Ion activities : an historical and theoretical overview. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 514-518.
- Sposito G. (1981) Trace metals in contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* 4, 15, 396-403.
- Sposito G, Bingham F.T., Yadav S.S., Inouye C.A. (1982) Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage-sludge. II - Development of chemical models. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 51-56.
- Street J.J., Lindsay W.L., Sabey B.R. (1977) Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 6, 1, 72-77.
- Symeonides C., McRae S.G. (1977) The assessment of plant-available cadmium in soils. *J. Environ. Qual.* 6, 2, 120-123.

- Takamatsu T., Yoshida T (1978) Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion selective electrodes. *Soil Sci.* 125, 6, 377-386.
- Temminghoff E.J.M., Van der Zee S.E.A.T.M., Keiser M.G. (1994) The influence of pH on the desorption and speciation of copper in a sandy soil. *Soil Sci.* 158, 6, 398-408.
- Tessier A., Campbell P.G.C. (1991) Comment on "Pitfalls of sequential extractions" by Nirel P.M.V., Morel F.M.M. *Wat. Res.* 24, 1055-1056 (1990), *Wat. Res.* 25, 115-117.
- Tiller K.G., Gerth J., Brümmer G. (1984) The sorption of Cd, Zn, and Ni by soil clay fractions : procedures for partition of bound forms and their interpretation. *Geoderma* 34, 1-16.
- Tiller K.G., Honeysett J.L., de Vries M.P.C. (1972) Soil zinc and its uptake by plants. *Aust. J. Soil Res.* 10, 165-182.
- Tills A.R., Alloway B.J. (1983) The use of liquid chromatography in the study of cadmium speciation in soil solutions from polluted soils. *J. Soil Sci.* 34, 769-781.
- Tucker M.R., Hight P.T. (1990) A comparison of the results from three soil testing laboratories using the Mehlich-3 extractant on southeastern coastal plain soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21, 17 et 18, 2197-2208.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochem. Cosmochem. Acta* 45, 855-881.
- Tyler L.D., McBride M. (1982) Mobility and extractibility of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. *Soil Sci.* 134, 3, 198-205.
- Tyler G., Balsberg-Plsson A.-M., Bengtsson G., Baath E., Tranvik L. (1989) Heavy metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. *Water Air Soil Pollut.* 47, 189-215.
- UNICHIM (Ente Nazionale Italiano di Unificazione) (1991) Method n° 682 et 683. In : Italian association for standardization in the chemical industry, UNICHIM, Milan.
- Ure (1995) Methods of analysis for heavy metals in soils. In *Heavy metals in soils*, ed B.J. Alloway, 2nd ed, Blackie Academic and Professional, Glasgow, 58-102.
- VSBo (Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden) (1986) Swiss Ordinance on Pollutants in Soils Nr 814.12, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale, Bern, 1-4.
- Weissenhorn I. (1994) Les mycorhizes à arbuscules dans des sols pollués par des métaux lourds. Thèse de l'Université de Nancy I, 166 p.
- Whalley C., Grant A. (1993) Phase selectivity of the B.C.R. sequential extraction procedure. In : *Heavy metals in the environment 1*, eds R.J. Allan, J.O. Niagru, Toronto, 289-299.

- Winistörfer D. (1995) Speciation of heavy metals in extracted soil solutions by a cation exchange batch equilibrium method. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, 7 et 8, 1073-1093.
- Workman S.M. et Lindsay W.L. (1990) Estimating divalent cadmium activities measured in arid-zone soils using competitive chelation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 987-993.
- Wu Q.T. (1989) Biodisponibilité du cadmium dans des systèmes sol-plante. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 86p.
- Xian X. (1989) Effect of chemical forms of cadmium, zinc and lead in polluted soils on their uptake by cabbage plants. *Plant and Soil* 113, 257-264.
- Xiao-Quan S., Bin C. (1993) Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid. *Anal. Chem.* 65, 802-807.
- Zhu B., Alva A.K. (1993a) Distribution of trace metals in some sandy soils under Citrus production. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57, 2, 350-355.
- Zhu B., Alva A.K. (1993b) Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength. *Soil Sci.* 155, 1, 61-66.

ANNEXES

ANNEXE 1 : EFFETS DE LA METHODE DE FILTRATION SUR L'EXTRACTION

Tableau 1. Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cd, Cr, Cu et Zn extraits du sol 2114.

