

# Effets du pH sur l'extraction des éléments traces métalliques dans les sols

H. Ciesielski, A. Guérin-Lebourg et N. Proix

INRA - Laboratoire d'Analyses des Sols - 273 rue de Cambrai - 62000 Arras - France

## RÉSUMÉ

Il existe de nombreuses méthodes d'extraction pour caractériser le comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols. Si cette diversité atteste de la complexité des applications visées, nutrition des plantes ou pollution des sols, elle complique singulièrement le choix des utilisateurs. L'objet de ce travail est d'apporter des précisions sur le mode d'action de quelques réactifs courants pour en faciliter la sélection, tout en essayant de mieux cerner les mécanismes physico-chimiques mis en œuvre.

Pour cela, nous utilisons des échantillons de sols agricoles non pollués et pollués en Cd, Pb et Zn que nous avons préalablement traités avec des doses croissantes de carbonate de calcium. Cette façon de faire nous permet de mettre en évidence l'influence prépondérante sur les quantités extraites du pH du milieu considéré, la valeur de ce dernier résultant du pH initial des échantillons et de la compétition entre deux pouvoirs tampons, celui du sol et celui du réactif d'extraction. Cette observation s'applique à des réactifs aussi différents que des solutions de sels neutres ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ou des solutions complexantes à base de DTPA ou d'EDTA. Dans le premier cas, en provoquant une forte diminution des quantités extraites lorsqu'il augmente, le pH s'avère être un facteur parfois plus discriminant que les teneurs totales pour expliquer les différences observées entre sols pollués et non pollués. Dans le second, hormis certains cas qui pourraient s'expliquer par un effet de compétition entre cations métalliques : une stabilité du pH des extraits entraîne celle des fractions d'ETM mises en solution, une augmentation se traduit par leur diminution et inversement.

On note de fortes analogies de comportement entre le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb et le zinc vis à vis d'un même réactif et, malgré la diversité des protocoles d'extraction utilisés, vis à vis de réactifs différents. On met également en évidence de nombreuses relations entre les quantités extraites, le pH et la teneur en carbonate de calcium des échantillons. Dans ces conditions on peut envisager, au fur et à mesure que le pH évolue, et avant que n'interviennent d'éventuelles réactions de précipitation, des compétitions entre mécanismes de rétention communs à l'ensemble des éléments qui, en se superposant aux modifications éventuelles du statut des espèces minéralogiques présentes, vont déterminer les quantités solubilisées.

Au final ce travail précise et renforce les connaissances que nous avons sur le mode d'action des différents réactifs, ce qui devrait en assurer une utilisation plus pertinente, en sachant notamment, qu'ils peuvent parfois donner une image différente d'un même phénomène. Abstraction faite des zones de précipitation que nos conditions expérimentales ne font qu'effleurer et au sein desquelles chaque élément va évoluer de façon spécifique, notre étude met en évidence de fortes similitudes de comportement avec pour conséquence, la possibilité

de pouvoir envisager, à terme, une généralisation. Dans certains cas nous proposons de privilégier le rôle de la matière organique, la compétition avec les protons influençant à la fois la densité des sites d'échange et les réactions de complexation sur la phase solide.

#### Mots clés

Analyse de sol, cadmium, cuivre, DTPA, EDTA, éléments traces, extraction, nickel, pH du sol, plomb, zinc.

#### SUMMARY

##### EFFECTS OF PH ON THE EXTRACTION OF HEAVY METALS IN SOILS

*It may be difficult to make the best choice among the great variety of reagents and methods proposed for the extraction of heavy metals (HM) in soils. It depends on the purposes of the studies, such as assessments of the mobility or bioavailability but also upon the physico-chemical mechanisms involved in the extraction step. The aim of this work is to clear up these mechanisms through the study of the effects of soil pH on the quantities of HM extracted by several reagents.*

*Seven soils were tested, including three soils polluted with Cd, Pb and Zn, contrary to the other ones. Each of them was amended with increasing amounts of calcium carbonate in order to obtain six levels of liming within a range of 0 to 16 t.ha<sup>-1</sup>. Seven extractants were used including neutral salts (CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) and chelating reagents (EDTA and DTPA). In such conditions the final pH value of the extract resulted from the initial pH values and buffering properties of the soil and of the extracting solution.*

*For both polluted and non-polluted soils, quantities extracted by neutral salts decrease rapidly while pH increases. As a result, these reagents may not be able to distinguish the two kinds of soils if their respective pH values are too different. In most cases, quantities extracted by chelating reagents increase or decrease contrary to the changes of pH and remain unchanged if the pH values remain stable, exceptions can be explained by a competition effect involving metallic cations.*

*Strong similarities between the behaviours of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) can be observed for a given reagent and, in spite of the diversity of the protocols carried out in the extraction steps, between different ones. Numerous significant relationships exist involving HM extracted quantities, soil pHs and soil calcium carbonate contents. As a consequence, before precipitations can occur, the adsorption of heavy metals can be considered as following similar mechanisms.*

*Finally, this study clarifies and reinforces some aspects of our knowledge regarding the way the extractants work. It should be helpful to ensure more pertinent uses of the proposed methods knowing they can give different pictures of a same phenomenon. Except in case of precipitation, which was hardly considered in our study, similarities observed between HM behaviours could lead to some generalizations. Organic matter is proposed to play a major role with respect to the solid phase binding capacity, involving a competition with protons influencing the density of exchange sites as well as chelating reactions linked to the solid phase.*

#### Key-words

Cadmium, copper, DTPA, EDTA, extraction, heavy metals, lead, nickel, soil analysis, soil pH, zinc

#### RESUMEN

##### LA EXTRACCIÓN DE LOS ELEMENTOS EN TRAZAS:

##### Ejemplos de los efectos del pH sobre los elementos metálicos en los suelos

*Existen numerosos métodos de extracción para caracterizar el comportamiento de los elementos en trazas metálicos (ETM) en los suelos. Si esta diversidad muestra la complejidad de las aplicaciones existentes, suelos agrícolas o contaminados, estimación de la biodiversidad o de la movilidad, ella complica singularmente la elección de los usuarios. El objeto de este trabajo es llevar precisiones sobre el modo de acción de algunos reactivos corrientes para facilitar la selección, tras intentar delimitar mejor los mecanismos físico-químicos aplicados. Para eso, usamos muestras de suelos agrícolas no contaminados y contaminados en Cd, Pb y Zn que previamente tratamos con dosis crecientes de carbonato de calcio. Esta manera de hacer nos permite poner en evidencia la influencia preponderante sobre las cantidades extraídas del pH del medio considerado, el valor de este último resulta del pH inicial de las muestras y de la competición entre dos poderes tampones, el del suelo y el del reactivo de extracción. Esta observación se aplica a reactivos de extracción tan diferentes que las soluciones de sales neutras (CaCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) o soluciones acomplejantes a base de DTPA o EDTA. En el primer caso, el pH, que provoca una fuerte disminución de las cantidades extraídas cuando aumenta, resulta ser un factor mucho más discriminante que los contenidos totales para explicar las diferencias observadas entre suelos contaminados y no contaminados. En el segundo caso, fuera algunos casos que podrían explicarse por un efecto de competición entre cationes metálicos, una estabilidad del pH de los extractos lleva la de las fracciones de ETM puestas en solución, un aumento se traduce por su disminución y inversamente. Se nota fuertes analogías de comportamiento entre el cadmio, el cobre, el níquel, el plomo y el zinc al seno de un mismo reactivo y a pesar de la diversidad de los*

protocolos de extracción usados, entre reactivos diferentes. Se pone igualmente en evidencia numerosas relaciones entre cantidades extraídas, el pH y el contenido en carbonato de calcio de las muestras. En estas condiciones se puede prever, a medida que el pH varía, y antes de que intervienen eventuales reacciones de precipitación, competiciones entre mecanismos de retención comunes al conjunto de los elementos; superponiéndose a las modificaciones eventuales del estatus de las especies mineralógicas presentes, van determinar las cantidades solubilizadas.

Al final, este trabajo precisa y refuerza los conocimientos que tenemos sobre el modo de acción de diferentes reactivos. Eso debería permitir un uso más pertinente, sabiendo, en particular, que pueden dar a veces una imagen diferente de un mismo fenómeno. Abstracción hecha de las zonas de precipitación que nuestras condiciones experimentales no hacen que rozar (y en el seno de las cuales cada elemento va evolucionar de manera específica) nuestro estudio pone en evidencia fuertes similitudes de comportamiento. Esto tiene como consecuencia la posibilidad de poder prever, a largo plazo, la eventualidad de una generalización. En algunos casos, proponemos privilegiar el papel de la materia orgánica en términos de capacidad de retención, la competición con los cationes que influyen a la vez la densidad de los sitios de intercambios y las reacciones de acomplejación en la fase sólida.

### Palabras clave

Análisis de suelo, cadmio, cobre, DTPA, EDTA, elementos en trazas, extracción, níquel, pH del suelo, plomo, zinc

Il existe de nombreuses méthodes pour apprécier le comportement des éléments traces métalliques (ETM) dans les sols. Si on fait abstraction de techniques particulières comme celles mettant en œuvre les cinétiques d'échange isotopique (Echevarria *et al.*, 1998 ; Gérard *et al.*, 2000) ou encore les gels DGT (Diffusive gradient in thin film - Zhang et Davison, 1995), la plupart d'entre elles sont basées sur la mesure des quantités d'ETM extraites par des réactifs chimiques.

Les premières méthodes d'extraction proposées avaient une vocation agronomique et les éléments dosés tels que le cuivre et le zinc l'étaient en tant qu'oligo-éléments. Avec l'émergence des préoccupations environnementales la liste des métaux s'est allongée incluant des éléments toxiques comme le cadmium et le plomb. Les méthodes d'extraction et les moyens de mesure, dont il faut remarquer la permanente interaction, ont été adaptés à ces nouvelles problématiques. Leurs principales fonctions restent l'évaluation de la biodisponibilité et plus particulièrement de la phyto-disponibilité ou encore de la mobilité. Dans ce cadre, nous retiendrons seulement deux grandes familles de réactifs utilisant des protocoles basés sur une extraction unique :

- Les solutions salines plus moins concentrées comme le  $\text{CaCl}_2$  à 0,01 mol.l<sup>-1</sup>, le  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 mol.l<sup>-1</sup> ou encore le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  à 1 mol.l<sup>-1</sup> proposées respectivement par Houba *et al.* (1990), Gupta et Aten (1993) et Prüss (1992).

- Les solutions contenant un réactif complexant, généralement l'EDTA ou le DTPA, utilisés respectivement par Viro (1955) et Lindsay et Norwell (1978) pour ne citer que les premières référen-

ces, de nombreuses variantes ayant été ensuite proposées (voir méthodes).

Toutes ces méthodes adoptent une démarche d'évaluation globale en se désintéressant le plus souvent des formes d'ETM extraites, au contraire des méthodes d'extraction séquentielles qui cherchent à les préciser. Dans ce cadre, il en existe également de nombreux exemples proposés, en autres, par Tessier *et al.* (1979), Sposito *et al.* (1982) ou encore Ure *et al.* (1993).

Comme ce travail ne concerne que les méthodes à extraction unique utilisant des solutions salines ou complexantes, nous limiterons à ce stade notre exposé du contexte. Toutefois ce dernier peut être complété en se référant à des travaux à caractère plus systématique comme ceux de Lebourg *et al.* (1996), Cornu et Clozel (2000), Gleyzes *et al.* (2002) ou encore Nolan *et al.* (2005).

Pour les méthodes qui nous intéressent, force est de constater que leurs modes d'action ne sont pas toujours clairement établis. Dès lors leur choix se fait souvent moins sur la base de critères physico-chimiques que de données relevant déjà de l'application comme, par exemple, l'aptitude à être corrélées à des résultats de bio tests. Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de préciser le mode d'action de réactifs, dont les compositions seront indiquées dans le chapitre suivant, afin de mieux cerner leurs domaines d'application. Comme déjà montré dans de nombreuses études comme celles de Tyler et McBride (1982), Jackson et Alloway (1991), Singh *et al.* (1995), le pH influence de manière prépondérante l'extractibilité des ETM. Aussi, avons-nous choisi ce paramètre comme trait d'union entre nos différents essais. Pour le maîtriser de

façon raisonnable nous avons utilisé des sols acides ou proches de la neutralité auxquels nous avons apporté des doses croissantes de carbonate de calcium correspondant aux pratiques agricoles courantes.

A partir de nos résultats, nous nous attacherons à rapprocher les évolutions des quantités extraites de celles des pH des échantillons tout en recherchant les analogies de comportement entre les éléments étudiés et les différents réactifs utilisés. Compte tenu de la masse de données disponibles, nous avons choisi de faire abstraction des teneurs en éléments majeurs extraites ainsi que des espèces en solution susceptibles d'être identifiées à l'aide de logiciels spécifiques. Toutefois, pour éclairer un certain nombre de mécanismes physico-chimiques, nous utiliserons quelques constantes thermodynamiques comme paramètres explicatifs. Leurs valeurs sont issues de la base de données associée au logiciel MINEQL+(version 4.5 - 2001).

## MATÉRIEL ET MÉTHODES

### Méthodes de caractérisation des échantillons de sols

Toutes les analyses ont été réalisées sur la terre fine (<2mm) séchée à l'air ou sur des sous-échantillons broyés à 250 µm conformément aux indications données dans les différentes normes utilisées dont les versions étaient en cours en 2004.

Pour les analyses granulométriques en 5 fractions symbolisées par A, LF, LG, SF, SG nous avons utilisé la norme NF X 31-107. Le  $pH_{eau}$ , le calcaire total, le carbone organique (C), la capacité d'échange cationique (CEC) selon la méthode à la cobaltihexammine ainsi que les cations échangeables correspondants ont été déterminés conformément aux normes NF ISO 10390, NF ISO 10693, NF ISO 10694 et NF X 31-130. Les teneurs totales en éléments traces métalliques ont été mesurées en émission plasma induit d'argon, soit en mode photonique (ICP-AES), soit avec couplage à la spectrométrie de masse (ICP-MS) après mise en solution par les acides fluorhydrique (HF) et perchlorique ( $HClO_4$ ) selon la norme NF X 31-147.

### Echantillons de sols

Sept sols ont été examinés au cours de cette étude :

- Quatre sols agricoles dédiés aux grandes cultures prélevés dans le Pas de Calais dont les références génériques sont : NP30, NP72, NP90 et NP138.

- Trois sols agricoles moyennement pollués par suite de retombées atmosphériques prélevés à proximité des sites industriels de Metal-Europ ou Umicore dont les références génériques sont : P83 (prairie), P267 et P274 (grandes cultures). Leur prise en compte ajoute une variable supplémentaire qui est la présence de compo-

sés exogènes ainsi que leur niveau d'évolution et de redistribution dans le sol. On reste toutefois dans la réalité de l'utilisation des réactifs étudiés qui sont mis en œuvre aussi bien sur sols pollués que non pollués.

Leurs principales caractéristiques agro-pédologiques sont données dans le *tableau 1*. Au niveau des textures elles montrent que nous sommes en présence de sols limoneux, limono-argileux, limono-sableux ou sableux. Les teneurs en carbone organique varient entre 9 et 35  $g.kg^{-1}$  et les valeurs de CEC sont comprises entre 3 et 16  $cmol^+.kg^{-1}$ .

### Procédure de chaulage des échantillons

Tous les échantillons ont été traités en laboratoire (essais réalisés en double) pour simuler au mieux l'effet d'un chaulage en milieu naturel. Après prélèvement de quelques kilogrammes sur le terrain, les échantillons de sols sont séchés, désagrégés et tamisés à 2 mm. Chaque échantillon est ensuite divisé en six sous-échantillons de 500 g. L'un d'eux sert de témoin, aux cinq autres on apporte des doses croissantes de  $CaCO_3$  équivalentes à : 1, 2, 4, 8, 16 tonnes/hectare ( $t.ha^{-1}$ ). Les quantités apportées à 500 g sont calculées en tenant compte d'une profondeur de 25 cm et d'une masse volumique du sol de 1,5  $t.m^{-3}$ . Dans ces conditions 1  $t.ha^{-1}$  correspond à 133 mg de  $CaCO_3$ .

