

Influence du pH des sols sur les fractions d'éléments traces extraites* ou diffusées**

(*) Par une solution de CaCl_2

(**) En présence de gels DGT (Diffusive Gradient in Thin films)

H. Ciesielski⁽¹⁾, J.-C. Fischer⁽²⁾, A. Guérin-Lebourg⁽¹⁾, N. Proix⁽¹⁾ et C. Gabelle⁽²⁾

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

2) USTL - Laboratoire « Processus et Bilans des Domaines Sédimentaires », équipe de Chimie Analytique et Marine, UMR CNRS 8110, Université des Sciences et Technologies de Lille (Lille 1), 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

RÉSUMÉ

Les quantités d'éléments traces extraites dans les sols par des réactifs chimiques non tamponnés sont fortement influencées par le pH. Cette propriété est mise à profit dans ce travail pour comparer les quantités extraites par une solution de chlorure de calcium aux quantités diffusées au contact de gels DGT (Diffusive Gradient in Thin Films). Pour cela on utilise des sols pollués et non pollués, acides ou proches de la neutralité, ayant subi des apports croissants de carbonate de calcium. Les variations induites par le pH présentent de fortes similitudes pour les deux méthodes et peuvent se décrire à l'aide de relations de même nature. Pour l'ensemble des éléments traces étudiés (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) ainsi que pour le manganèse, on a pu améliorer les relations entre les quantités extraites et les quantités diffusées par la prise en compte du pH et de la teneur en carbone organique des sols considérés.

Mots clés

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

SUMMARY**INFLUENCE OF SOIL PH VALUES ON THE FRACTIONS OF TRACE ELEMENTS EXTRACTED BY A CALCIUM CHLORIDE SOLUTION OR DIFFUSED USING THE DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS TECHNIQUE (DGT)**

Quantities of trace elements extracted from soils by unbuffered reagents are strongly pH-dependent. Such a property is used in this work to compare the quantities extracted with calcium chloride solutions to the quantities measured by diffusive gradients in thin films (DGT). Hence polluted, unpolluted, acid or close to neutrality soils limed with increasing amounts of calcium carbonate are used in this study. Changes induced by pH variations are similar for the two methods and are described by means of identically made up relationships. Extracted and diffused quantities of all trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) and manganese can be satisfactorily linked up by taking into account pH values and organic carbon concentrations of the studied soils.

Key-words

Cadmium, copper, Diffusive gradient in thin film, extraction, heavy metals, lead, nickel, soil analysis, soil pH, zinc.

RESUMEN**INFLUENZA DEL PH DE LOS SUELOS SOBRE LAS FRACCIONES DE ELEMENTOS EN TRAZAS EXTRAÍDAS O DIFUSAS POR UNA SOLUCIÓN DE CaCl_2 - EN PRESENCIA DE GELES DGT (DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILMS)**

Las cantidades de elementos en trazas extraídas en los suelos por los reactivos químicos no amortiguados están fuertemente influidas por el pH. Se aprovecha esta propiedad en este trabajo para comparar las cantidades extraídas por una solución de cloruro de calcio a las cantidades difusas al contacto de geles DTG. Para eso se usa suelos contaminados y no contaminados, ácidos o cerca de la neutralidad, que subieron aportes crecientes de carbonato de calcio. Las variaciones inducidas por el pH presentan fuertes similitudes para los dos métodos y pueden describirse con ayuda de relaciones de misma naturaleza. Para el conjunto de los elementos en traza estudiados (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) así que por el manganeso, se pudo mejorar las relaciones entre las cantidades extraídas y las cantidades difusas por la toma en cuenta del pH y del contenido en carbono orgánico de los suelos considerados.

Palabras clave

Análisis del suelo, cadmio, cobre, DGT, elementos en traza, extracción, níquel, pH del suelo, plomo, zinc.