Elément	Filtration	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Cd	Aucune	70,4 ± 2,7 (3,2)	17,5 ± 2,1 (9,5)	63,9 ± 20,1 (25)
	n°589	78,2 ± 3,1 (3,2)	17,5 ± 2,8 (13)	55,8 ± 8,2 (12)
	0,45 μm	69,6 ± 3,6 (4,1)	12,8 ± 1,6 (10)	58,0 ± 4,5 (6,2)
	0,22 μm	77,8 ± 3,1 (3,2)	17,8 ± 2,5 (12)	58,3 ± 2,7 (3,7)
Cr	Aucune	8,7 ± 3,7 (34,1)	21 ± 2,7 (11)	2,5 ± 1,1 (35)
	n°589	5,3 ± 3,4 (50,6)	1,7 ± 0,5 (25)	0,9 ± 0,4 (33)
	0,45 μm	1,1 ± 0,4 (24,3)	8,1 ± 4,1 (41)	1,3 ± 0,9 (52)
	0,22 μm	10,3 ± 9,2 (72,4)	1,7 ± 1,1 (53)	1,2 ± 1,0 (65,6)
Cu	Aucune	131 ± 19 (12)	132 ± 35 (22)	77 ± 3 (3,1)
	n°589	81 ± 5 (5,2)	56 ± 5 (7,0)	53 ± 5 (7,4)
	0,45 μm	69 ± 7 (7,9)	44 ± 2 (3,4)	48 ± 3 (5,0)
	0,22 μm	91 ± 13 (11)	52 ± 2 (2,9)	44 ± 4 (6,5)
Zn	Aucune	1200 ± 120 (8,1)	438 ± 51 (9,3)	1650 ± 35 (1,7)
	n°589	1020 ± 30 (2,1)	303 ± 7 (1,9)	1620 ± 40 (2,1)
	0,45 μm	1220 ± 370 (25)*	512 ± 86 (14)*	1520 ± 30 (1,5)
	0,22 μm	990 ± 45 (3,8)	317 ± 27 (6,9)	1560 ± 40 (2,1)

* : pollution en zinc

Tableau 2. Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cr et Cu extraits du sol 6801 (n.d. : non déterminé).

Elément	Filtration	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Cr	Aucune	8 ± 3 (29)	n.d.	n.d.
	n°589	7 ± 2 (26)	n.d.	n.d.
	0,45 μm	5 ± 1 (20)	n.d.	n.d.
	0,22 μm	3 ± 1 (31)	n.d.	n.d.
Cu	Aucune	257 ± 40 (13)	n.d.	n.d.
	n°589	153 ± 11 (5,9)	n.d.	n.d.
	0,45 μm	149 ± 10 (5,6)	n.d.	n.d.
	0,22 μm	161 ± 9 (4,5)	n.d.	n.d.

Tableau 3. Concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de Cu extrait du sol 8412 et de Pb extrait du sol ME 3 (n.d. : non déterminé).

Elément	Filtration	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
Cu	Aucune	1460 ± 370 (21)	n.d.	n.d.
	n°589	545 ± 37 (5,5)	n.d.	n.d.
	0,45 μm	523 ± 73 (11)	n.d.	n.d.
	0,22 μm	569 ± 65 (9,1)	n.d.	n.d.
Pb	Aucune	508 ± 149 (24)	652 ± 216 (27)	643 ± 122 (15)
	n°589	129 ± 40 (25)	70 ± 12 (13)	190 ± 15 (6,3)
	0,45 μm	48 ± 1 (2,1)	22 ± 4 (14)	176 ± 13 (5,8)
	0,22 μm	46 ± 4 (7,2)	19 ± 3 (12)	186 ± 10 (4,1)

ANNEXE 2 : RESULTATS DETAILLES DES EXTRACTIONS DES METAUX EN TRACES DES SOLS

Tableau 1. Extraction de Cd, Cu, Pb et Zn ($\mu\text{g.l}^{-1}$).