Après ajout de carbonate de calcium, les sous-échantillons sont homogénéisés à sec par agitation pendant 24 heures. On ajoute alors une quantité d'eau déminéralisée équivalente à la « capacité au champ » des sols testés (environ 20 % de la masse de solide). On laisse en incubation pendant un mois en évitant à la fois une évaporation trop importante et des conditions anaérobies. Au bout d'un mois les sous-échantillons sont séchés à l'air, désagrégés et tamisés à 2 mm. On ajoute alors de nouveau l'équivalent de la capacité au champ d'eau et on laisse en incubation pendant une période d'un mois dans les mêmes conditions que précédemment. Après cette seconde phase, les sous-échantillons sont séchés à l'air, désagrégés et tamisés à 2 mm pour constituer les échantillons pour essais. Le *tableau 2* montre les variations de quelques paramètres du sol P83 en fonction des doses de carbonate apportées. On notera l'augmentation logique du pH, celle de la CEC effective, la relative stabilité des cations échangeables hormis le calcium qui occupe les sites d'échange nouvellement formés. L'excès de carbonate de calcium n'apparaît qu'une fois les sites acides neutralisés.

### Réactifs d'extraction des ETM

Les solutions utilisées pour conduire les extractions étaient au nombre de sept, cinq d'entre elles sont constituées des complexants organiques (EDTA ou DTPA) utilisés dans des conditions de milieu différentes. Deux d'entre elles sont des solutions salines avec des capacités de complexation beaucoup plus réduites.

**Tableau 1** - Principales caractéristiques des sols étudiés.**Table 1** - Main characteristics of the studied soils.

Détermination	Unité	P83	P267	P274	NP30	NP72	NP90	NP138
Argiles	g.kg <sup>-1</sup>	200	131	166	268	225	105	59
Limons fins		163	243	145	236	171	170	71
Limons grossiers		207	506	219	393	317	292	101
Sables fins		191	106	238	80	271	346	461
Sables grossiers		239	14	232	23	16	87	308
pH <sub>eau</sub>	-	5,6	7,4	7,3	4,7	6,9	6,3	4,7
C organique	g.kg <sup>-1</sup>	34,0	18,8	11,6	35,1	9,8	12,9	8,5
CEC	cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	15,8	11,0	11,3	14,4	14,2	7,2	3,0
Cd total	mg.kg <sup>-1</sup>	4,62	3,74	1,79	0,28	0,47	0,35	0,23
Cu total		21,3	17,8	12,5	13,9	17,9	14,3	9,2
Ni total		18,4	19,4	13,6	19,5	27,6	13,2	6,7
Pb total		175	215	82,8	27,9	25,2	25,2	24,4
Zn total		491	258	200	73	76	56	36

**Tableau 2** - Evolution observée pour quelques paramètres du sol P83 en fonction du degré de chaulage.**Table 2** - Changes observed in some parameters of the soil P83 according to liming levels.

	Références échantillons	P83 0t.ha <sup>-1</sup>	P83 1t.ha <sup>-1</sup>	P83 2t.ha <sup>-1</sup>	P83 4t.ha <sup>-1</sup>	P83 8t.ha <sup>-1</sup>	P83 16t.ha <sup>-1</sup>
Déterminations	Unités						
pH <sub>eau</sub>	-	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38
CaCO <sub>3</sub>	g.kg <sup>-1</sup>	0	0	0	0	1	4
CEC	cmol <sup>+</sup> .kg <sup>-1</sup>	15,8	15,9	17,0	18,2	19,0	19,7
Ca échan.		13,9	14,6	15,7	16,9	18,9	19,9
Mg échan.		2,15	2,13	2,16	2,04	1,98	1,96
K échan.		0,99	0,97	0,99	0,95	0,92	0,91
Na échan.		0,11	0,10	0,12	0,10	0,10	0,10

### Solutions salines (ou de sels neutres)

- Solution de chlorure de calcium (CaCl<sub>2</sub>) à 0,01 mol.l<sup>-1</sup>, méthode normalisée aux Pays Bas sous la référence NEN 5704.
- Solution de nitrate d'ammonium (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) à 1 mol.l<sup>-1</sup>, méthode normalisée en Allemagne sous la référence DIN 19730.

### Solutions complexantes

- L'EDTA (acide éthylène diaminotétraacétique) disodique à 0,01 mol.l<sup>-1</sup> en présence de chlorure de calcium à 0,01 mol.l<sup>-1</sup> (EDTA<sub>(acide)</sub>). L'ajout de CaCl<sub>2</sub> présente l'intérêt de flocculer modérément les suspensions et d'améliorer significativement la séparation des phases solide et liquide avant dosage. L'ajout de calcium a un effet

secondaire important, en complexant les deux dernières fonctions protonées de l'EDTA, il confère à ce dernier un caractère acide marqué.

- L'EDTA disodique à 0,01 mol.l<sup>-1</sup> en présence de chlorure de calcium à 0,01 mol.l<sup>-1</sup>, neutralisé avec de la soude à pH = 7 avant utilisation (EDTA<sub>(neutre)</sub>). Ce réactif est identique au précédent à l'exception du caractère acide qui est supprimé par la neutralisation préalable.

- L'EDTA disodique à 0,01 mol.l<sup>-1</sup> en présence d'acétate d'ammonium à 1 mol.l<sup>-1</sup> neutralisé à pH = 7 (EDTA<sub>(afnor)</sub>). Cette méthode, largement utilisée pour apprécier les teneurs en oligo-éléments des sols (Cu, Fe, Mn, Zn) est normalisée sous la référence NF X 31-120.

**Tableau 3** - Principales étapes des modes opératoires mis en œuvre avec les différents réactifs.**Table 3** - Main steps of the protocols applied to the different reagents.

Réactif	Rapport d'extraction	Durée d'agitation	Séparation des phases	Méthode de dosage
EDTA <sub>(neutre)</sub>	2,5 g en 25 ml	2 heures à 20°C	Centrifugation et filtration sur membranes 0,45 µm	ICP-AES
EDTA <sub>(acide)</sub>	2,5 g en 25 ml	2 heures à 20°C	Centrifugation et filtration sur membranes 0,45 µm	ICP-AES
EDTA <sub>(afnor)</sub>	2,5 g en 25 ml	2 heures à 20°C	Filtration sur filtres papier	ICP-AES
EDTA <sub>(bcr)</sub>	2,5 g en 25 ml	1 heure à 20°C	Centrifugation et filtration sur membranes 0,45 µm	ICP-AES
DTPA	25 g en 50 ml	2 heures à 20°C	Filtration sur filtres papier	ICP-AES
CaCl <sub>2</sub>	2,5 g en 25 ml	1 heure à 20°C	Centrifugation et filtration sur membranes 0,22 µm	ICP-MS
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2,5 g en 25 ml	1 heure à 20°C	Centrifugation et filtration sur membranes 0,22 µm	ICP-MS

- L'EDTA à 0,05 mol.l<sup>-1</sup> (acide) neutralisé par l'ammoniaque à pH = 7 (EDTA<sub>(bcr)</sub>). Ce réactif a été proposé pour la certification d'un sol de référence organisé par le Bureau Communautaire de Références (bcr) en 1997 (Ure, 1996).

- Le DTPA (acide diéthylènetriaminepentaacétique) à 0,005 mol.l<sup>-1</sup> en présence de chlorure de calcium à 0,01 mol.l<sup>-1</sup> et de triéthanolamine permettant de porter le pH à 7,3 (DTPA). Cette méthode est normalisée sous la référence NF ISO 14870 pour les mêmes objectifs que la norme NF X 31-120.

### Modes opératoires

Les extractions sont réalisées sur des échantillons de sols séchés à l'air, désagrégés et tamisés à 2 mm. Les dosages s'effectuent selon les réactifs en émission plasma en mode photonique (ICP-AES, Varian - Vista Pro) ou couplée à de la spectrométrie de masse (ICP-MS, Perkin Elmer - Elan 6000). Les principales étapes des modes opératoires sont résumées dans le *tableau 3*.

## RÉSULTATS ET DISCUSSION

### Généralités

Dans la présentation qui va suivre nous allons utiliser comme variables principales les fractions (F) d'éléments métalliques traces (ETM) extraites par les différents réactifs, exprimées en mg.mg<sup>-1</sup> des concentrations totales. Selon les éléments, les réactifs, les statuts acido-basiques des échantillons on rencontrera des cas où la fraction extraite (F) est relativement stable d'un sol à l'autre. Ces conditions conduisent naturellement à la possibilité de mettre en évidence des relations linéaires entre les quantités extraites (q<sub>i</sub>)

et les teneurs totales (t<sub>i</sub>) reliées par l'équation (q<sub>i</sub>) = (F)(t<sub>i</sub>) qu'on retrouve chez certains auteurs comme Chaignon *et al.*, 2003 (Cu) ou McGrath, 1996 (Cd), par exemple.

Les points discutés en priorité concerneront les variations de (F) en fonction des variations du pH<sub>eau</sub> des échantillons consécutives au chaulage. Le choix du pH<sub>eau</sub> présente l'intérêt d'utiliser des données facilement accessibles et communes à tous les essais mais aucun raisonnement logique n'est envisageable sans prendre en considération les modifications du pH provoquées au niveau des extraits par les différents réactifs utilisés. Un autre aspect de la discussion concernera la comparaison des comportements des différents éléments traces métalliques entre eux. Lorsqu'elles présenteront une incidence significative, certaines caractéristiques des échantillons seront également prises en compte, le degré de pollution par exemple. Les réactifs seront examinés dans un ordre dont l'intérêt majeur est de simplifier la présentation et d'assurer plus facilement la transition entre les comportements observés.

Pour une meilleure lisibilité, les aspects relatifs à des mécanismes physico-chimiques touchant les phases solides ou liquides, sont rassemblés dans des paragraphes intitulés « note complémentaire ».

### Solutions de sels neutres

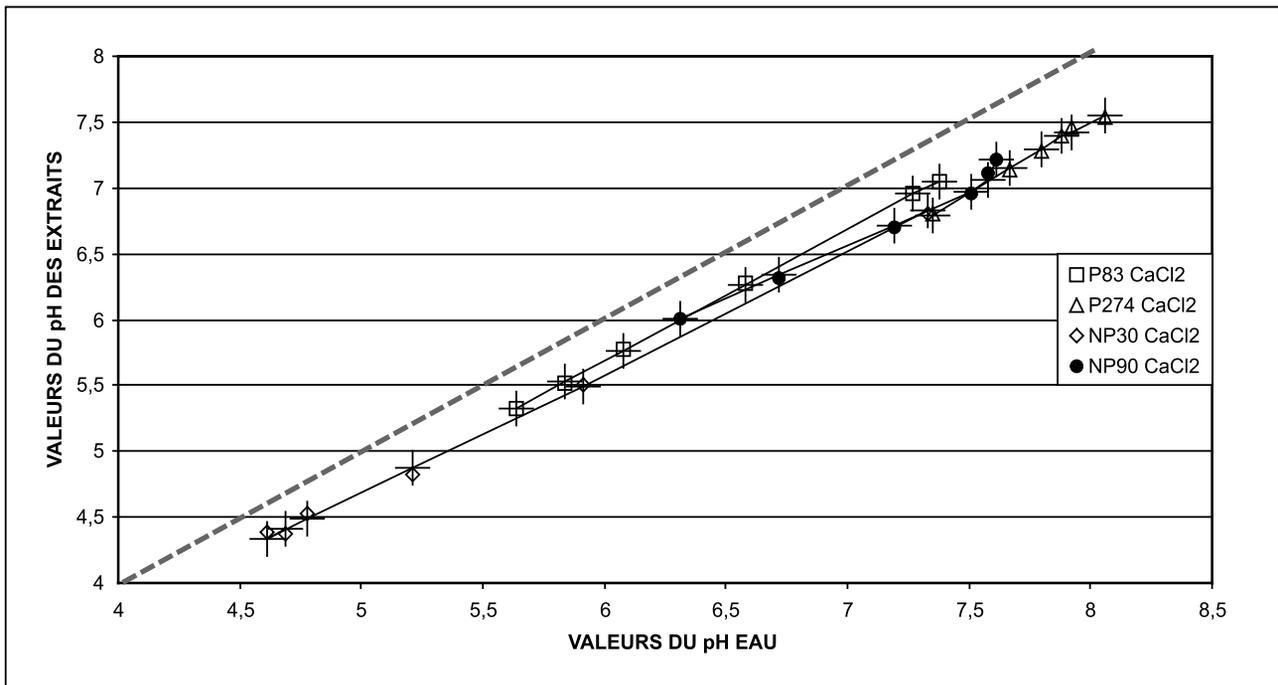
Comme le montre le *tableau 4* (lignes pH<sub>eau</sub>), l'addition de quantités croissantes de CaCO<sub>3</sub> provoque logiquement une élévation du pH<sub>eau</sub> des sols traités. Au cours des extractions, les équilibres acido-basiques se réorganisent en fonction des caractéristiques des réactifs et celles des sols. Dans la *figure 1* on compare les pH des extraits réalisés avec les solutions de CaCl<sub>2</sub> aux pH<sub>eau</sub> des échantillons P83, NP30 (acides) et P274, NP90 (proches de la neutralité) soumis aux différents niveaux de chaulage. Les deux séries de

**Tableau 4 - CaCl<sub>2</sub> – Valeurs expérimentales – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub> – Coefficients de pente (k) et de détermination (r<sup>2</sup>) pour Y<sub>(estimé)</sub> = k.Y<sub>(expérimental)</sub> – ns = non significatif.**

**Table 4 - CaCl<sub>2</sub> – Experimental values – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub> – Slope (k) and coefficient of determination (r<sup>2</sup>) for Y<sub>(estimated)</sub> = k.Y<sub>(experimental)</sub> – ns = not significant.**

	0 t ha <sup>-1</sup>	1 t ha <sup>-1</sup>	2 t ha <sup>-1</sup>	4 t ha <sup>-1</sup>	8 t ha <sup>-1</sup>	16 t ha <sup>-1</sup>	a	b	c	r <sup>2</sup>
<b>P83 CaCl<sub>2</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38	y = a.pH <sub>eau</sub> + b.[CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + c y = pH ext ou F[xx] (M1)			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	4				
pH ext	5,33	5,52	5,77	6,28	6,96	7,05	1,005	-17E-4	-0,343	>0,99
F[Cd]	0,1258	0,0943	0,0735	0,0406	0,0169	0,0150	-0,064	10E-4	0,474	0,94
F[Cu]	0,0056	0,0053	0,0053	0,0044	0,0049	0,0050	-5E-4	3E-5	0,008	ns
F[Ni]	0,0154	0,0096	0,0079	0,0041	0,0024	0,0017	-0,007	1E-4	0,053	0,87
F[Pb]	33E-5	24E-5	16E-5	8E-5	5E-5	4E-5	-2E-4	3E-6	0,001	0,86
F[Zn]	0,0741	0,0577	0,0407	0,0165	0,0041	0,0035	-0,043	8E-4	0,308	0,94
<b>P274 CaCl<sub>3</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	7,35	7,67	7,80	7,88	7,92	8,06	y = a.pH <sub>eau</sub> + b.[CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + c y = pH ext ou F[xx] (M1)			
CaCO <sub>3</sub>	1	1	2	2	4	8				
pH ext	6,80	7,14	7,28	7,39	7,46	7,54	1,136	-80E-5	-1,56	>0,99
F[Cd]	0,0453	0,0416	0,0380	0,0345	0,0295	0,0286	-0,022	-5E-5	0,210	0,87
F[Cu]	0,0030	0,0036	0,0034	0,0029	0,0031	0,0032	Pas de relation			
F[Ni]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Pb]	12E-5	12E-5	8E-5	7E-5	5E-5	5E-5	-12E-5	-17E-8	98E-5	0,72
F[Zn]	0,0022	0,0016	0,0012	0,0010	0,0008	0,0006	-23E-4	31E-8	19E-3	0,97
<b>NP30 CaCl<sub>2</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	4,69	4,61	4,78	5,21	5,91	7,33	y = a.pH <sub>eau</sub> + b.[CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + c y = pH ext ou F[xx] (M1)			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0		0	2				
pH ext	4,37	4,38	4,53	4,82	5,50	6,81	0,884	0,023	0,263	>0,99
F[Cd]	0,1965	0,1929	0,1689	0,1223	0,0618	0,0120	-0,105	25E-3	0,680	0,99
F[Cu]	0,0079	0,0081	0,0074	0,0072	0,0087	0,0096	5E-4	1E-4	51E-4	ns
F[Ni]	0,0431	0,0413	0,0368	0,0254	0,0154	0,0091	-21E-3	63E-4	0,140	0,97
F[Pb]	98E-5	99E-5	80E-5	55E-5	55E-5	21E-5	-35E-5	57E-6	25E-4	0,89
F[Zn]	0,0291	0,0338	0,0259	0,0177	0,0089	0,0012	-18E-3	48E-4	0,114	0,98
<b>NP90 CaCl<sub>2</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	6,31	6,72	7,19	7,51	7,58	7,61	y = a.pH <sub>eau</sub> + b.[CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + c y = pH ext ou F[xx] (M1)			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	1	3	6				
pH ext	6,01	6,32	6,70	6,96	7,11	7,21	0,798	49E-4	0,972	>0,99
F[Cd]	0,0951	0,0630	0,0315	0,0240	0,0173	0,0144	-0,059	2,8E-5	0,461	0,98
F[Cu]	0,0040	0,0043	0,0043	0,0051	0,0050	0,0054	7,7E-4	1,3E-5	-9E-4	0,87
F[Ni]	0,0048	0,0031	0,0026	0,0017	0,0010	0,0017	-25E-4	9,1E-6	0,021	0,89
F[Pb]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Zn]	0,0096	0,0043	0,0015	0,0008	0,0005	0,0004	-68E-4	2,0E-5	0,051	0,93
<b>Tous les sols CaCl<sub>2</sub></b>										
	F = a.(pH <sub>eau</sub> + a <sub>1</sub> ) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + b <sub>1</sub> ) + c <sub>1</sub> (M2)						k <sub>(M1)/r<sup>2</sup>(M1)</sub>		k <sub>(M2)/r<sup>2</sup>(M2)</sub>	
Cd	F = a.(pH - 6,89) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> - 3,6) + 0,046						0,99/0,97		0,99/0,97	
Cu	F = a.(pH - 6,54) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> + 47) + 0,004						0,98/0,97		ns	
Ni	F = a.(pH - 6,71) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> - 0,7) + 0,004						0,98/0,97		1,00/0,99	
Pb	F = a.(pH - 7,07) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> - 1,2) + 0,000						1,08/0,89		1,08/0,88	
Zn	F = a.(pH - 7,04) + b.([CaCO <sub>3</sub> ] <sup>2</sup> - 3,6) + 0,003						0,98/0,96		0,98/0,96	