Cet article prolonge une étude (Ciesielski *et al.*, 2007) déjà dédiée à l'influence du pH des sols sur les niveaux d'extraction des éléments traces métalliques (ETM). On y compare deux grands types de réactifs d'extraction utilisés en analyses des sols : les solutions complexantes constituées d'EDTA ou de DTPA d'une part, et les solutions de sels neutres comme le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) ou le chlorure de calcium (CaCl_2), d'autre part. Par sels neutres on entend des composés à faible capacité à complexer les ETM, ce qui réduit drastiquement les quantités extraites par rapport aux réactifs complexants, et à faible pouvoir tampon vis-à-vis du pH, ce qui rend les quantités extraites fortement dépendantes du pH des sols. Nous avons montré une forte similitude de comportement des ETM en présence de solutions de NH_4NO_3 à 1 mol.l⁻¹, proposée par Prüss en 1992, et de CaCl_2 à 0,01 mol.l⁻¹, proposée par Houba *et al.* en 1990. En conséquence, on se limitera ici à comparer uniquement les résultats obtenus avec ce dernier réactif à ceux donnés par la technique des gels de diffusion (DGT), lesquels au vu des résultats, se rapprochent à l'évidence, bien plus des solutions de sels neutres que des solutions complexantes.

La technique des DGT a été initialement proposée par Davison et Zhang en 1994 pour l'étude *in situ* des ETM dans les eaux naturelles. La partie active du dispositif est constituée d'un film de gel de diffusion et, au contact d'une phase liquide, le flux d'ETM diffusant de manière irréversible à travers le film est lié à leurs concentrations en solution. L'application des DGT à un sol relève d'une problématique plus complexe à cause de la présence d'une phase solide susceptible de contrôler les concentrations dans la solution au contact du gel. Cette complexité, liée en partie à une phase solide restant statique tout au long des mesures, permet de ce fait certains rapprochements avec des situations rencontrées dans le milieu naturel. Par exemple, en faisant abstraction des interactions possibles avec la présence d'exsudats, l'analogie avec un système racinaire est envisageable, ce qui a conduit à utiliser des DGT pour évaluer la phytodisponibilité des ETM. Pour aborder cet aspect une modélisation préalable appelée DIFS (DGT Induced Fluxes in Sediments) décrite, entre autres, dans les travaux de Harper *et al.* (1998) et Sochaczewski *et al.* (2007) est souvent utilisée. Elle conduit, à partir des données expérimentales, au calcul de concentrations dites équivalentes pour évaluer des niveaux de phytodisponibilité. On retrouve par exemple ce type de démarche dans les travaux de Zhang *et al.* (2001) et Nolan *et al.* (2005).

L'objectif de ce travail n'étant pas de juger de l'efficacité respective des solutions de sels neutres et des DGT vis-à-vis de l'évaluation de la phytodisponibilité, ces aspects de modélisation ne seront pas utilisés. On se limitera à mettre en évidence des facteurs d'influence expliquant les convergences et divergences entre les deux méthodes en considérant uniquement des données expérimentales. Les nécessaires transformations des valeurs brutes ne feront intervenir que des paramètres pouvant être considérés comme des constantes dans le domaine des comparaisons réalisées. Dans notre démarche, nous allons d'abord privilégier une

approche « structurelle », en distinguant les différents sols avant toute généralisation, avant de considérer une approche globale intégrant l'ensemble des données sans distinction préalable. Les éléments traces étudiés seront le cadmium, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc auxquels nous ajouterons le manganèse.

Les sols utilisés ont fait l'objet d'apports croissants de carbonate de calcium ce qui implique que par delà les caractéristiques spécifiques aux échantillons, l'impact du pH prendra une importance particulière sur les grandeurs comparées. Dans ce contexte, les différences fondamentales entre les deux méthodes concernent essentiellement (i) les conditions d'équilibre hydrique dans lesquelles s'effectuent les essais, (ii) l'absence d'une influence des phénomènes de diffusion dans le cas des extractions sous agitation avec le CaCl_2 et (iii) l'incidence de ce dernier sur la composition de la solution au contact du sol.

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 2005.