	Cu			Zn		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	5	12	9	96	112	337
9966	6	17	20	7	10	49
9969	4	17	24	66	58	160
9970	4	13	20	4	6	37
9973	5	17	18	86	89	315
ME 1	7	27	42	37	49	171
ME 2	8	29	42	38	59	300
ME 3	10	42	69	204	228	1045
ME 4	57	119	292	39800	65300	214800
ME 41	51	106	171	29500	41700	161000
ME 42	48	108	151	25300	36200	138000
ME 43	44	110	144	22100	30500	123000
ME 44	42	111	136	18500	23700	104000
ME 45	43	116	143	14900	19100	83800
ME 46	40	120	139	8420	9780	48300
ME 47	41	135	163	5120	5460	31100
Bx 1	22	110	120	735	1445	3210
Bx 2	17	84	89	450	822	1730
Bx 3	15	81	84	264	485	759
Bx 4	11	53	67	135	253	426
Bx 5	8	42	57	38	71	87

	Cd			Pb		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	7,4	3,8	17,2	< 1,0	< 5,0	4,6
9966	2,4	1,2	16,4	< 1,0	< 5,0	6,0
9969	6,3	2,0	15,5	< 1,0	< 5,0	5,0
9970	1,0	0,4	8,4	< 1,0	< 5,0	2,0
9973	11,6	4,6	31,5	< 1,0	< 5,0	13,5
ME 1	5,6	2,9	33,3	< 1,0	< 5,0	14,0
ME 2	7,6	4,8	53,2	2,6	11,2	62,4
ME 3	20,1	9,0	88,6	3,8	15,3	88,0
ME 4	1240	1270	5040	1780	2600	56300
ME 41	1020	833	4000	923	1300	24400
ME 42	930	743	3710	782	1170	20900
ME 43	855	655	3550	690	946	17900
ME 44	750	561	2940	541	770	15500
ME 45	680	482	2780	431	578	12200
ME 46	495	315	2040	250	390	7830
ME 47	400	225	1660	172	308	5030
Bx 1	5,2	4,8	14,1	0,5	6,2	15,0
Bx 2	4,0	3,4	9,1	15,2	77,5	165
Bx 3	2,0	2,2	4,8	35,6	200	315
Bx 4	0,9	1,1	2,9	58,4	295	390
Bx 5	< 0,1	0,3	1,1	32,1	192	275

Tableau 2. Extraction de Cu, Zn, Cd et Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$).

	Cu			Zn		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	45	30	21	960	280	843
9966	60	41	50	65	24	123
9969	40	41	60	655	144	399
9970	40	31	49	35	15	91
9973	50	43	45	860	221	786
ME 1	65	66	105	370	121	426
ME 2	80	73	105	375	146	750
ME 3	100	105	171	2035	569	2614
ME 4	570	298	730	398000	163000	537000
ME 41	512	265	428	295000	104000	402500
ME 42	479	270	378	253000	90500	345000
ME 43	442	275	360	221000	76300	307500
ME 44	420	278	340	185000	59300	260000
ME 45	425	290	358	149000	47800	209500
ME 46	404	300	348	84200	24500	120800
ME 47	409	338	408	51200	13700	77800
Bx 1	220	275	300	7350	3610	8040
Bx 2	170	209	222	4500	2060	4330
Bx 3	150	202	210	2640	1210	1900
Bx 4	110	131	169	1350	632	1070
Bx 5	80	105	143	380	179	219

	Cd			Pb		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	74	9,4	43	< 10	< 12	12
9966	24	3,1	41	< 10	< 12	15
9969	63	5,0	40	< 10	< 12	12
9970	10	1,1	21	< 10	< 12	4,9
9973	116	12	79	< 10	< 12	34
ME 1	56	7,2	83	< 10	< 12	35
ME 2	76	12	133	26	28	156
ME 3	201	22	222	38	38	220
ME 4	12400	3180	12600	17800	6500	140700
ME 41	10200	2080	10000	9230	3240	61000
ME 42	9300	1860	9280	7820	2930	52300
ME 43	8550	1640	8880	6900	2370	44800
ME 44	7500	1400	7350	5410	1930	38800
ME 45	6800	1210	6950	4310	1450	30500
ME 46	4950	788	5100	2500	975	19600
ME 47	4000	563	4150	1720	770	12600
Bx 1	52	12	35	< 10	16	38
Bx 2	40	8,4	23	142	194	413
Bx 3	20	5,4	12	356	499	788
Bx 4	10	2,8	7,3	584	738	975
Bx 5	< 10	0,6	2,7	321	480	688

Tableau 3. Extraction de Cu, Zn, Cd et Pb (% de la teneur totale dans le sol).