**Figure 1** - Evolution du pH des extraits  $\text{CaCl}_2$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{eau}}$  des échantillons P83, P274, NP30, NP90 ; + = Valeurs calculées.  
**Figure 1** - Values of pH in  $\text{CaCl}_2$  extracts according to the water pH for samples P83, P274, NP30, NP90; + = Calculated values.



valeurs sont en étroite relation linéaire avec des pentes proches de 1 pour les pH les plus acides. Dans les domaines les plus basiques les  $\text{pH}_{\text{eau}}$  et les pH des extraits se stabilisent avec parfois un léger changement de pente illustré dans la *figure 1* par le sol NP90. On se trouve alors dans une zone où l'excès de carbonate de calcium devient suffisant pour exercer une action prédominante sur le pH en le stabilisant. La description des évolutions observées peut se généraliser à l'ensemble des échelles de pH en considérant des fonctions de type  $\text{pH}_{(\text{extrait})} = a \cdot \text{pH}_{(\text{eau})} + b \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c$  où  $[\text{CaCO}_3]$  représente la teneur en carbonate de calcium après incubation. La *figure 1* confirme la superposition entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées (représentées par une croix) à partir des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  obtenues par régression.

Utilisant les données du *tableau 4*, la *figure 2* montre les variations des fractions de cadmium total extraites avec le  $\text{CaCl}_2$  ( $F$ ) en fonction du  $\text{pH}_{\text{eau}}$ . Pour les sols les plus acides on observe d'abord des décroissances à caractère exponentiel qui tendent ensuite asymptotiquement vers des valeurs faibles. Pour les sols moins acides ces variations sont atténuées du fait des faibles valeurs d'origine des fractions extraites. Comme pour le pH, ces dernières peuvent se décrire par des fonctions (M1) :  $F = a \cdot \text{pH}_{(\text{eau})} + b \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c$ . Parallèlement aux valeurs expérimentales, le *tableau 4* donne celles des coefficients  $a$ ,  $b$  et  $c$  calculés par régression et montre que la quasi-totalité des sols et des éléments est concernée. On peut noter que pour éviter les pertes de sensibilité nous avons préféré ne pas utiliser les logarithmes et rester sur un modèle linéaire malgré le caractère exponentiel des variations. Malgré cela et malgré

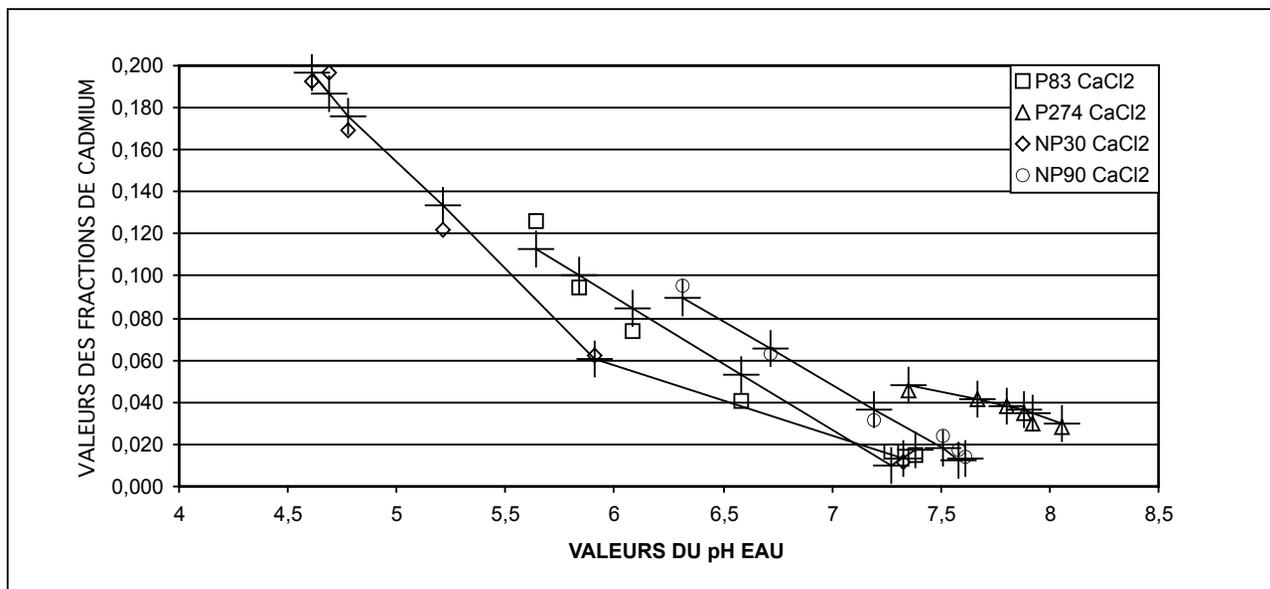
des concentrations mesurées parfois très faibles, les coefficients de détermination  $r^2_{(\text{polynomial})}$  sont très élevés dans la plupart des cas. Ils ne sont toutefois pas représentés car pour améliorer une interprétation parfois délicate, les valeurs de  $r^2_{(\text{polynomial})}$  ont été remplacées dans le *tableau 4* par  $r^2_{(\text{M1})}$  issus des relations simples  $F_{(\text{estimé})} = k_{(\text{M1})} \cdot F_{(\text{expérimental})}$ . Dans la *figure 2*,  $F_{(\text{estimé})}$  est représenté par des croix et  $F_{(\text{expérimental})}$  par les symboles correspondant aux différents échantillons. Comme le montre le *tableau 4*, les deux grandeurs sont généralement bien corrélées à l'exception du cuivre qui s'explique par des fractions extraites qui ont tendance à rester stables contrairement à tous les autres éléments.

Dès à présent on peut noter qu'un réactif comme le  $\text{CaCl}_2$  peut ne pas faire de différence entre des sols pollués et non pollués de statuts acido-basiques différents. En multipliant les fractions de plomb extraites pour les sols NP30, P83 et P274 par les teneurs totales qui sont respectivement de 27,9, 175 et 82,8  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , on retrouve les valeurs mesurées à l'origine. On observe que les teneurs extraites exprimées en  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  pour le sol NP30 sont systématiquement supérieures à celles du sol P274 et ne sont inférieures à celles du sol P83 que pour les pH les plus acides.

En revenant à M1 et en considérant l'ensemble des sols étudiés il s'avère que le coefficient  $c$  est lié à  $a$  et  $b$  à travers des relations telles que  $c = a_1 \cdot a + b_1 \cdot b + c_1$ . Dans le cas du cadmium extrait par  $\text{CaCl}_2$ , on obtient par exemple,  $c = -6,89 \cdot a - 3,6 \cdot b + 0,046$ . Le remplacement de  $c$  par cette relation dans M1 ( $\text{Cd}, \text{CaCl}_2$ ) conduit à :  $F_{(\text{Cd}, \text{CaCl}_2)} = a \cdot (\text{pH}_{(\text{eau})} - 6,89) + b \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 3,6) + 0,046$ . D'une manière plus générale cette nouvelle expression (M2) s'écrit  $F = a \cdot (\text{pH} + a_1)$

**Figure 2** - Evolution des fractions de cadmium total extraites par  $\text{CaCl}_2$  en fonction du  $\text{pH}_{\text{eau}}$  des échantillons P83, P274, NP30, NP90 ; + = valeurs calculées.

**Figure 2** - Fractions of total cadmium extracted with  $\text{CaCl}_2$  according to the water pH of samples P83, P274, NP30, NP90; + = calculated values.



+  $b \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 + b_1) + c_1$ . A la différence de M1, dans M2, seuls les coefficients  $a$  et  $b$  continuent à rester spécifiques à un sol donné alors que  $a_1$ ,  $b_1$  et en particulier  $c_1$  deviennent des constantes. Les dernières lignes du *tableau 4* reprennent les relations M2 obtenues pour l'ensemble des éléments. Y figurent également les coefficients de pente ( $k_{(M1)}$ ,  $k_{(M2)}$ ) et de détermination ( $r^2_{(M1)}$ ,  $r^2_{(M2)}$ ) correspondant aux relations  $F_{(\text{estimé})} = k_{(M1)} \cdot F_{(\text{experimental})}$  et  $F_{(\text{estimé})} = k_{(M2)} \cdot F_{(\text{experimental})}$  obtenues en prenant en compte l'ensemble des sols et des traitements et en utilisant respectivement M1 et M2. Compte tenu des valeurs prises par  $r^2_{(M1)}$  et  $r^2_{(M2)}$ , le comportement de tous les éléments peut se décrire de cette façon, à l'exception du cuivre. Pour ce dernier, l'absence fréquente de relation constatée pour un sol donné ( $r^2_{(M1)}$  non significatif) n'empêche pas d'en trouver en considérant l'ensemble des sols ( $r^2_{(M1)} = 0,97$ ), en revanche, la prise en compte d'une valeur de  $c_1$  commune à tous les sols n'est pas possible ( $r^2_{(M2)}$  non significatif).

Le *tableau 5* constitue l'équivalent du *tableau 4* pour des extractions réalisées dans  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Les expressions données dans ses dernières lignes montrent des constantes  $a_1$ ,  $b_1$  et  $c_1$  très proches de celles calculées dans le  $\text{CaCl}_2$ . Aux coefficients  $a$ , et  $b$  spécifiques à chaque sol près, les fractions extraites obéissent donc quasiment aux mêmes lois dans les deux réactifs. Comme précédemment le cadmium se distingue avec une constante  $c_1$  plus élevée par rapport aux autres éléments. Le cuivre continue à constituer une exception avec des valeurs différentes de  $a_1$ ,  $b_1$ , et  $c_1$  dans les deux types d'extraits. Ce phénomène trouve une explication dans le passage d'une relative stabilité des fraction extraites dans le  $\text{CaCl}_2$  à une

augmentation systématique avec l'élévation du pH dans le  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Cette différence de comportement peut elle-même s'expliquer par la présence de  $\text{NH}_3$  qui complexe le cuivre et dont les concentrations en solution augmentent d'autant plus que le milieu est basique (Lebourg *et al.*, 1998).

Les expressions décrivant les variations de  $F(\text{CaCl}_2)$  et  $F(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  dans des *tableaux 4* et *5* laissent prévoir l'existence, pour un sol donné, de relations étroites entre les fractions extraites par les deux réactifs. Dans le cas favorable de gradients de concentration importants comme pour le sol P83 on trouve effectivement des relations telles que  $F(\text{CaCl}_2) = k \cdot F(\text{NH}_4\text{NO}_3)$  avec des coefficients de détermination  $r^2$  très élevés et proches de 0,99 pour tous les éléments, toujours à l'exception du cuivre. En considérant l'ensemble des sept sols avant traitement on obtient le même type de relation pour le cadmium ( $k/r^2 = 1,01/0,94$ ), le nickel ( $1,05/0,98$ ) et le zinc ( $0,82/0,98$ ). Pour ces trois éléments les coefficients  $a$  et  $b$  correspondant aux différents sols dans les expressions M2 (ou M1) sont suffisamment bien corrélés entre les deux milieux pour permettre la prise en compte de l'ensemble de la population, en incluant cette fois, les différents niveaux de traitement ; et on aboutit à des relations telles que  $F(\text{Zn}, \text{CaCl}_2) = 0,82 \cdot F(\text{Zn}, \text{NH}_4\text{NO}_3)$  avec  $r^2 = 0,98$  pour  $n = 42$  (7 sols et 6 traitements). Comme dans le cas d'un seul sol, le cuivre ne présente pas les mêmes tendances et on peut reprendre les explications qui ont déjà été proposées. Pour le plomb une comparaison entre tous les échantillons est difficile à cause des nombreuses valeurs manquantes. Si on se restreint aux sols les plus acides (NP30, NP138, P83) et en considérant

**Tableau 5 - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – Valeurs expérimentales – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>**  
 Coefficients de pente (k) et de détermination (r<sup>2</sup>) pour  $y_{(estimé)} = k.y_{(expérimental)}$  – ns = non significatif.

**Table 5 - NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – Experimental values – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>**  
 Slope (k) and coefficient of determination (r<sup>2</sup>) for  $y_{(estimated)} = k.y_{(experimental)}$  – ns = not significant.

	0 t.ha <sup>-1</sup>	1 t/ha	2 t.ha <sup>-1</sup>	4 t.ha <sup>-1</sup>	8 t.ha <sup>-1</sup>	16 t.ha <sup>-1</sup>	a	b	c	r <sup>2</sup>
<b>P83 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] \text{ (M1)}$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	4				
pH ext	5,02	5,22	5,47	5,96	6,73	6,83	1,044	32E-5	-0,878	>0,99
F[Cd]	0,0824	0,0640	0,0493	0,0275	0,0149	0,0130	-0,041	65E-5	0,302	0,94
F[Cu]	0,0032	0,0031	0,0034	0,0039	0,0060	0,0064	17E-4	4E-5	-0,007	0,95
F[Ni]	0,0133	0,0097	0,0073	0,0044	0,0035	0,0032	-0,006	12E-5	0,043	0,87
F[Pb]	12E-4	84E-5	55E-5	23E-5	10E-5	9E-5	-66E-5	15E-6	0,005	0,88
F[Zn]	0,0799	0,0583	0,0391	0,0146	0,0040	0,0033	-0,046	9E-4	0,326	0,91
<b>P274 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	7,35	7,67	7,80	7,88	7,92	8,06	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] \text{ (M1)}$			
CaCO <sub>3</sub>	1	1	2	2	4	8				
pH ext	6,49	6,77	6,94	7,05	7,08	7,07	1,083	-26E-4	-1,49	0,98
F[Cd]	0,0196	0,0146	0,0129	0,0129	0,0123	0,0190	-0,015	16E-5	0,132	0,96
F[Cu]	0,0021	0,0030	0,0034	0,0038	0,0038	0,0041	31E-4	-3E-6	-0,021	0,99
F[Ni]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Pb]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Zn]	0,0018	0,0008	0,0006	0,0004	0,0004	0,0008	-27E-4	15E-6	0,022	0,80
<b>NP30 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	4,69	4,61	4,78	5,21	5,91	7,33	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] \text{ (M1)}$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	2				
pH ext	4,01	4,07	4,22	4,54	5,23	6,71	0,933	0,046	-0,292	>0,99
F[Cd]	0,2049	0,2049	0,1696	0,1201	0,0459	0,0106	-0,125	36E-3	0,780	0,99
F[Cu]	0,0050	0,0051	0,0045	0,0042	0,0049	0,0091	-13E-5	11E-4	53E-4	0,96
F[Ni]	0,0406	0,0393	0,0303	0,0188	0,0076	0,0071	-25E-3	93E-4	0,155	0,93
F[Pb]	26E-4	26E-4	18E-4	9E-4	3E-4	0E-4	-18E-4	60E-5	0,011	0,86
F[Zn]	0,0422	0,0431	0,0355	0,0221	0,0054	0,0003	-30E-3	95E-4	0,179	0,99
<b>NP90 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>										
pH <sub>eau</sub>	6,31	6,72	7,19	7,51	7,58	7,61	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] \text{ (M1)}$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	1	3	6				
pH ext	5,85	6,02	6,52	6,81	6,99	7,02	0,858	40E-4	0,365	0,98
F[Cd]	0,0455	0,0313	0,0170	0,0142	0,0114	0,0114	-0,026	5,8E-5	0,207	0,96
F[Cu]	0,0034	0,0040	0,0055	0,0066	0,0076	0,0076	29E-4	2,1E-5	-0,016	0,99
F[Ni]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Pb]	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Non détecté			
F[Zn]	0,0082	0,0036	0,0009	0,0004	0,0002	0,0002	-61E-4	3,1E-5	0,046	0,90
<b>Tous les sols NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub></b>										
	$F = a.(pH_{eau} + a_1) zzz + b.([CaCO_3]^2 + b_1) + c_1 \text{ (M2)}$						$k_{(M1)}/r^2_{(M1)}$		$k_{(M2)}/r^2_{(M2)}$	
Cd	$F = a.(pH - 6,84) + b.([CaCO_3]^2 - 2,9) + 0,028$						0,99/0,98		0,99/0,97	
Cu	$F = a.(pH - 7,81) + b.([CaCO_3]^2 - 0,5) + 0,006$						0,92/0,87		ns	
Ni	$F = a.(pH - 6,50) + b.([CaCO_3]^2 - 1,2) + 0,004$						1,02/0,96		1,00/0,95	
Pb	$F = a.(pH - 7,03) + b.([CaCO_3]^2 - 2,9) + 0,000$						ns		ns	
Zn	$F = a.(pH - 7,03) + b.([CaCO_3]^2 - 3,5) + 0,003$						0,99/0,96		0,99/0,94	

les différents niveaux de chaulage, on observe des évolutions similaires dans les deux réactifs comme déjà signalé pour le sol P83, sans pour autant pouvoir en tirer des conclusions à un niveau plus général.

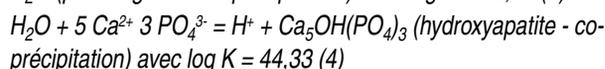
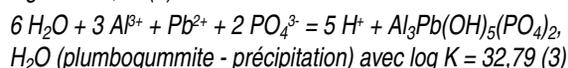
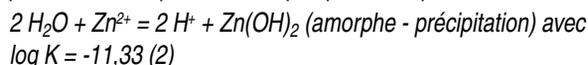
Au final, cet ensemble d'observations permet de conclure à un comportement quasiment identique de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  vis à vis de Cd, Ni et Zn ainsi que l'absence de singularité dans le cadre d'une population observée regroupant des sols pollués, non pollués, neutres ou acides. Le cuivre présente un comportement particulier et malgré des observations concourant à l'inclure dans le groupe des trois premiers éléments il est difficile de statuer définitivement sur le cas du plomb faute de données suffisantes.

### Note complémentaire 1 :

Comme le rappellent Feng et al. (2005), il est admis que les sels neutres extraient préférentiellement les formes échangeables des ETM et on peut considérer des réactions de type :



Nos résultats montrent que les quantités échangées diminuent avec l'augmentation du pH et on peut dès lors s'interroger sur les nouvelles formes prises par les ETM. En première approche, on ne peut exclure des phénomènes de précipitation ou de coprécipitation dont on peut donner quelques exemples :



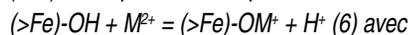
Toutefois, on peut remarquer que toutes ces réactions génèrent des protons et ne seront déplacées vers la précipitation qu'en milieu basique alors que la diminution des formes échangeables apparaît déjà en milieu encore acide. Dans ces conditions, on peut exclure les réactions de précipitation, au moins pour les pH les plus acides, ce qui est par ailleurs bien représenté par les relations  $F = a.pH + b[\text{CaCO}_3]^p + c$  et qui, finalement, distinguent les deux domaines. A noter que le carbonate de calcium est à considérer ici comme source d'ions  $\text{CO}_3^{2-}$  eux mêmes susceptibles de modifier le statut acido-basique de leur environnement ce qui n'implique pas obligatoirement une formation d'espèces carbonatées au niveau des ETM.

Dans ce contexte, la diminution des fractions échangeable est d'autant plus paradoxale que, comme l'avait montré le tableau 2 et comme l'ont déjà signalé Ciesielski et Sterckeman (1997), la CEC augmente avec les valeurs de pH et ce d'autant plus que le taux de matière organique est élevé. Il convient dès lors d'envisager des réactions avec d'autres sites et d'autres types de liaisons. Au vu des résultats, la réactivité de ces derniers doit augmenter avec le pH et conduire à des niveaux de rétention insensibles à l'action des solutions salines utilisées. Comme de nombreux auteurs parmi lesquels, Lee et al. (1998) ou Wu et al. (2003),

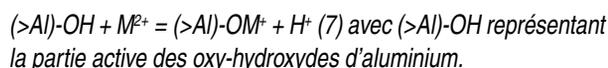
nous retiendrons des interactions avec la matière organique et les oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium avec des schémas réactionnels tels que :



$(\text{MO})\text{-OH}$  représentant la partie active de la matière organique.



$(>\text{Fe})\text{-OH}$  représentant la partie active des oxy-hydroxydes de fer.



### Bilan des solutions de sels neutres :

En définitive, pour généraliser l'action des sels neutres, on peut conclure à :

- Une relation étroite entre les  $\text{pH}_{\text{extraits}}$  et les  $\text{pH}_{\text{eau}}$  des échantillons qui fait que les sels neutres, malgré une acidification du milieu, traduisent quasiment sans altération les effets que le chaulage induit sur l'équilibre acido-basique initial des sols.
- Une influence déterminante du pH sur les quantités solubilisées qui relègue au second plan les autres caractéristiques des sols à tel point qu'on peut extraire plus d'ETM en sol non pollué acide qu'en sol pollué basique.
- Une équivalence des niveaux d'extractibilité de Cd, Ni et Zn dans les solutions de chlorure de calcium ou de nitrate d'ammonium. Sans aller jusqu'à l'interchangeabilité des résultats, au vu des essais, on ne voit pas ce qui pourrait différencier fondamentalement les deux méthodes. L'évolution des quantités extraites présente un caractère homogène, ce qui laisserait sous entendre l'existence d'un mécanisme commun. Sukreeyapongse et al., (2002) étaient déjà arrivés aux mêmes conclusions dans le cadre d'une expérimentation différente de la nôtre.
- Une limitation d'utilisation de ces deux réactifs pour des éléments comme le nickel et le plomb dès que le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  devient supérieur à 7 car on atteint alors les limites de détection de systèmes de mesure aussi performants que l'ICP-MS.
- Des formes échangeables qui disparaissent lorsque le pH augmente alors que la CEC elle-même augmente (tableau 2) et que les milieux sont encore acides. En excluant, au moins dans ce domaine, des réactions de précipitation, on peut envisager un déplacement des ETM sur des sites (de la matière organique, des oxy-hydroxydes) dont la réactivité augmente avec le pH. La rupture des liaisons ainsi créées, insensible aux sels neutres, va nécessiter des solutions d'extraction plus réactives.

### Solutions complexantes

#### Réactif EDTA<sub>(neutre)</sub>

Contrairement aux autres réactifs, EDTA<sub>(neutre)</sub> et EDTA<sub>(acide)</sub> ne sont pas utilisés de manière courante et ont été conçus spécialement pour répondre aux besoins de cette étude. Comme indiqué

dans le chapitre « matériel et méthodes », ils ne diffèrent que par la neutralisation des deux dernières fonctions protonées de  $\text{EDTA}_{\text{Na}_2\text{H}_2}$  dans  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  contrairement à  $\text{EDTA}_{\text{(acide)}}$ . La neutralisation s'arrêtant juste au point d'équivalence d'une courbe correspondant à la titration d'un acide fort par une base forte,  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  est sensible à la moindre variation de pH. C'est ce que montre la *figure 3* : les pH des extraits obtenus avec  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  sont bien corrélés aux  $\text{pH}_{\text{eau}}$  des échantillons comme l'étaient les sels neutres également dépourvus de tout pouvoir tampon. En l'absence de ce dernier, ce sont les caractéristiques acido-basiques des sols qui déterminent les pH des extraits. A noter que dans la *figure 3*, comme dans les précédentes, les segments de droites représentés ne relient pas les valeurs expérimentales mais des valeurs calculées (+), en utilisant les équations  $\text{pH}_{\text{(extrait)}} = a \cdot \text{pH}_{\text{(eau)}} + b \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c$ .

Dans la *figure 4*, pour les graphiques concernant  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$ , on voit que malgré des quantités solubilisées beaucoup plus importantes qu'avec les sels neutres, les variations de pH provoquent également une diminution des fractions de plomb extraites. Comme précédemment pour les valeurs de pH, les variations des fractions d'ETM extraites (F) sont fidèlement représentées par des relations (M1) :  $F = a \cdot \text{pH}_{\text{(eau)}} + b \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c$ .

Le *tableau 6* résume les valeurs obtenues pour a, b et c pour l'ensemble des éléments dans le cas des sols P83 et P274. Y figurent également les coefficients de détermination  $r^2_{\text{(M1)}}$  relatifs aux relations  $F_{\text{(estimé)}} = k_{\text{(M1)}} \cdot F_{\text{(expérimental)}}$  pour chacun des sols avec des valeurs généralement d'autant plus élevées que les gradients de variation de F sont importants. On peut noter que dans le domaine de pH observé, les fractions extraites dans le sol P83 sont peu affectées par la présence de  $\text{CaCO}_3$  dont les teneurs restent faibles. Dans ces conditions, le second terme de l'équation a peu d'effet, ce qui conduit à des relations étroites pour tous les éléments lorsqu'on les compare entre eux. On obtient par exemple,  $F(\text{Pb}) = 2,85 \cdot F(\text{Ni}) + 0,058$  avec  $r^2 = 0,99$ . Les données du *tableau 6* conduisent à d'autres exemples de ce genre et montrent une similitude de comportement de l'ensemble des éléments en fonction du pH.

Dès que, comme pour le sol P274, le domaine de pH exploré empiète significativement sur des valeurs basiques, les relations entre les éléments se dégradent. Par exemple  $F(\text{Pb})$  et  $F(\text{Ni})$  ne sont plus liés par une relation linéaire lorsqu'on prend en compte tous les points, et les données du *tableau 6* permettent de généraliser ce constat aux autres éléments. Les écarts les plus importants s'observent pour les valeurs de pH les plus élevées et les accumulations de  $\text{CaCO}_3$  consécutives au chaulage, les plus fortes. Dans un tel contexte on ne peut pas exclure une nouvelle fois la présence de composés précipités ou co-précipités induite par le chaulage, composés qui vont présenter des résistances spécifiques à l'action des réactifs.

Sauf quelques considérations ponctuelles, nous avons choisi de nous affranchir de cette zone en ne prenant en compte, dans les discussions à venir, que les coefficients a et c des équations précédentes. Ce faisant, on limite l'étude des phénomènes obser-

vés au domaine où le  $\text{CaCO}_3$  est absent ou en faibles teneurs et par conséquent aux pH acides ou neutres. Le *tableau 7.1* donne les valeurs de a et c pour  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  pour l'ensemble des sols et des éléments ainsi que les valeurs de F calculées pour un pH de 7, notées  $F_{(7)}$ . Les valeurs moyennes données pour chaque élément en prenant en compte les sept sols ne sont représentatives que de la population observée mais vont nous permettre de généraliser un peu plus les tendances relevées. On obtient  $\text{Cd} (0,539) > \text{Zn} (0,122) > \text{Pb} (0,105) > \text{Cu} (0,097) > \text{Ni} (0,016 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1})$ . Les mêmes calculs réalisés pour  $F_{(5)}$  nous auraient conduits à des valeurs sensiblement plus élevées  $\text{Cd} (0,717) > \text{Pb} (0,254) > \text{Zn} (0,215) > \text{Cu} (0,158) > \text{Ni} (0,061 \text{ mg} \cdot \text{mg}^{-1})$  et confirment une influence importante du pH pouvant même conduire à des inversions dans les niveaux d'extraction d'éléments comme Pb et Zn.

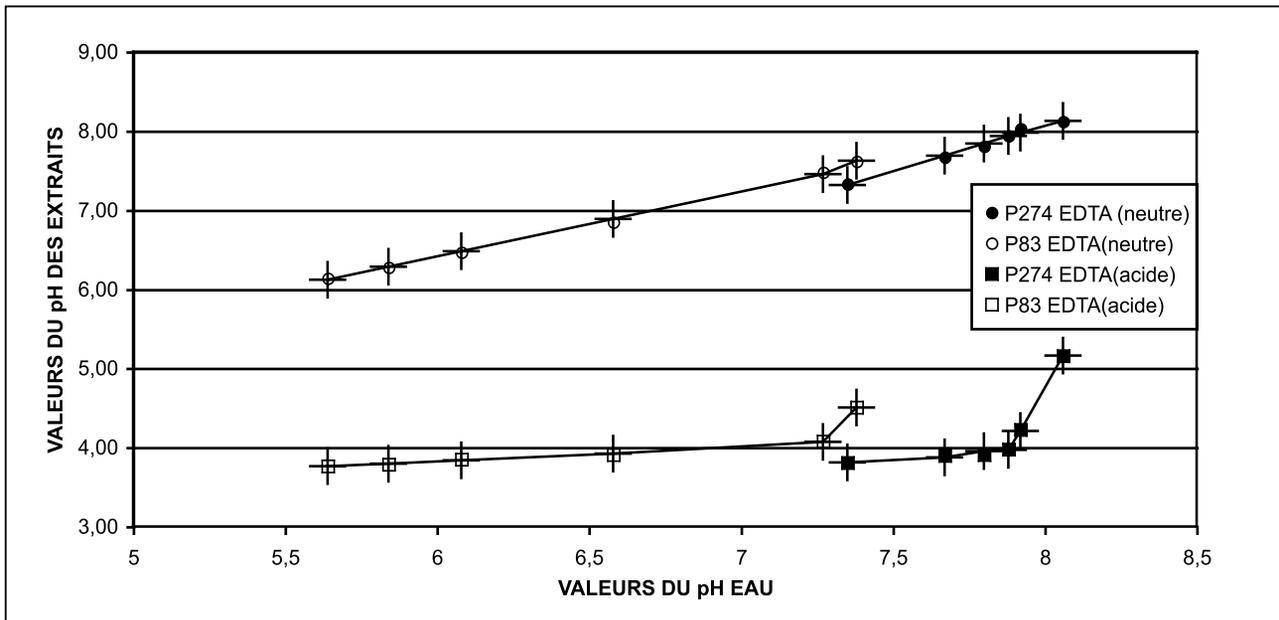
Avant d'aborder les cas de réactifs qui vont modifier significativement les conditions acido-basiques des milieux d'extraction par rapport aux sels neutres et à  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$ , on peut revenir sur certaines analogies constatées entre ces derniers. Comme pour les sels neutres, les expressions M1 obtenues avec  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  peuvent prendre un caractère plus général du fait de la relation existant entre c d'une part et a et b d'autre part. Cette dernière conduit aux expressions M2 reportées en fin de *tableau 6* avec des critères de caractérisation hautement significatifs identiques à ceux des *tableaux 4 et 5*. Si les propriétés de l'EDTA ont fortement changé les niveaux d'extraction des ETM, les conditions de son utilisation dans  $\text{EDTA}_{\text{(neutre)}}$  n'ont pas modifié fondamentalement le statut acido-basique des milieux d'extraction comparé à celui des sels neutres. Dans ces conditions, l'effet du pH continue à transparaître de manière quasi identique dans tous ces milieux. On remarquera que l'incertitude à positionner le plomb par rapport à Cd, Ni et Zn avec  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  est ici partiellement levée vis-à-vis des relations M1 et M2. Il en est de même du cuivre qui perd également de sa spécificité mais on verra par la suite que les divergences observées pour ces deux éléments se maintiennent dans certains cas, sinon en termes de nature des mécanismes mis en jeu, au moins en termes d'amplitude des phénomènes observés.