	Cu			Zn		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	0,32	0,19	0,15	0,65	0,19	0,57
9966	0,32	0,22	0,26	0,03	0,01	0,05
9969	0,26	0,28	0,39	0,26	0,06	0,16
9970	0,26	0,21	0,33	0,02	0,01	0,04
9973	0,25	0,21	0,23	0,23	0,06	0,21
ME 1	0,31	0,30	0,47	0,09	0,03	0,10
ME 2	0,21	0,19	0,28	0,04	0,01	0,07
ME 3	0,22	0,23	0,38	0,13	0,04	0,17
ME 4	0,33	0,17	0,42	11,9	4,90	16,1
ME 41	0,30	0,15	0,25	8,85	3,13	12,1
ME 42	0,28	0,16	0,22	7,60	2,72	10,4
ME 43	0,26	0,16	0,21	6,63	2,29	9,23
ME 44	0,24	0,16	0,20	5,55	1,78	7,81
ME 45	0,25	0,17	0,21	4,48	1,43	6,29
ME 46	0,23	0,17	0,20	2,53	0,73	3,63
ME 47	0,24	0,20	0,24	1,54	0,41	2,33
Bx 1	1,93	2,41	2,63	17,5	8,60	19,1
Bx 2	1,50	1,85	1,97	9,38	4,28	9,01
Bx 3	1,49	2,00	2,07	6,44	2,96	4,63
Bx 4	1,51	1,80	2,31	4,82	2,26	3,80
Bx 5	1,36	1,78	2,42	1,52	0,71	0,87

	Cd			Pb		
	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	4,02	0,51	2,34	< 0,01	< 0,01	0,01
9966	0,66	0,08	1,12	< 0,01	< 0,01	0,01
9969	1,75	0,14	1,08	< 0,01	0,01	0,01
9970	0,29	0,03	0,60	< 0,01	< 0,01	< 0,01
9973	1,95	0,19	1,33	< 0,01	< 0,01	0,01
ME 1	1,08	0,14	1,60	< 0,01	< 0,01	0,01
ME 2	0,51	0,08	0,89	< 0,01	< 0,01	0,01
ME 3	1,14	0,13	1,26	< 0,01	< 0,01	0,02
ME 4	39,4	10,1	39,9	0,44	0,16	3,52
ME 41	32,3	6,59	31,6	0,23	0,08	1,53
ME 42	29,4	5,88	29,4	0,20	0,07	1,31
ME 43	27,1	5,18	28,1	0,17	0,06	1,12
ME 44	23,7	4,44	23,3	0,14	0,05	0,97
ME 45	21,5	3,81	22,0	0,11	0,04	0,76
ME 46	15,7	2,49	16,1	0,06	0,02	0,49
ME 47	12,7	1,78	13,1	0,04	0,02	0,31
Bx 1	22,6	5,22	15,3	0,04	0,11	0,27
Bx 2	17,4	3,64	9,89	0,20	0,27	0,58
Bx 3	9,52	2,56	5,65	0,27	0,38	0,60
Bx 4	5,63	1,72	4,53	0,35	0,44	0,58
Bx 5	< 0,01	0,45	1,91	0,13	0,19	0,28

Tableau 4. pH des extraits de sol (n.d. : non déterminé).

	Eau	CaCl ₂	NaNO ₃	NH ₄ NO ₃
9965	6,4	6,4	6,6	6,4
9966	8,1	7,3	7,5	7,0
9969	7,4	7,0	7,2	6,9
9970	8,2	7,4	7,6	7,2
9973	7,4	6,9	7,1	6,7
ME 1	7,7	7,4	7,7	7,2
ME 2	7,9	7,7	7,8	7,1
ME 3	7,8	7,4	7,5	7,1
ME 4	5,7	5,3	6,1	5,2
ME 41	6,2	5,7	5,9	5,4
ME 42	6,3	5,9	6,0	5,5
ME 43	6,4	6,0	6,1	5,6
ME 44	6,5	6,1	6,2	5,7
ME 45	6,6	6,2	6,3	5,9
ME 46	6,8	6,4	6,6	6,1
ME 47	7,0	6,7	6,8	6,3
Bx 1	n.d.	4,5	n.d.	n.d.
Bx 2	n.d.	4,7	n.d.	n.d.
Bx 3	n.d.	5,1	n.d.	n.d.
Bx 4	n.d.	5,4	n.d.	n.d.
Bx 5	n.d.	6,0	n.d.	n.d.