### Note complémentaire 2 :

Contrairement aux sels neutres, les solutions d'EDTA ( $L^4$ ) sont susceptibles d'extraire des fractions beaucoup moins labiles et en quantités beaucoup plus importantes que des simples formes échangeables (Paya-Perez et al., 1998). Il convient dès lors de raisonner en termes de compétitions élargies à l'ensemble des réactions (1) à (7) données précédemment et des réactions de complexation de type  $L^4 + M^{2+} = LM^2$  (8).  $M^{2+}$  représente ici un cation métallique avec des log K compris entre 18 et 20,5 pour les cinq ETM considérés. En écartant les domaines où le chaulage pouvait induire des réactions de précipitation ou co-précipitation, on limite l'action des réactifs à des interactions avec des phases solides déjà présentes avant chaulage comme la matière organique, les oxy-hydroxydes d'aluminium, de fer, de

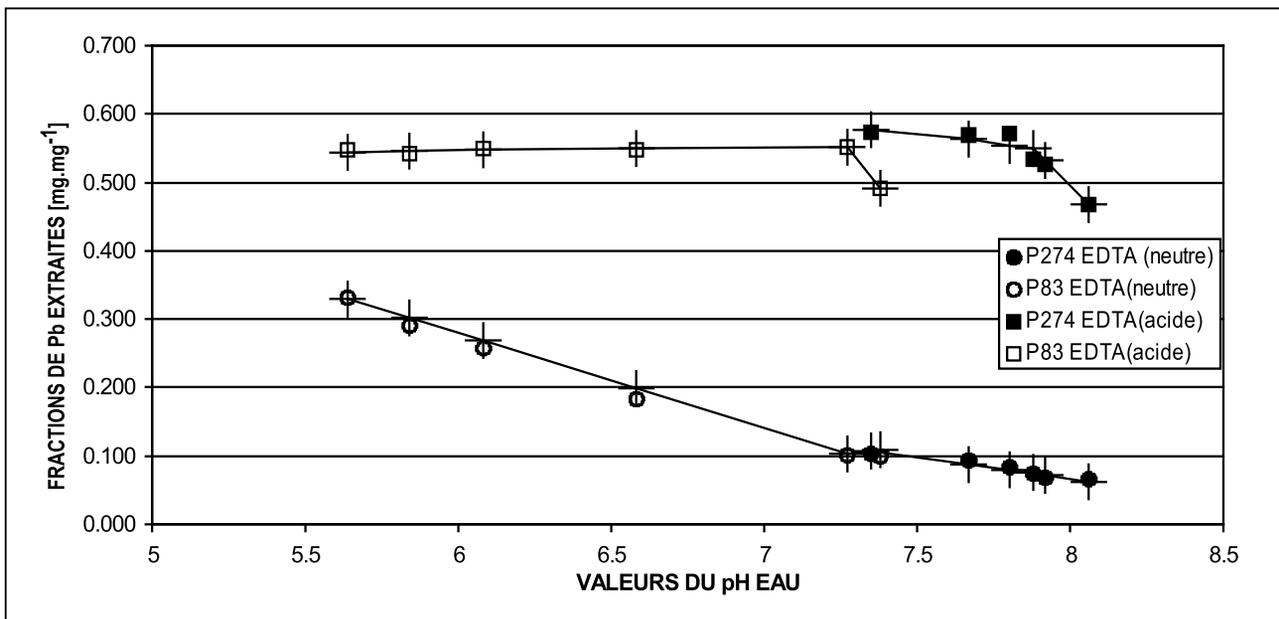
**Figure 3** - Evolution du pH des extraits  $EDTA_{(neutre)}$  et  $EDTA_{(acide)}$  en fonction du  $pH_{eau}$  des échantillons P83 et P274 ;  
+ = Valeurs calculées.

**Figure 3** - Values of pH in  $EDTA_{(neutre)}$  and  $EDTA_{(acide)}$  extracts according to the water pH for samples P83 and P274;  
+ = Calculated values.



**Figure 4** - Evolution des fractions de plomb total extraites par  $EDTA_{(neutre)}$  et  $EDTA_{(acide)}$  en fonction du  $pH_{eau}$  des échantillons P83 et P274 ; + = valeurs calculées.

**Figure 4** - Fractions of total lead extracted with  $EDTA_{(neutre)}$  and  $EDTA_{(acide)}$  according to the water pH of samples P83 and P274;  
+ = calculated values.



**Tableau 6 - EDTA – Valeurs expérimentales – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>**  
 Coefficients de pente (k) et de détermination (r<sup>2</sup>) pour  $y_{(estimé)} = k.y_{(expérimental)}$  – ns = non significatif.

**Table 6 - EDTA – Experimental values – Coefficients a, b, c, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>**  
 Slope (k) and coefficient of determination (r<sup>2</sup>) for  $y_{(estimated)} = k.y_{(experimental)}$  – ns = not significant.

	0 t.ha <sup>-1</sup>	1 t/ha	2 t.ha <sup>-1</sup>	4 t.ha <sup>-1</sup>	8 t.ha <sup>-1</sup>	16 t.ha <sup>-1</sup>	a	b	c	r <sup>2</sup>
<b>P83 EDTA neutre</b>										
pH <sub>eau</sub>	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	4				
pH ext	6,14	6,28	6,47	6,85	7,48	7,62	0,817	51E-4	1,51	0,99
F[Cd]	0,796	0,749	0,753	0,714	0,628	0,653	-0,095	18E-4	1,32	0,96
F[Cu]	0,229	0,206	0,185	0,144	0,098	0,093	-0,080	57E-5	0,67	0,99
F[Ni]	0,099	0,082	0,066	0,038	0,018	0,017	-0,050	73E-5	0,37	0,97
F[Pb]	0,104	0,094	0,084	0,074	0,068	0,066	-0,140	14E-4	1,12	0,99
F[Zn]	0,432	0,400	0,397	0,353	0,272	0,277	-0,094	59E-5	0,96	0,98
<b>P274 EDTA neutre</b>										
pH <sub>eau</sub>	7,35	7,67	7,80	7,88	7,92	8,06	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	1	1	2	2	4	8				
pH ext	7,33	7,67	7,81	7,94	8,03	8,12	1,174	-31E-5	-1,32	0,99
F[Cd]	0,496	0,488	0,475	0,458	0,448	0,432	-0,069	-33E-5	1,00	0,91
F[Cu]	0,086	0,093	0,086	0,078	0,071	0,079	-0,019	94E-7	0,23	ns
F[Ni]	0,009	0,004	0,004	0,003	0,003	0,003	-0,013	51E-6	0,10	0,96
F[Pb]	0,332	0,290	0,258	0,183	0,101	0,100	-0,059	-43E-7	0,54	0,92
F[Zn]	0,124	0,101	0,100	0,096	0,094	0,085	-0,053	-42E-7	0,51	0,97
<b>P83 EDTA acide</b>										
pH <sub>eau</sub>	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	4				
pH ext	3,77	3,79	3,85	3,91	4,08	4,51	0,172	28E-3	2,79	0,99
F[Cd]	0,849	0,822	0,849	0,796	0,841	0,770	-0,006	-34E-4	0,87	ns
F[Cu]	0,426	0,427	0,447	0,442	0,475	0,404	0,031	-46E-4	0,25	0,90
F[Ni]	0,189	0,192	0,189	0,168	0,168	0,142	-0,016	-14E-4	0,28	0,93
F[Pb]	0,547	0,542	0,549	0,548	0,553	0,491	0,007	-40E-4	0,51	0,99
F[Zn]	0,478	0,462	0,476	0,441	0,459	0,418	-0,012	-20E-4	0,54	0,67
<b>P274 EDTA acide</b>										
pH <sub>eau</sub>	7,35	7,67	7,80	7,88	7,92	8,06	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	1	1	2	2	4	8				
pH ext	3,81	3,90	3,91	3,98	4,23	5,16	0,192	19E-3	2,38	0,99
F[Cd]	0,863	0,846	0,865	0,809	0,810	0,755	-0,064	-10E-4	1,34	0,80
F[Cu]	0,345	0,398	0,393	0,373	0,348	0,326	0,056	-12E-4	-0,05	ns
F[Ni]	0,095	0,083	0,088	0,081	0,080	0,069	-0,021	-16E-5	0,25	0,89
F[Pb]	0,572	0,570	0,572	0,534	0,526	0,468	-0,047	-12E-4	0,93	0,90
F[Zn]	0,286	0,262	0,268	0,257	0,253	0,214	-0,043	-60E-4	0,60	0,96
<b>Tous les sols EDTA neutre</b>										
	$F = a.(pH_{eau} + a_1) + b.([CaCO_3]^2 + b_1) + c_1 (M2)$						$k_{(M1)}/r^2_{(M1)}$		$k_{(M2)}/r^2_{(M2)}$	
Cd	$F = a.(pH - 7,90) + b.([CaCO_3]^2 + 10) + 0,452$						1,00/0,99		0,99/0,86	
Cu	$F = a.(pH - 7,01) + b.([CaCO_3]^2 - 1,1) + 0,094$						1,00/0,99		0,98/0,88	
Ni	$F = a.(pH - 7,41) + b.([CaCO_3]^2 - 1,6) + 0,079$						1,00/0,99		1,00/0,99	
Pb	$F = a.(pH - 7,61) + b.([CaCO_3]^2 - 13) + 0,073$						1,02/0,99		1,01/0,97	
Zn	$F = a.(pH - 10,3) + b.([CaCO_3]^2 - 6,7) - 0,024$						1,00/0,99		0,97/0,93	

manganèse ou encore des composés endogènes ou exogènes (sols pollués) susceptibles de s'altérer. Ce faisant, comme les niveaux d'extraction diminuent avec le pH, on est amené à envisager trois hypothèses :

- Des capacités de rétention de la matière organique et des oxy-hydroxydes qui augmentent avec le pH.

- Un degré d'altération des espèces minéralogiques (composés endogènes ou exogènes) qui diminue également avec le pH. Sachant toutefois que, quel que soit le niveau de solubilisation, il ne s'agit pas d'une entité indépendante qui échapperait aux redistributions générées par les propriétés de rétention de la phase solide.

- Une efficacité d'extraction du réactif qui décroît avec le pH. Sur ce dernier point et dans un premier temps on admettra une réactivité indépendante du pH. Les justifications, nécessitant de considérer le pH mais aussi les teneurs en calcium en solution et le degré de saturation du réactif, seront apportées au fil du texte.

A ce titre et en première remarque, nous considérons pouvoir raisonnablement négliger l'incidence des concentrations en calcium apportées par le chaulage sur une éventuelle diminution de la disponibilité de l'EDTA vis-à-vis des ETM. D'abord parce que du calcium est déjà apporté en quantité constante et non négligeable par le réactif. Ensuite, en remarquant que la réaction  $L^{4-} + Ca^{2+} = LCa^{2-}$  (10) avec un  $\log K$  de 12,42 ne peut concurrencer, dans les conditions des essais, la complexation des ETM dont les  $\log K$  sont bien supérieurs.

### Réactif EDTA<sub>(acide)</sub>

Avec EDTA<sub>(neutre)</sub>, les caractéristiques acido-basiques des sols étaient préservées et continuaient à déterminer les pH des extraits. Il en est différemment avec EDTA<sub>(acide)</sub> dont l'acidité libre n'a pas été neutralisée et influence le pH des extraits comme le montre la figure 3. Tout d'abord, on observe que le réactif acidifie fortement le milieu. Au fil de l'intensité du chaulage, on assiste d'abord à une augmentation modérée du pH, suivie d'un accroissement beaucoup plus net dès que le carbonate de calcium est en excès suffisant. Plus encore qu'avec les sels neutres et EDTA<sub>(neutre)</sub>, on peut noter la pertinence d'une représentation des variations à l'aide d'une fonction telle que  $pH_{(extrait)} = a.pH_{(eau)} + b.[CaCO_3]^2 + c$ . Le tableau 6 résume les valeurs obtenues pour les sols P83 et P274 et montre des coefficients (a) beaucoup plus faibles qu'avec EDTA<sub>(neutre)</sub> qui traduisent, hors zone d'influence du calcaire, une relative stabilité de pH des extraits. On remarque dans le tableau 7.1 que les fractions  $F_{(7)}$  extraites avec EDTA<sub>(acide)</sub> sont systématiquement supérieures à celles extraites avec EDTA<sub>(neutre)</sub> et peuvent apparaître, toujours hors zone d'influence du calcaire, relativement stables comme le montre la figure 4 pour le plomb. On note également que dans certains cas les coefficients (a) sont positifs et traduisent une augmentation des fractions extraites avec celle du pH contrairement à ce qui a été observé jusqu'à présent. En terme de fréquence et

d'amplitude, ce phénomène touche plus particulièrement le plomb et le cuivre. Dans ces conditions, les relations entre c et a et b tendent à se dégrader et nous avons préféré ne plus faire état des expressions M2 pour EDTA<sub>(acide)</sub> ainsi que pour les trois réactifs suivants.

### Note complémentaire 3 :

L'explication quantitative des augmentations en fonction du pH nécessite la prise en compte des espèces en solution et en particulier des ions libres  $M^{2+}$  qu'on peut estimer par calcul. Cet aspect n'est pas envisagé ici et on se limitera à signaler qu'à partir d'un certain niveau de concentrations en solution, la capacité des phases de rétention peut se trouver limitée pour certains éléments suite à une compétition entre ETM et avec des éléments comme l'aluminium ou le fer. Par exemple, le sol NP138 sensible au phénomène d'augmentation est un sol pauvre en argile et en matière organique avec des quantités de fer solubilisées par EDTA<sub>(acide)</sub> de l'ordre du  $g.kg^{-1}$ .

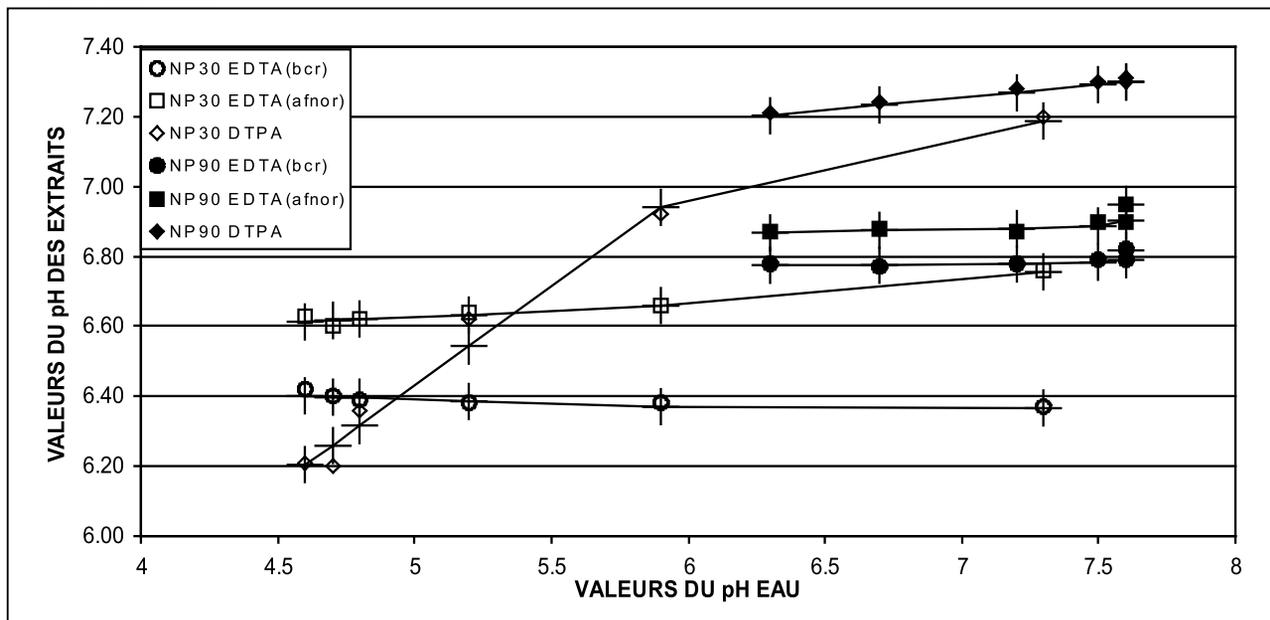
D'un autre point de vue, la mise en solution de quantités importantes de fer nous amène à reconsidérer la persistance, possibilité que nous avons maintenue jusqu'à présent, d'une adsorption sur les oxy-hydroxydes (réactions 6 et 7) en présence d'EDTA. Il est en effet difficile de concevoir que ce phénomène ne s'altère pas alors qu'on dissout les éléments qui en sont l'origine. On peut citer les travaux de Liu et al. (2006) - qui identifient les fractions persistant après une extraction à l'EDTA - et ceux de Wu et al. (2003) - qui montrent que les capacités de rétention du plomb par la goëthite diminuent de manière conséquente en présence d'EDTA alors que celles des acides humiques se maintiennent dans les mêmes conditions à un niveau non négligeable - pour conforter cette hypothèse. Dans ces conditions et à partir de maintenant, nous allons privilégier dans notre raisonnement, les compétitions entre réactifs complexants et phénomènes de rétention par la matière organique (réaction 5).

En considérant l'ensemble de la population de sols on peut établir un classement des niveaux d'extractibilité pour chaque élément en considérant les valeurs moyennes de  $F_{(7)}$  et on aboutit à : Cd (0,838) > Pb (0,482) > Cu (0,304) > Zn (0,224) > Ni (0,095  $mg.mg^{-1}$ ). La prise en compte de  $F_{(5)}$  conduit à des valeurs peu différentes : Cd (0,878) > Pb (0,426) > Cu (0,313) > Zn (0,242) > Ni (0,124  $mg.mg^{-1}$ ) qui confirment une relative indépendance vis-à-vis du pH.

Le fait d'extraire à des pH acides et stables entraîne une augmentation des fractions mises en solution ainsi que leur relative stabilité par rapport à l'EDTA<sub>(neutre)</sub>. Les chutes observées lorsqu'il y a présence de  $CaCO_3$  (figure 4 par exemple) peuvent s'expliquer par la présence de composés précipités ou co-précipités produits par le chaulage et laissés inaltérés par le réactif ne serait-ce que pour des raisons de cinétique de dissolution. L'hypothèse d'une rétention par la matière organique dépendante du pH reste plausible, elle serait ici fortement réduite car les extractions s'effectuent

**Figure 5** - Evolution du pH des extraits  $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$ ,  $\text{EDTA}_{(\text{afnor})}$  et DTPA en fonction du  $\text{pH}_{\text{eau}}$  des échantillons NP30 et NP90 ; + = Valeurs calculées.

**Figure 5** - Values of pH in  $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$ ,  $\text{EDTA}_{(\text{afnor})}$  and DTPA extracts according to the water pH for samples NP30 and NP90; + = Calculated values.



en milieu acide. La dissolution plus importante qu'avec  $\text{EDTA}_{(\text{neutre})}$  de certaines espèces minéralogiques ne peut elle-même être écartée et risque d'être finalement d'autant plus perceptible que les capacités de rétention par la matière organique sont réduites. C'est ce qu'on observe en comparant les valeurs de  $F_{(7)}$  du *tableau 7.1* qui présentent une augmentation pour les sols pollués (P) par rapport aux sols non pollués (NP). Il ne s'agit toutefois pas d'une règle générale car pour le cadmium, malgré de forts gradients de concentration, les écarts restent très faibles et non significatifs.

#### Note complémentaire 4 :

On peut remarquer qu'une acidification des milieux n'entame en rien la réactivité de l'EDTA car des réactions de type  $L^+ + M^{2+} + H^+ = LHM$  (9) sont toujours possibles avec des  $\log K$  compris entre 21,5 et 24 pour les cinq ETM considérés. En revanche, la compétition en faveur d'une complexation par l'EDTA va se trouver facilitée car l'équilibre (5) va avoir tendance à se déplacer vers la libération des ions  $M^{2+}$  à cause de l'augmentation de la concentration en ions  $H^+$ .

#### Réactif $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$

Comme le montre la *figure 5* pour l'évolution du pH des extraits des sols NP30 et NP90, à l'instar de  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$ , nous sommes en présence d'un réactif à fort pouvoir tampon qui, en stabilisant les valeurs, masque les modifications induites par l'addition de carbonate de calcium tant que ce dernier n'est pas en excès significatif. La *figure 6*, traitant du cas du zinc, illustre la relation entre le pH

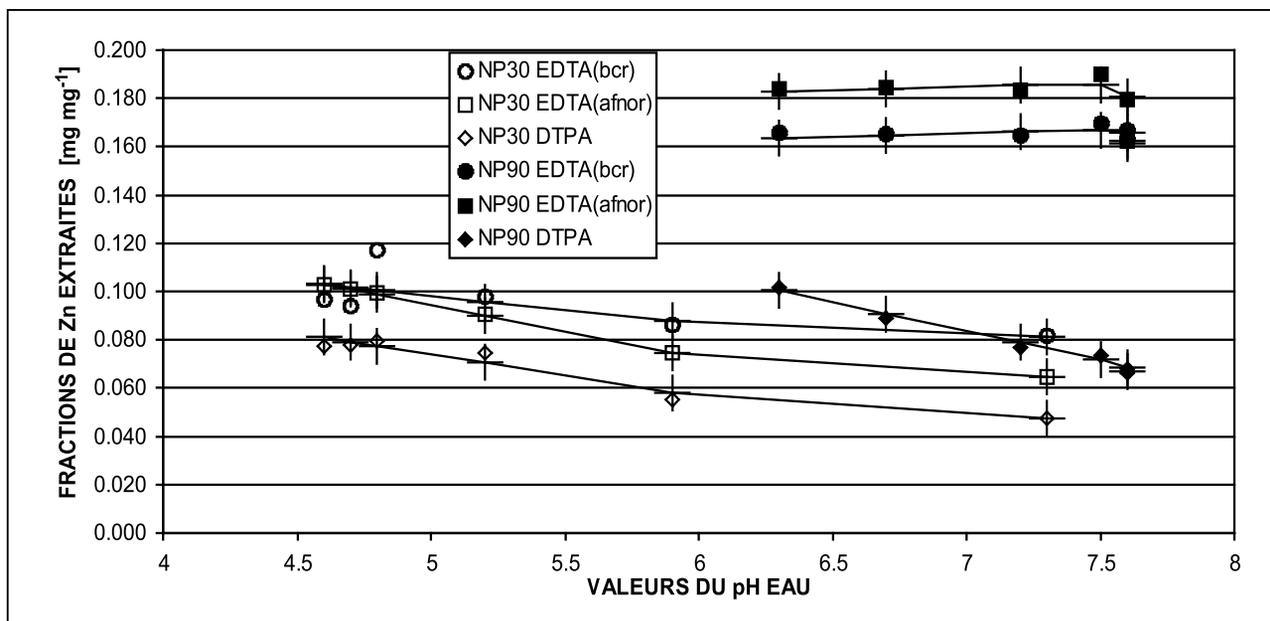
et les fractions extraites qui varient en sens inverse. Le *tableau 8* donne le détail des valeurs obtenues pour l'ensemble des éléments et montre une nouvelle fois la justesse, déjà perceptible dans les figures précédentes, de la relation  $y = a \cdot \text{pH}_{(\text{eau})} + b \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c$  dans laquelle  $y$  représente soit le pH des extraits, soit les fractions mises en solution. Comme pour  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$  certaines valeurs de (a) sont positives et touchent les mêmes éléments et les mêmes sols. Les fractions extraites restent également relativement constantes pour tous les éléments avec des valeurs moyennes respectives de  $F_{(7)}$  et  $F_{(5)}$  telles que :  $\text{Cd} (0,722) > \text{Pb} (0,410) > \text{Cu} (0,329) > \text{Zn} (0,187) > \text{Ni} (0,092 \text{ mg.mg}^{-1})$  et  $\text{Cd} (0,752) > \text{Pb} (0,388) > \text{Cu} (0,291) > \text{Zn} (0,220) > \text{Ni} (0,111 \text{ mg.mg}^{-1})$ . Si on compare ces valeurs moyennes (x) avec celles obtenues avec  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$  (y) on obtient dans l'exemple de  $F_{(7)}$  une relation linéaire ( $y = 1,13 \cdot x$ ,  $r^2 = 0,98$ ) qui met en évidence une différence entre les deux réactifs mais qui se traduit par un décalage constant de 13 % des fractions extraites et ce pour tous les éléments. On peut vérifier à l'aide du *tableau 7.1* que ce type de relation existe déjà pour les échantillons pris individuellement et qu'il ne s'agit pas d'un simple effet « moyenne ». Dans ces conditions, on aboutit à la conclusion que pour un sol et un pH donnés les fractions extraites par  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$  et  $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$  restent dans un rapport quasiment constant pour tous les éléments considérés.

#### Note complémentaire 5 :

Malgré un écart de pratiquement trois unités pH entre les  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$  et  $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$ , les fractions extraites restent compara-

**Figure 6** - Evolution des fractions de zinc total extraites par  $EDTA_{(bcr)}$ ,  $EDTA_{(afnor)}$  et DTPA en fonction du  $pH_{eau}$  des échantillons NP30 et NP90 ; + = valeurs calculées.

**Figure 6** - Fractions of total zinc extracted with  $EDTA_{(bcr)}$ ,  $EDTA_{(afnor)}$  and DTPA according to the water pH of samples NP30 and NP90; + = calculated values.



bles. La diminution des concentrations en protons avec  $EDTA_{(bcr)}$  induit un déplacement vers la droite de la réaction (5) et conduit à une augmentation de la capacité de rétention des phases concernées. Au contraire, une augmentation de la concentration en  $EDTA$  ( $L^+$ ) provoque une diminution des ions  $M^{2+}$  dans la réaction (8) avec un effet inverse sur la réaction (5). Ce qui est constaté ici, pour l'ensemble des éléments, est l'équivalence entre la diminution du pH dans  $EDTA_{(acide)}$  et l'augmentation de la concentration en  $EDTA$  dans  $EDTA_{(bcr)}$ . Une autre conséquence de la stabilité des fractions extraites est qu'elle entraînerait celle, peu plausible, de fractions solubilisées de composés endogènes ou exogènes d'origines minéralogiques diverses dans deux milieux différents. Ce constat ne fait que conforter une de nos remarques précédentes, à savoir, que ce qui nous est perceptible ce ne sont pas tant les phénomènes de dissolution éventuels mais ce qui résulte de leur redistribution entre les phases liquide et solide dans un réactif ou un milieu donné.

#### Réactif $EDTA_{(afnor)}$

Les figures 5 et 6 montrent les positionnements très proches du pH des extraits ainsi que des fractions de zinc extraites par  $EDTA_{(bcr)}$  et  $EDTA_{(afnor)}$ . Ce dernier réactif possède également un pouvoir tampon important lequel entraîne une relative stabilité des fractions extraites. Si on considère les valeurs moyennes de  $F_{(7)}$  (tableau 7.2) et  $F_{(5)}$  on obtient respectivement  $Cd$  (0,702) >  $Pb$  (0,372) >  $Cu$  (0,278) >  $Zn$  (0,178) >  $Ni$  (0,065

$mg \cdot mg^{-1}$ ) et  $Cd$  (0,770) >  $Pb$  (0,359) >  $Cu$  (0,259) >  $Zn$  (0,193) >  $Ni$  (0,099  $mg \cdot mg^{-1}$ ). Lorsqu'on compare les valeurs  $F_{(7)}$  (x) à celles obtenues avec  $EDTA_{(bcr)}$  (y) on obtient de nouveau une relation linéaire telle que  $y = 1,06 \cdot x$  avec  $r^2 = 0,99$  et en toute logique, la comparaison avec  $EDTA_{(acide)}$  (y) conduit à  $y = 1,21 \cdot x$  avec  $r^2 > 0,99$ . La prise en compte d'un autre niveau de pH, ( $F_{(5)}$ ) par exemple, aboutit aux mêmes résultats avec juste de légères variations dans les coefficients de pente des droites de régression. A  $EDTA_{(acide)}$  et  $EDTA_{(bcr)}$  s'ajoute donc  $EDTA_{(afnor)}$  et, soumis à l'action de ces trois réactifs, les cinq éléments observés présentent un comportement similaire. En conclusion, tout se passe comme si les trois réactifs  $EDTA_{(acide)}$ ,  $EDTA_{(bcr)}$  et  $EDTA_{(afnor)}$  étaient confrontés à la compétition d'un mécanisme de rétention commun à l'ensemble des éléments.

#### Note complémentaire 5 :

Les rendements d'extraction élevés de  $EDTA_{(acide)}$  et  $EDTA_{(bcr)}$  pouvaient s'expliquer par un pH acide des extraits ou une concentration plus importante en  $EDTA$ . Dans le cas de  $EDTA_{(afnor)}$  on ne peut invoquer aucune de ces causes. Une action particulière des ions  $NH_4^+$  seuls est également à exclure car sans effet visible à un tel niveau d'amplitude dans  $NH_4NO_3$ . Le pouvoir complexant des ions acétate est lui aussi à rejeter compte tenu des constantes de complexation nettement inférieures à celles de l' $EDTA$ . Dans ces conditions, la spécificité de  $EDTA_{(afnor)}$  pourrait être due à la présence simultanée de  $NH_4^+$  et  $EDTA$ . Ce dernier serait alors confronté à une capacité de rétention de la matière organique

**Tableau 7-1** - Valeurs des coefficients a et c dans  $F = a.pH + b.[CaCO_3]^2 + c$  – Fractions extraites  $F(7)$  calculées à  $pH = 7$ **Table 7-1** - Values of coefficients a and c in  $F = a.pH + b.[CaCO_3]^2 + c$  – Extracted fractions  $F(7)$  calculated at  $pH = 7$ 

	Cd			Cu			Ni			Pb			Zn		
	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)
EDTA <sub>(neutre)</sub>															
NP138	-0,046	0,775	0,451	-0,002	0,112	0,098	-0,012	0,088	0,005	-0,060	0,539	0,116	-0,035	0,281	0,033
NP90	-0,079	1,040	0,486	-0,028	0,307	0,110	-0,015	0,118	0,014	-0,051	0,447	0,089	-0,035	0,341	0,097
NP72	-0,130	1,453	0,543	-0,033	0,319	0,085	-0,014	0,118	0,017	-0,058	0,513	0,107	-0,019	0,203	0,067
NP30	-0,117	1,389	0,570	-0,016	0,209	0,100	-0,039	0,296	0,024	-0,059	0,444	0,031	-0,021	0,192	0,042
P274	-0,069	1,007	0,525	-0,019	0,232	0,096	-0,013	0,103	0,013	-0,059	0,542	0,128	-0,053	0,511	0,141
P267	-0,090	1,168	0,537	-0,034	0,316	0,077	-0,014	0,112	0,017	-0,093	0,781	0,127	-0,066	0,635	0,171
P83	-0,095	1,320	0,658	-0,080	0,674	0,115	-0,050	0,373	0,025	-0,140	1,120	0,140	-0,094	0,960	0,303
Moyenne			0,539			0,097			0,016			0,105			0,122
EDTA <sub>(acide)</sub>															
NP138	0,013	0,802	0,894	0,054	-0,108	0,270	-0,005	0,065	0,030	0,085	-0,067	0,526	-0,013	0,189	0,096
NP90	0,005	0,806	0,838	0,027	0,099	0,285	-0,002	0,070	0,057	0,024	0,397	0,564	0,001	0,207	0,216
NP72	-0,050	1,072	0,722	-0,004	0,205	0,178	0,004	0,026	0,054	0,002	0,358	0,374	0,014	0,018	0,113
NP30	-0,037	1,137	0,879	0,022	0,068	0,226	-0,017	0,210	0,090	-0,015	0,283	0,179	-0,013	0,155	0,064
P274	-0,064	1,338	0,891	0,056	-0,054	0,337	-0,021	0,251	0,101	-0,047	0,926	0,596	-0,043	0,599	0,299
P267	0,001	0,810	0,817	-0,054	0,746	0,368	-0,044	0,477	0,165	0,140	-0,397	0,583	0,004	0,300	0,326
P83	-0,006	0,870	0,828	0,031	0,249	0,466	-0,016	0,281	0,169	0,007	0,507	0,553	-0,012	0,541	0,454
Moyenne			0,838			0,304			0,095			0,482			0,224
EDTA <sub>(bcr)</sub>															
NP138	0,029	0,424	0,630	0,045	-0,092	0,221	-0,006	0,059	0,018	0,043	0,074	0,375	-0,026	0,246	0,065
NP90	0,004	0,596	0,624	0,025	0,066	0,243	-0,004	0,062	0,034	0,059	-0,021	0,389	0,003	0,146	0,166
NP72	-0,055	1,019	0,634	-0,002	0,166	0,152	0,000	0,044	0,044	-0,001	0,279	0,273	0,010	0,015	0,087
NP30	-0,033	1,008	0,777	0,049	0,004	0,344	-0,003	0,169	0,147	-0,010	0,261	0,191	-0,011	0,155	0,075
P274	-0,036	1,026	0,775	0,033	0,114	0,345	-0,016	0,192	0,081	-0,010	0,561	0,491	-0,028	0,419	0,226
P267	-0,053	1,154	0,781	-0,083	1,034	0,425	-0,037	0,390	0,134	-0,038	0,884	0,615	-0,036	0,527	0,277
P83	0,041	0,551	0,836	0,069	0,088	0,570	-0,001	0,188	0,185	0,033	0,304	0,535	-0,028	0,607	0,411
Moyenne			0,722			0,329			0,092			0,410			0,187

diminuée car déjà sollicitée par une interaction importante avec les ions  $NH_4^+$ .