ANNEXE 3 : COMPOSITION DES EXTRAITS DE SOL DE LA REGION NORD - PAS DE CALAIS

Tableau 1. Composition des extraits obtenus avec CaCl₂.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
Ca	400	400	400	400	400	412	413	397
Na	1,07	1,35	0,47	1,09	1,04	0,90	0,90	0,70
K	10,8	4,10	8,20	14,4	10,5	12,8	16,7	16,6
Mg	4,4	4,2	1,3	4,9	3,4	4,3	5,5	4,2
Mn	0,16	< 0,01	0,02	< 0,01	0,02	0,06	0,03	0,07
NH ₄	0,99	0,89	0,89	0,88	1,00	0,28	0,36	0,29
Cl	710	710	710	710	710	710	710	710
S	0,43	0,44	0,34	0,68	0,93	0,90	1,30	0,90
P ₂ O ₅	0,25	0,20	1,56	0,65	0,95	1,12	0,37	0,74
C organique	4,6	5,2	3,8	4,9	5,2	10,1	9,1	6,7
C inorganique	3,3	3,5	1,9	4,0	1,6	3,6	3,9	2,2

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
Ca	361	363	368	380	374	381	390	396
Na	2,10	2,98	2,82	2,58	2,53	2,53	2,74	2,46
K	19,5	19,8	19,4	19,3	19,5	19,0	18,8	18,4
Mg	8,70	9,77	9,71	9,62	9,50	8,61	9,00	8,95
Mn	0,91	4,38	3,54	3,06	2,61	2,18	1,38	1,08
NH ₄	0,42	3,66	4,71	4,55	4,07	5,26	7,09	7,59
Cl	710	710	710	710	710	710	710	710
S	3,8	9,9	11,4	11,6	12,7	13,4	10,1	9,4
P ₂ O ₅	0,08	0,03	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03
C organique	14,8	9,5	9,4	10,0	9,6	10,2	9,6	10,4
C inorganique	0,60	0,34	0,35	0,39	0,48	0,53	0,84	1,14

Tableau 2. Composition des extraits obtenus avec NaNO₃.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
Ca	228	404	193	303	277	253	351	244
Na	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30
K	27,2	7,9	23,7	32,4	24,7	33,1	40,6	43,2
Mg	9,7	8,6	2,6	9,6	6,9	7,9	9,7	7,8
Mn	0,22	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,06	0,03	0,07
NH ₄	0,75	0,41	0,82	0,74	0,99	0,80	0,96	0,83
Cl	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
S	1,71	1,57	1,47	2,76	3,68	2,80	4,10	2,60
P ₂ O ₅	0,68	0,65	6,72	1,76	3,45	4,72	2,12	4,12
C organique	20,9	17,2	19,7	17,4	23,3	35,1	30,4	29,5
C inorganique	14,3	7,9	5,5	9,5	5,6	9,0	7,7	4,7

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
Ca	159	172	191	195	200	219	242	253
Na	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30
K	53,8	51,2	50,6	49,6	49,2	49,1	48,6	47,8
Mg	21,1	23,1	22,6	22,1	21,3	21,6	20,9	20,0
Mn	1,84	7,89	5,71	4,77	3,86	3,25	1,88	1,33
NH ₄	1,36	19,7	18,0	17,3	17,4	17,3	17,2	16,2
Cl	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
S	13,3	18,0	18,1	17,9	16,7	17,6	18,3	19,3
P ₂ O ₅	0,52	1,43	1,80	1,80	1,80	1,47	1,95	2,05
C organique	47,8	40,4	39,6	43,7	41,1	43,5	43,5	48,4
C inorganique	0,60	0,56	1,43	1,44	1,52	1,97	2,59	3,24

Tableau 3. Composition des extraits obtenus avec NH_4NO_3 .