### Réactif DTPA

À l'origine l'utilisation du DTPA, en tamponnant le pH des extraits aux environs de 7,3 pour éviter la dissolution des carbonates, était réservée aux sols proches de la neutralité ou calcaires (Lindsay et Norwell, 1978). Dans la figure 5 on observe qu'effectivement les pH des extraits des sols NP30 et NP90 tendent vers cette valeur lorsque les milieux deviennent basiques. La figure 6 montre que les fractions extraites varient systématiquement en sens inverse du pH comme pour EDTA<sub>(neutre)</sub>. Le tableau 9 donne les valeurs expérimentales obtenues pour deux

sols et l'ensemble des éléments et confirme dans le cas du sol acide la justesse des relations

$y = a.pH_{(eau)} + b.[CaCO_3]^2 + c$  pour représenter les variations des pH des extraits ou des fractions mises en solution.

En considérant les données moyennes de  $F(7)$  (tableau 7.2) et  $F(5)$  on obtient respectivement Cd (0,540) > Cu (0,141) > Pb (0,135) > Zn (0,122) > Ni (0,034 mg.mg<sup>-1</sup>) et Cd (0,735) > Zn (0,208) > Pb (0,183) > Cu (0,164) > Ni (0,055 mg.mg<sup>-1</sup>). On revient à des tendances similaires à celles observées avec EDTA<sub>(neutre)</sub>, avec des écarts importants en fonction du pH pour un même élément et des inversions possibles entre éléments dans les niveaux d'extraction. Dans ces conditions, il n'est donc pas surprenant de retrouver un alignement des valeurs de  $F(7)$  des différents éléments entre

**Tableau 7-2** - Valeurs des coefficients a et c dans  $F = a.pH + b.[CaCO_3]^2 + c$  – Fractions extraites  $F(7)$  calculées à  $pH = 7$ **Table 7-2** - Values of coefficients a and c in  $F = a.pH + b.[CaCO_3]^2 + c$  – Extracted fractions  $F(7)$  calculated at  $pH = 7$ 

EDTA <sub>(afnor)</sub>	Cd			Cu			Ni			Pb			Zn		
	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)
NP138	0,003	0,707	0,728	0,040	-0,009	0,269	-0,008	0,091	0,037	0,020	0,257	0,399	-0,027	0,268	0,079
NP90	0,010	0,641	0,712	0,041	0,004	0,291	-0,004	0,075	0,051	0,062	-0,017	0,418	0,003	0,163	0,185
NP72	-0,074	1,168	0,650	-0,009	0,230	0,169	-0,005	0,083	0,045	-0,002	0,286	0,274	0,011	0,019	0,095
NP30	-0,144	1,625	0,617	-0,018	0,293	0,165	-0,034	0,296	0,058	-0,052	0,456	0,091	-0,022	0,204	0,051
P274	-0,047	1,083	0,753	-0,016	0,476	0,363	-0,013	0,153	0,063	-0,038	0,750	0,483	-0,003	0,222	0,202
P267	0,036	0,460	0,714	0,056	-0,072	0,321	-0,019	0,231	0,099	0,075	0,002	0,528	0,016	0,141	0,251
P83	-0,024	0,906	0,740	-0,026	0,551	0,371	-0,038	0,366	0,104	-0,018	0,540	0,413	-0,033	0,613	0,382
Moyenne			0,702			0,279			0,065			0,372			0,178
DTPA	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)	a	c	F(7)
NP138	-0,074	0,952	0,431	0,003	0,124	0,143	-0,011	0,088	0,010	-0,043	0,431	0,127	-0,036	0,279	0,027
NP90	-0,073	0,967	0,454	-0,004	0,184	0,157	-0,008	0,076	0,022	-0,005	0,125	0,093	-0,024	0,251	0,084
NP72	-0,135	1,454	0,509	-0,023	0,267	0,110	-0,007	0,074	0,024	-0,016	0,211	0,096	-0,006	0,094	0,055
NP30	-0,086	1,176	0,571	-0,009	0,183	0,118	-0,021	0,189	0,046	-0,034	0,271	0,031	-0,018	0,162	0,039
P274	-0,052	0,882	0,518	-0,021	0,319	0,174	-0,005	0,063	0,025	-0,005	0,221	0,184	-0,007	0,164	0,115
P267	-0,208	2,086	0,630	0,001	0,107	0,114	0,002	0,020	0,034	-0,027	0,419	0,227	-0,150	1,280	0,230
P83	-0,055	1,050	0,665	-0,029	0,373	0,171	-0,025	0,246	0,075	-0,035	0,436	0,190	-0,059	0,722	0,307
Moyenne			0,540			0,141			0,034			0,136			0,122

le DTPA (x) et EDTA<sub>(neutre)</sub> (y) tel que :  $y = 0,97.x$  avec  $r^2 = 0,98$ . Comme dans les chapitres précédents, cette tendance se maintient, à la valeur du coefficient de pente près (compris entre 0,95 et 1,05), sur chacun des sols pris individuellement et pour d'autres niveaux de pH.

#### Note complémentaire 6 :

D'après Neilson et al. (2003), il existe, selon les éléments considérés, un facteur 10 à 1000 entre les constantes de complexation respectives de l'EDTA et du DTPA. Ces différences s'ajoutant à celles inhérentes aux protocoles d'extraction (tableau 3) s'avèrent insuffisantes pour modifier fondamentalement les phénomènes de mise en solution et leur amplitude entre DTPA et EDTA<sub>(neutre)</sub>. Bien que touchant des domaines de variation différents, les évolutions du pH des extraits, donc des sols, continuent à expliquer celles des fractions extraites.

#### Bilan de l'action des réactifs complexants

L'addition d'un réactif complexant entraîne l'extraction de quantités d'ETM beaucoup plus importantes qu'avec les sels neutres mais le pH reste une des variables déterminantes pour expliquer les quantités extraites et on peut distinguer deux groupes de réactifs. Le premier est composé de EDTA<sub>(acide)</sub>, EDTA<sub>(bcr)</sub> et EDTA<sub>(afnor)</sub>

dont les pouvoirs tampons élevés entraînent une relative stabilité des fractions extraites qui s'ordonnent systématiquement selon  $Cd > Pb > Cu > Zn > Ni$ . Tous les éléments présentent une similitude de comportement vis à vis des trois réactifs. En considérant les fractions extraites à un pH donné on obtient, soit pour un sol pris individuellement, soit pour une population de sols donnée, des relations linéaires qui permettent d'établir un classement des niveaux d'extraction commun à tous les éléments. La figure 7 compare les valeurs moyennes  $F(7)$  de EDTA<sub>(afnor)</sub> (x) et EDTA<sub>(acide)</sub> (y) et on obtient  $y = 1,21.x$ . La comparaison avec EDTA<sub>(bcr)</sub> (y), également représentée, conduit à  $y = 1,06.x$ . A noter que la prise en compte de  $F(5)$  au lieu de  $F(7)$  aurait abouti aux mêmes conclusions.

Le second groupe de réactifs est constitué par EDTA<sub>(neutre)</sub> et le DTPA. La figure 7 montre les correspondances entre les fractions moyennes  $F(7)$  pour EDTA<sub>(neutre)</sub> (y) et EDTA<sub>(afnor)</sub> (x). La relation n'est plus linéaire et tout se passe comme si le cuivre et le plomb étaient moins extraits par EDTA<sub>(neutre)</sub> que les autres éléments. Avec le DTPA, dont on a déjà signalé la similitude avec EDTA<sub>(neutre)</sub>, on obtient le même type de représentation. Toutefois, la sensibilité au pH de ces deux derniers réactifs fait que la prise en compte de  $F(5)$  au lieu de  $F(7)$  aurait diminué les écarts observés avec ceux du premier groupe.

**Tableau 8** - EDTA – Valeurs expérimentales – Coefficients a, b, c – Coefficients de détermination ( $r^2$ ) pour  $y_{(estimé)} = k.y_{(expérimental)}$ 

– ns = non significatif.

**Table 8** - EDTA – Experimental values – Coefficients a, b, c – Coefficient of determination ( $r^2$ ) for  $y_{(estimated)} = k.y_{(experimental)}$ 

– ns = not significant.

	0 t.ha <sup>-1</sup>	1 t/ha	2 t.ha <sup>-1</sup>	4 t.ha <sup>-1</sup>	8 t.ha <sup>-1</sup>	16 t.ha <sup>-1</sup>	a	b	c	r <sup>2</sup>
<b>NP30 EDTA bcr</b>										
pH <sub>eau</sub>	4,61	4,69	4,80	5,18	5,91	7,30	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	2				
pH ext	6,42	6,40	6,39	6,38	6,38	6,37	-0,024	74E-4	6,51	ns
F[Cd]	0,850	0,850	0,848	0,848	0,806	0,781	-0,033	39E-4	1,010	0,94
F[Cu]	0,219	0,221	0,258	0,263	0,286	0,349	0,049	-26E-4	0,004	0,94
F[Ni]	0,150	0,147	0,165	0,159	0,147	0,143	-0,003	-8E-4	0,169	ns
F[Pb]	0,206	0,217	0,221	0,209	0,201	0,234	-0,010	12E-3	0,261	0,80
F[Zn]	0,097	0,094	0,117	0,098	0,086	0,082	-0,011	23E-4	0,155	ns
<b>NP90 EDTA bcr</b>										
pH <sub>eau</sub>	6,30	6,72	7,19	7,51	7,59	7,60	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	1	3	6				
pH ext	6,78	6,77	6,78	6,79	6,79	6,82	0,007	10E-4	6,73	0,90
F[Cd]	0,611	0,642	0,619	0,628	0,616	0,602	0,004	-1E-4	0,596	ns
F[Cu]	0,222	0,241	0,248	0,255	0,258	0,257	0,025	-4E-5	0,066	0,95
F[Ni]	0,036	0,035	0,033	0,032	0,031	0,030	-0,004	-33E-5	0,061	0,98
F[Pb]	0,340	0,386	0,402	0,416	0,418	0,406	0,059	-5E-4	-0,021	0,93
F[Zn]	0,166	0,165	0,165	0,170	0,167	0,163	0,003	-1E-4	0,146	ns
<b>NP30 EDTA afnor</b>										
pH <sub>eau</sub>	4,61	4,69	4,80	5,18	5,91	7,30	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	2				
pH ext	6,63	6,60	6,62	6,64	6,66	6,76	0,035	13E-3	6,45	0,98
F[Cd]	0,961	0,958	0,922	0,883	0,774	0,647	-0,144	18E-3	1,630	0,99
F[Cu]	0,209	0,214	0,200	0,193	0,187	0,188	-0,018	73E-4	0,293	0,81
F[Ni]	0,141	0,136	0,132	0,120	0,096	0,068	-0,034	49E-4	0,296	0,99
F[Pb]	0,218	0,216	0,200	0,179	0,150	0,126	-0,052	13E-3	0,456	0,98
F[Zn]	0,103	0,101	0,099	0,091	0,075	0,065	-0,022	51E-4	0,204	0,99
<b>NP90 EDTA afnor</b>										
pH <sub>eau</sub>	6,30	6,72	7,19	7,51	7,59	7,60	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	1	3	6				
pH ext	6,87	6,88	6,87	6,90	6,90	6,95	0,014	16E-4	6,78	0,92
F[Cd]	0,702	0,716	0,713	0,722	0,685	0,616	0,010	-29E-4	0,641	0,98
F[Cu]	0,264	0,273	0,325	0,303	0,296	0,257	0,041	-18E-4	0,004	0,73
F[Ni]	0,053	0,051	0,049	0,048	0,046	0,035	-0,004	-4E-4	0,075	0,99
F[Pb]	0,369	0,409	0,433	0,442	0,434	0,364	0,062	-25E-4	-0,017	0,97
F[Zn]	0,184	0,185	0,183	0,190	0,180	0,162	0,003	-7E-4	0,163	0,94

**Tableau 9 - DTPA – Valeurs expérimentales – Coefficients a, b, c – Coefficients de détermination ( $r^2$ ) pour  $y_{(estimé)} = k.y_{(expérimental)}$  – ns = non significatif.**

**Table 9 - DTPA – Experimental values – Coefficients a, b, c – Coefficient of determination ( $r^2$ ) for  $y_{(estimated)} = k.y_{(experimental)}$  – ns = not significant.**

	0 t.ha <sup>-1</sup>	1 t/ha	2 t.ha <sup>-1</sup>	4 t.ha <sup>-1</sup>	8 t.ha <sup>-1</sup>	16 t.ha <sup>-1</sup>	a	b	c	r <sup>2</sup>
<b>NP138 DTPA</b>										
pH <sub>eau</sub>	4,65	4,72	5,22	6,38	7,03	7,47	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	1	4				
pH ext	7,07	7,11	7,17	7,25	7,30	7,31	0,089	-26E-4	6,68	0,97
F[Cd]	0,624	0,598	0,547	0,479	0,436	0,427	-0,075	21E-4	0,952	0,98
F[Cu]	0,133	0,139	0,138	0,139	0,143	0,136	0,003	-5E-4	0,124	ns
F[Ni]	0,040	0,034	0,027	0,015	0,013	0,011	-0,011	4E-4	0,088	0,95
F[Pb]	0,237	0,230	0,191	0,149	0,135	0,132	-0,043	17E-4	0,431	0,97
F[Zn]	0,129	0,108	0,076	0,042	0,040	0,041	-0,036	20E-4	0,279	0,90
<b>P 267 DTPA</b>										
pH <sub>eau</sub>	7,43	7,53	7,6	7,63	7,65	7,71	$y = a.pH_{eau} + b.[CaCO_3]^2 + c$ $y = pH \text{ ext ou } F[xx] (M1)$			
CaCO <sub>3</sub>	1	1,5	3	3	4	8				
pH ext	7,33	7,34	7,34	7,34	7,34	7,34	0,061	-3E-4	6,87	0,92
F[Cd]	0,547	0,505	0,513	0,508	0,512	0,503	-0,208	7E-4	2,086	ns
F[Cu]	0,114	0,115	0,114	0,112	0,112	0,109	0,001	-2E-4	0,107	ns
F[Ni]	0,034	0,035	0,034	0,035	0,034	0,033	0,002	-1E-4	0,020	ns
F[Pb]	0,217	0,208	0,212	0,210	0,210	0,207	-0,027	0E-4	0,419	ns
F[Zn]	0,176	0,150	0,151	0,149	0,151	0,148	-0,150	6E-4	1,28	ns

### Note complémentaire 7 :

Finale<sup>ment</sup> on peut revenir sur les incidences respectives du niveau de réactivité des solutions d'EDTA et de celui de la phase solide du sol sur les quantités d'ETM extraites. Certains auteurs comme Ghestem, 1997, Ghestem et Bermond, 1998, Varrault, 2001, mettent plutôt l'accent sur les caractéristiques du réactif en introduisant par ailleurs des aspects cinétiques. D'autres privilégient l'influence des caractéristiques du sol (Barona et al., 2001).

Pour compléter cette réflexion, on peut remarquer qu'avec EDTA<sub>(bcr)</sub>, ce travail illustre bien l'influence de la concentration en EDTA (note complémentaire 3), donc de la composition de la solution d'extraction, sur les quantités extraites. A l'inverse la présence de calcium, comme dans EDTA<sub>(acide)</sub>, n'affecte que peu ou pas la capacité de complexation du réactif (note complémentaire 1). En revanche, quel que soit le milieu considéré, l'incidence du pH apparaît déterminante. Bien que parfois envisagée, une diminution de la capacité de complexation de l'EDTA avec la diminution du pH n'est pas justifiée par la possibilité d'une compétition avec une réaction de type  $L^4 + H^+ = LH^3$  ( $\log K = 10,95$  faible par rapport aux ETM) et reste limitée à cause de l'existence de formes

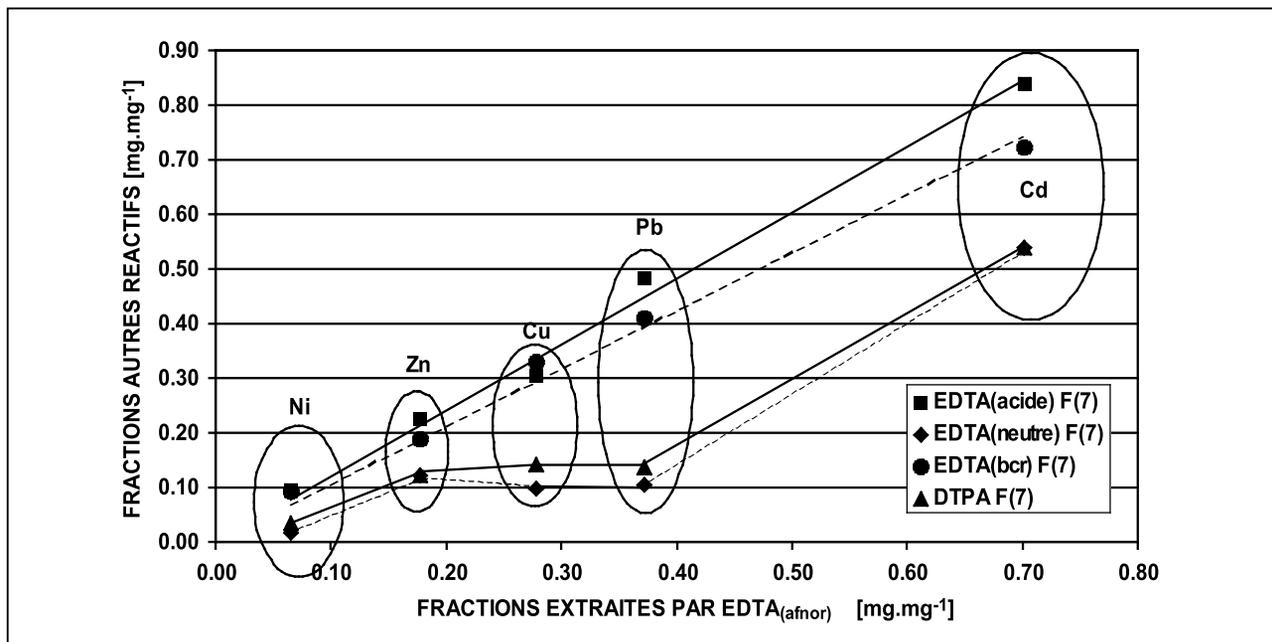
protonées des complexes de type LHM (note complémentaire 3). A l'inverse rien ne justifie non plus son augmentation et dans ces conditions, pour expliquer celle des fractions extraites lorsque le pH diminue, il convient de privilégier une incidence du pH, non pas sur l'EDTA, mais sur la capacité de rétention de la phase solide. Si on exclut les domaines les plus basiques qui peuvent être le siège de réactions de précipitation ou de coprécipitation, la composante de cette phase solide qui expliquerait le mieux la redistribution des éléments entre le solide et la solution serait la matière organique.

## CONCLUSIONS

Quels que soient les réactifs utilisés, les quantités d'ETM extraites sont fortement influencées par les pH des milieux d'extraction qui eux-mêmes sont la résultante de l'interaction des propriétés acido-basiques des réactifs et celles des échantillons. On met en évidence de nombreuses relations faisant intervenir le pH et la teneur en carbonate de calcium de ces derniers. En excès suffisant, le carbonate de calcium s'impose pour déterminer le statut acido-

**Figure 7** - Comparaison des fractions d'ETM - F(7) - extraites par les différents réactifs.

**Figure 7** - Comparison of the fraction of HM - F(7) - extracted by the different reagents.



basique du sol ce qui généralement fait apparaître deux zones dans l'évolution des fractions d'ETM extraites. Pour les milieux les plus basiques on ne peut pas écarter la possibilité de précipitations ou de coprécipitations des ETM induites par le chaulage qui vont concurrencer des processus de rétention, qui se rencontrent déjà en milieux plus acides et qui eux-mêmes, peuvent évoluer et inter-réagir différemment selon le pH. Parallèlement aux fonctions (d'échange, de complexation) attribuées aux réactifs utilisés, on ne peut faire abstraction de leur incidence sur le pH des milieux et par conséquent sur les mécanismes de rétention de la phase solide.

A l'exclusion du cuivre, les fractions extraites par les solutions de sels neutres sont comparables dans le cas de  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  et différentes approches confirment cette conclusion. En admettant extraire des formes échangeables, on observe que ces dernières diminuent avec le pH alors que dans le même temps, les sites d'échange augmentent avec la CEC et ce dans des domaines où les réactions de précipitation n'ont pas encore de raison d'être. Dans ces conditions il convient d'admettre, vis-à-vis des ETM, une réactivité croissante avec le pH, de sites de rétention comme les oxy-hydroxydes de fer ou d'aluminium ou encore la matière organique. Les sels neutres s'avérant inefficaces pour limiter cette tendance, à vouloir mesurer une fraction échangeable qui n'existe plus, on peut être confronté à des problèmes de limites de détection au fur et à mesure qu'on s'approche de la neutralité, ce qui est fréquemment observé pour le plomb ou le nickel. Le cadmium présente toutefois un comportement particulier car on continue à l'extraire même en milieu basique et on peut ici poser

l'hypothèse d'une affinité moindre pour les sites de rétention cités précédemment. Pour le cuivre, la stabilité des quantités extraites avec le  $\text{CaCl}_2$  n'a pas trouvé d'explication, on avance souvent la présence de complexes organiques en solution mais les résultats recueillis au cours de cette étude ne permettent pas de le confirmer. Une autre conséquence de l'évolution des fractions échangeables avec le pH est qu'il apparaît difficile d'utiliser des sels neutres pour statuer sur le niveau de contamination d'un sol sans tenir compte de son statut acido-basique car on peut extraire des quantités plus élevées sur des sols non pollués acides que sur des sols pollués basiques voire neutres.

Le pouvoir complexant de  $\text{EDTA}_{(\text{neutre})}$  va fortement modifier les équilibres entre phases solide et liquide et conduire à des taux d'extraction notablement plus importants que pour les sels neutres. Toutefois, en altérant également peu les équilibres acido-basiques des sols, ce réactif ne modifie pas, de ce point de vue, leurs capacités de rétention des ETM et va continuer à retranscrire assez fidèlement les effets du pH d'origine. Malgré une forte réduction des variations du pH des extraits, les quantités solubilisées par le DTPA restent, dans les domaines de pH explorés, étonnamment similaires à celles trouvées avec  $\text{EDTA}_{(\text{neutre})}$  à la fois en valeurs absolues et en terme d'évolution suivant le pH. Pratiquement et dans une utilisation courante, les deux réactifs devraient conduire à des conclusions peu différentes.

Le fort pouvoir tampon de  $\text{EDTA}_{(\text{acide})}$ ,  $\text{EDTA}_{(\text{bcr})}$  et  $\text{EDTA}_{(\text{afnor})}$  rend les variations du pH des extraits quasiment identiques malgré des valeurs absolues différentes. Les fractions extraites évoluent

également de façon semblable et restent comparables dans les trois réactifs et, à un facteur de proportionnalité près, ce phénomène concerne tous les ETM. Les effets du chaulage sont perçus différemment, comparés aux autres réactifs, car l'effet dépressif d'une augmentation du pH n'apparaît plus qu'en milieu suffisamment basique, et met d'autant mieux en évidence la présence vraisemblable de formes précipitées induites par le chaulage. Confrontée à la présence d'espèces minéralogiques différentes selon les éléments et les types de sols, leurs degrés de dissolution éventuelle variables selon les réactifs, la stabilité des fractions extraites se heurte à une difficulté d'interprétation. Dès lors on ne peut pas exclure l'hypothèse que ce qui reste finalement perceptible à travers des réactifs, est la redistribution des espèces entre la phase liquide et les sites de rétention persistant dans la phase solide. Pour ces derniers nous avons retenu les rôles déterminants de la matière organique et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, avec une prédominance de la matière organique pour les réactifs complexants, à cause d'une dissolution du fer et de l'aluminium marquée dans ces milieux. Lorsque ceux-ci deviennent suffisamment concentrés, les capacités de rétention doivent se raisonner en termes de compétition, avec les protons, à l'origine de tout ce travail, mais également avec d'autres cations dont ceux fournis par des éléments majeurs comme le fer.

Le cuivre et le plomb ont souvent montré tout au long de ce travail des spécificités les faisant s'écarter de la similitude de comportement des autres éléments. Ces tendances s'atténuent lorsque le pH des extraits diminue ou lorsque le pouvoir complexant des réactifs augmente. Ces deux paramètres influencent la capacité de rétention de la matière organique, et dans ces conditions, on ne peut exclure l'explication d'une affinité plus marquée des deux éléments en question vis-à-vis de cette dernière.

Les tendances et relations mentionnées dans ce travail entre éléments et entre réactifs devraient permettre une interprétation des résultats plus rigoureuse et des choix de réactifs mieux raisonnés sachant que ces derniers peuvent conduire, dans certains cas montrés ici, à des visions différentes d'un même phénomène.

## REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier la Région Nord/Pas de Calais pour avoir financé cette étude, Monsieur Francis Douay de l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille pour nous avoir fourni les échantillons de sols pollués et Mademoiselle Audrey Vanhille pour l'aide technique qu'elle nous a apportée.

## BIBLIOGRAPHIE

- Barona A., Aranguiz I., Elia A., 2001 - Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination : implications for effectiveness of further clean-up procedures. *Environmental Pollution*, 113, pp. 79-85.
- Chaignon V., Sanchez-Neira I., Herrmann P., Jaillard B., Hinsinger P., 2003 - Copper bioavailability and extractibility as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution*, 123, 2, pp. 229-238.
- Ciesielski H., Sterckeman T., 1997 - A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie*, 17, pp. 9-16.
- Cornu S., Clozel B., 2000 - Extraction séquentielle et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Etude et gestion des sols*, 7, 3, pp. 179-189.
- Echevarria G., Morel J.L., Fardeau J.C., Leclerc-Cessac E., 1998 - Assessment of phytoavailability of nickel in soil. *J. Environ. Qual.*, 27, pp. 1064-1070.
- Feng M-H., Shan X-Q., Zhang S-Z., Wen B., 2005 - Comparison of a rhizosphere-based method with other one-step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, 59, pp. 939-949.
- Gérard E., Echevarria G., Sterckeman T., Morel J.L., 2000 - Cadmium availability of three plant species varying in Cd accumulation pattern. *J. Environ. Qual.*, 29, pp. 1117-1123.
- Ghestem J.P., 1997 - Extraction par l'EDTA de métaux traces de sols pollués ; application à l'étude de la faisabilité d'une spéciation de ces métaux. Thèse, Université de Paris7.
- Ghestem J.P., Bermond A., 1998 - EDTA extractibility of trace metals in polluted soils / a physico-chemical study. *Environmental Technology*, 19, pp. 409-416.
- Gleyzes C., Tellier S., Astruc M., 2002 - Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments : a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 6-7, pp. 451-467.
- 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, pp. 21-46.
- Houba V.J.G., Novozamsky I., Lexmond T.M., Van der Lee J.J., 1990 - Applicability of 0,01 M CaCl<sub>2</sub> as a single extraction solution for the assessment of the nutrients status of soils and other diagnostic purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21, 19 et 20, pp. 2281-2290.
- 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, pp. 179-186.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N., 1996 - Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 16, pp. 201-215.
- Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N., 1998 - Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *J. Environ. Qual.*, 27, pp. 584-590.
- Lee S-Z., Chang L., Yang H-H., Chen C-M., Liu M-C., 1998 - Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. of Hazardous Materials A* 63, pp. 37-49.
- Lindsay W.L., Norwell W.A., 1978 - Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, pp. 421-428.
- Liu Y.-G., Wang X.-H., Zeng G.-M., Li X., Zhou C.-H., Fan T., Li Y.-L., Yuan X.-Z., 2006 - Redistribution of Pb, Zn and Cu fractions in tailing soils treated with different extractants. *Pedosphere*, 16(3), pp. 312-318.
- McGrath D., 1996 - Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the total Environment*, 178, pp. 37-44.
- Neilson J. W., Artolia J. F., Maier R. M., 2003 - Characterization of lead removal

from contaminated soils by nontoxic soil-washing agents. *J. Environ. Qual.* 32, pp. 899-908.

Nolan A. L., Zhang H., McLauhin M. J., 2005 - Prediction of zinc, cadmium, lead and copper availability to wheat in contaminated soils using chemical speciation, diffusive gradients in thin films, extraction, and isotopic dilution techniques. *J. Environ. Qual.*, 34, pp. 496-507.

Paya-Perez A., Sala J., Mousty F., 1993 - Comparison of ICP-AES and ICP-MS for the analysis of trace elements in soil extracts. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, pp. 223-230.

Prüss A., 1992 - Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden, ed. Verlag Ulrich, E. Grauer, Wendlingen, 145 p.

Singh B.R., Narwal R.P., Jeng A.S., Almas A., 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, pp. 2123-2142.

Sposito G., Lund L.J., Chang A.C., 1982 - Trace Metal Chemistry in Arid-Zone Field Soils Amended with Sewage Sludge. I. Fractionation of Ni, Cu, Cd, and Pb in Solid Phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, pp. 260-264.

Sukreeyapongse O., Holm P.E., Strobel B.W., Panishsakpatana S., Magib J., Hansen H.C.B., 2002 - pH-Dependent release of cadmium, copper, and lead from natural and sludge-amended soils. *J. Environ. Qual.*, 31, pp. 1901-1909.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., 1979 - Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. *Anal. Chem.*, 51, 7, pp. 844-851.

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, pp. 198-205.

Ure A.M., Quevauvillers P., Muntau H., Griepink B., 1993 - Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonisation of Extraction Techniques Undertaken under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, pp. 135-151.

Ure A.M., 1996 - Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *The Sci ; of the total Environ.*, pp. 178, 3-10.

Varreault G., 2001 - Etude cinétique de l'extraction des métaux traces des sols. Application à l'évaluation de l'efficacité de techniques de réhabilitation *in situ*. Thèse, Université Paris 7.

Viro P.J., 1955 - Use of ethylene-diaminetetracetic acid in soil analysis. 1. *Experimental. Soil Sci.*, 79, pp. 459-465.

Wu Z., Gu Z., Wang X., Evans L., Guo H., 2003 - Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonite, goethite and humic acids. *Environmental pollution*, 121, pp. 469-475.

Zhang H., Davison W., 1995 - Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurements of trace metals in aqueous solutions. *Anal. Chem.*, 67, pp. 3391-3400.

## NORMES CITÉES

DIN 19730 Extraktion von Spurenelemente mit Ammoniumnitratlösung.

NF X31-107 Qualité des sols - détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette ;

NF X 31-120 Qualité des sols - Détermination du cuivre, du fer, du manganèse et du zinc - Extraction par l'acétate d'ammonium en présence d'EDTA.

NF X 31-130 Qualité des sols - Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles.

NF X 31-147 Qualité des sols - Mise en solution totale par attaque acide.

NF ISO 10390 Qualité du sol - Détermination du pH.

NF ISO 10693 Qualité du sol - Détermination de la teneur en carbonate - Méthode volumétrique.

NF ISO 10694 Qualité du sol - Dosage du carbone organique et du carbone total après combustion sèche (analyse élémentaire).

NF ISO 14870 Qualité du sol - Extraction des éléments en traces par une solution tamponnée de DTPA.