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
Ca	mg/l	696	1434	581	1184	868	917	1335
Na	mg/l	3,95	5,34	1,69	4,39	4,03	4,20	4,10
K	mg/l	84,8	53,5	62,8	118	85,5	101	128
Mg	mg/l	22,6	27,3	5,70	29,8	18,3	22,4	31,6
Mn	mg/l	0,79	0,04	0,08	0,04	0,21	0,38	0,44
NH_4	g/l	18	18	18	18	18	18	18
Cl	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
S	mg/l	2,0	1,9	2,3	4,4	4,2	4,5	5,2
P_2O_5	mg/l	0,67	1,04	9,49	3,30	2,60	7,20	2,50
C organique	mg/l	31,4	27,5	30,3	32,8	28,6	49,2	46,4
C inorganique	mg/l	20,9	29,1	24,5	41,4	13,4	47,6	36,6

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
Ca	mg/l	451	531	562	580	638	716	776
Na	mg/l	8,50	9,73	10,0	9,57	9,70	9,24	9,33
K	mg/l	132	121	123	123	124	123	119
Mg	mg/l	47,9	49,3	49,8	48,3	48,9	47,4	46,3
Mn	mg/l	5,15	18,3	15,8	13,5	11,7	7,56	6,09
NH_4	g/l	18	18	18	18	18	18	18
Cl	mg/l	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
S	mg/l	18,3	25,2	24,6	24,7	25,8	25,7	27,8
P_2O_5	mg/l	0,50	0,69	0,69	0,69	0,86	0,89	1,37
C organique	mg/l	71,6	44,0	42,4	40,8	42,5	43,0	47,3
C inorganique	mg/l	1,30	0,19	0,20	0,27	0,32	0,64	0,93

ANNEXE 4 : RESULTATS DETAILLES DES CALCULS DE SPECIATION

Tableau 1. Spéciation de Cd-CaCl₂.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
CdCl ⁺	48	48	48	48	48	48	48	48
CdCl ₂	3	3	3	3	3	3	3	3
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺⁺	49	49	49	49	49	49	49	49

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
CdCl ⁺	48	47	47	47	47	47	47	47
CdCl ₂	3	3	3	3	3	3	3	3
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	0	1	1	1	1	1	1	1
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺⁺	49	49	49	49	49	49	49	49

Tableau 2. Spéciation de Cd- NaNO_3 .

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
CdCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	1	1	1	1	1	1	1	1
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	1	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	1	0	1	1	1
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdFul ⁺	0	0	0	0	0	1	0	0
Cd ⁺⁺	99	99	99	98	99	97	97	98

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
CdCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	1	1	2	2	1	2	1	2
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdFul ⁺	3	2	2	2	3	3	1	1
Cd ⁺⁺	96	97	96	96	96	95	98	97

Tableau 3. Spéciation de Cd-NH₄NO₃.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
CdCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺⁺	100	100	100	100	100	100	100	100
CdFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
CdCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	1	1	1	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺⁺	93	97	98	99	99	100	100	100
CdFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cd ⁺⁺	6	2	1	1	1	0	0	0

Tableau 4. Spéciation de Cu-CaCl₂.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
CuCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)3 ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CuSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
CuHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CuCO ₃	0	0	0	0	0	0	1	1
CuOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(CO ₃)2 ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CuNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(NH ₃)2 ⁺⁺	0	0	0	1	0	0	0	0
CuFul ⁺	99	98	98	97	98	99	98	98
Cu ⁺⁺	1	2	2	2	2	1	1	1

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
CuCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)3 ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CuSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
CuHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CuCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
CuOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(CO ₃)2 ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
CuNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(NH ₃)2 ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
CuFul ⁺	100	99	100	100	100	100	100	98
Cu ⁺⁺	0	1	0	0	0	0	0	1

Tableau 5. Spéciation de Cu-NaNO₃.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
CuCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)3-	0	0	0	0	0	0	0	0
CuSO4	0	0	0	0	0	0	0	0
CuHCO3+	0	0	0	0	0	0	0	0
CuCO3	0	0	0	0	0	1	1	0
CuOH+	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(CO3)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
CuNH3++	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(NH3)2++	0	0	0	0	0	0	0	0
CuFul+	100	99	100	99	100	99	99	100
Cu++	0	1	0	1	0	0	0	0

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
CuCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(Cl)3-	0	0	0	0	0	0	0	0
CuSO4	0	0	0	0	0	0	0	0
CuHCO3+	0	0	0	0	0	0	0	0
CuCO3	0	0	0	0	0	0	0	0
CuOH+	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(CO3)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
CuNH3++	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu(NH3)2++	0	0	0	0	0	0	0	0
CuFul+	100	100	100	100	100	100	1	1
Cu++	0	0	0	0	0	0	99	99

Tableau 7. Spéciation de Pb-CaCl₂.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
PbOH+	2	14	9	15	7	14	17	16
PbCl+	24	18	23	16	24	16	10	18
PbCl ₂	1	0	1	0	1	0	0	0
PbCl ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO ₃	2	19	6	26	4	24	33	17
Pb(CO ₃) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
PbClCO ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	11	3	2	2	3	5	9	3
PbFulOH	-	1	0	1	0	1	7	1
Pb++	60	45	59	40	61	40	24	45

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
PbOH+	0	0	1	1	1	1	2	4
PbCl+	24	25	24	23	23	22	21	24
PbCl ₂	1	1	1	1	1	1	1	1
PbCl ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(CO ₃) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO ₄	1	2	2	2	2	2	2	2
PbClCO ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	13	10	12	14	15	19	20	6
PbFulOH	-	-	-	-	-	-	-	0
Pb++	61	62	60	59	58	55	54	61

Tableau 8. Spéciation de Pb-NaNO₃.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
PbOH+	3	13	9	10	9	7	10	13
PbCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO ₃	12	38	16	35	16	28	34	25
Pb(CO ₃) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
PbClCO ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	21	8	21	21	20	30	21	19
PbFulOH	1	3	4	12	3	23	21	8
Pb++	63	38	50	22	52	12	14	35

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
PbOH+	1	0	0	1	1	1	3	4
PbCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO ₃	0	0	0	0	0	0	2	5
Pb(CO ₃) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO ₄	1	2	2	1	1	1	2	2
PbClCO ₃ -	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	55	43	47	53	56	60	34	37
PbFulOH	-	-	-	-	-	-	2	3
Pb++	43	55	51	45	42	38	57	49

Tableau 9. Spéciation de $Pb-NH_4NO_3$.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
PbOH+	1	5	5	4	4	3	4	4
PbCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl2	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl3-	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO3	6	49	35	68	13	71	60	58
Pb(CO3)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO4	0	0	0	0	1	0	0	0
PbClCO3-	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO4)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	40	4	11	3	10	5	5	6
PbFulOH	0	1	2	1	1	2	1	2
Pb++	53	41	47	24	71	19	30	30

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
PbOH+	0	0	0	0	0	1	1	1
PbCl+	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl2	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCl3-	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
PbCO3	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(CO3)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
PbSO4	2	4	4	4	4	3	3	3
PbClCO3-	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb(SO4)2--	0	0	0	0	0	0	0	0
PbFul+	39	29	32	27	30	35	42	47
PbFulOH	0	-	-	-	-	-	-	-
Pb++	59	67	64	69	66	61	54	49

Tableau 10. Spéciation de Zn-CaCl₂.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
ZnSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ⁺	3	3	3	3	3	3	3	3
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0	0	1	0
ZnOH ⁺	0	2	1	2	1	2	3	2
Zn(OH) ₂	0	0	0	1	0	0	2	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	1	5	4	5	5	10	8	7
Zn ⁺⁺	96	90	92	89	91	85	83	88

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
ZnSO ₄	0	1	1	1	2	2	1	1
ZnCl ⁺	3	3	3	3	3	3	3	3
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	2	1	1	1	1	1	2	9
Zn ⁺⁺	95	95	95	95	94	94	94	87

Tableau 11. Spéciation de Zn-NaNO₃.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
ZnSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	1	0	1	1	0
ZnOH ⁺	0	2	1	2	1	2	3	1
Zn(OH) ₂	0	1	0	1	0	2	2	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	26	16	30	20	27	37	27	36
Zn ⁺⁺	74	81	69	76	72	58	67	63

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
ZnSO ₄	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	5	3	4	5	5	6	38	43
Zn ⁺⁺	94	96	95	94	94	93	61	56

Tableau 12. Spéciation de $Zn-NH_4NO_3$.

	9965	9966	9969	9970	9973	ME 1	ME 2	ME 3
ZnSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	100	100	100	100	100	100	100	100
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0

	ME 4	ME 41	ME 42	ME 43	ME 44	ME 45	ME 46	ME 47
ZnSO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnOH ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(OH) ₂	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	98	99	100	100	100	100	100	100
Zn(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0	0	0	0
ZnFul ⁺	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn ⁺⁺	2	1	0	0	0	0	0	0

ANNEXE 5 : ETUDE DES SOLS DE L'INRA DE BORDEAUX

Tableau 1. Composition des extraits de sol obtenus avec CaCl₂.

		Bx 1	Bx 2	Bx 3	Bx 4	Bx 5
Ca	mg/l	401	401	401	401	401
Na	mg/l	8,02	8,02	8,02	8,02	8,02
K	mg/l	15,2	15,2	15,2	15,2	15,2
Mg	mg/l	8,25	8,25	8,25	8,25	8,25
Mn	mg/l	1,07	1,07	1,07	1,07	1,07
NH ₄	mg/l	23,1	23,1	23,1	23,1	23,1
Cl	mg/l	710	710	710	710	710
S	mg/l	15,4	15,4	15,4	15,4	15,4
P ₂ O ₅	mg/l	7,6	6,4	4,8	3,4	2,3
C organique	mg/l	20,8	16,6	24,4	14,5	12,8
C inorganique	mg/l	0,19	0,21	0,25	0,26	0,36

Tableau 2. Spéciation de Cd en milieu CaCl₂.

	Bx 1	Bx 2	Bx 3	Bx 4	Bx 5
CdCl ⁺	47	47	47	47	47
CdCl ₂	3	3	3	3	3
CdCl ₃ ⁻	0	0	0	0	0
CdSO ₄	1	1	1	1	1
Cd(SO ₄) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0
CdHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0
CdCO ₃	0	0	0	0	0
CdOH ⁺	0	0	0	0	0
Cd(OH) ₂	0	0	0	0	0
CdNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Cd(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0
CdFul ⁺	0	0	0	0	0
Cd ⁺⁺	49	49	48	48	48

Tableau 3. Spéciation de Cu en milieu CaCl₂.

	Bx 1	Bx 2	Bx 3	Bx 4	Bx 5
CuCl ⁺	0	0	0	0	0
Cu(Cl) ₂	0	0	0	0	0
Cu(Cl) ₃ ⁻	0	0	0	0	0
CuSO ₄	0	0	0	0	0
CuHCO ₃ ⁺	0	0	0	0	0
CuCO ₃	0	0	0	0	0
CuOH ⁺	0	0	0	0	0
Cu(OH) ₂	0	0	0	0	0
Cu(CO ₃) ₂ ⁻⁻	0	0	0	0	0
CuNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Cu(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0
CuFul ⁺	100	100	100	100	100
Cu ⁺⁺	0	0	0	0	0

Tableau 4. Spéciation de Pb en milieu CaCl₂.

	Bx 1	Bx 2	Bx 3	Bx 4	Bx 5
PbOH+	0	0	0	0	1
PbCl+	26	25	23	23	22
PbCl ₂	1	1	1	1	1
PbCl ₃ -	0	0	0	0	0
Pb(OH) ₂	0	0	0	0	0
PbCO ₃	0	0	0	0	0
Pb(CO ₃) ₂ --	0	0	0	0	0
PbSO ₄	3	3	3	3	3
PbClCO ₃ -	0	0	0	0	0
Pb(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0
PbFul+	6	8	17	14	18
PbFulOH	-	-	-	-	-
Pb ⁺⁺	65	63	57	59	56

Tableau 5. Spéciation de Zn en milieu CaCl₂.

	Bx 1	Bx 2	Bx 3	Bx 4	Bx 5
ZnSO ₄	2	2	2	2	2
ZnCl+	3	3	3	3	3
ZnCl ₂	0	0	0	0	0
ZnCl ₃ -	0	0	0	0	0
ZnCO ₃	0	0	0	0	0
ZnOH+	0	0	0	0	0
Zn(OH) ₂	0	0	0	0	0
ZnHCO ₃ +	0	0	0	0	0
ZnNH ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₂ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Zn(NH ₃) ₃ ⁺⁺	0	0	0	0	0
Zn(SO ₄) ₂ --	0	0	0	0	0
ZnFul+	1	1	2	2	1
Zn ⁺⁺	94	94	93	93	94