Pour les analyses granulométriques nous avons utilisé la norme NF X 31-107. Le pH, le calcaire total, le carbone organique (C), la capacité d'échange cationique (CEC) selon la méthode à la cobalthexammine 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 par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique à source d'ionisation par plasma à couplage inductif) ou par ICP-MS (spectrométrie de masse à source d'ionisation par plasma à couplage inductif), 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 pollués par suite de retombées atmosphériques prélevés dans les zones des sites industriels de Metaleurope et Umicore dont les références génériques sont : P83 (prairie), P267 et P274 (grandes cultures).

Leurs principales caractéristiques agro-pédologiques sont reportées dans le *tableau 1* qui reprend également des données relatives aux extractions qui seront considérées plus loin dans le

Tableau 1 - Principales caractéristiques des sols étudiés avant chaulage et quantités diffusées sur les gels DGT (c_{dgt}) et extraites par les solutions de chlorure de calcium (c_{sol}).

Table 1 - Main characteristics of the studied soils before liming and quantities extracted using DGT (c_{dgt}) and calcium chloride solution (c_{sol}).

Détermination	Unité	P83	P267	P274	NP30	NP72	NP90	NP138
Argile (0-2 μm)	g.kg^{-1}	200	131	166	268	225	105	59
Limons (2-50 μm)	g.kg^{-1}	370	749	364	629	398	462	172
Sables (50-2000 μm)	g.kg^{-1}	430	120	470	103	287	433	769
pH eau	-	5,64	7,43	7,35	4,69	6,91	6,30	4,65
CaCO_3 total	g.kg^{-1}	0	0	0	0	0	0	0
C organique	g.kg^{-1}	34,0	18,8	11,6	35,1	9,8	12,9	8,5
CEC	$\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$	15,8	11,0	11,3	14,4	14,2	7,2	3,0
Cd total	mg.kg^{-1}	4,62	3,74	1,79	0,28	0,47	0,35	0,23
Cu total	mg.kg^{-1}	21,3	17,8	12,5	13,9	17,9	14,3	9,2
Ni total	mg.kg^{-1}	18,4	19,4	13,6	19,5	27,6	13,2	6,7
Pb total	mg.kg^{-1}	175	215	82,8	27,9	25,2	25,2	24,4
Zn total	mg.kg^{-1}	491	258	200	73	76	56	36
Mn total	mg.kg^{-1}	301	580	299	350	408	436	134
Cd DGT (c_{dgt})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	8,8 \pm 0,6	1,5 \pm 0,2	0,8 \pm 0,2	1,4 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	1,1 \pm 0,2
Cd CaCl_2 (c_{sol})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	58 \pm 4	10 \pm 1,3	7,4 \pm 1,1	5,6 \pm 0,9	2,6 \pm 0,5	3,4 \pm 0,6	9,1 \pm 1,2
Cu DGT (c_{dgt})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	5,1 \pm 0,7	2,8 \pm 0,4	3,8 \pm 0,6	4,4 \pm 0,6	3,7 \pm 0,6	6,7 \pm 1,0	5,1 \pm 0,7
Cu CaCl_2 (c_{sol})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	11,9 \pm 1,1	5,2 \pm 0,9	3,8 \pm 0,8	11 \pm 1,1	4,9 \pm 0,9	5,7 \pm 0,9	6,9 \pm 1,0
Ni DGT (c_{dgt})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	10,5 \pm 1,0	2,5 \pm 0,5	1,8 \pm 0,4	21,6 \pm 2,1	3,9 \pm 0,6	3,4 \pm 0,6	4,3 \pm 0,7
Ni CaCl_2 (c_{sol})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	28,3 \pm 2,8	0,8 \pm 0,3	< 0,3	84,1 \pm 6,7	6,8 \pm 1,4	6,3 \pm 1,3	29,6 \pm 3,0
Pb DGT (c_{dgt})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	11,8 \pm 1,8	1,4 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2	3,5 \pm 0,6	0,2 \pm 0,1	0,5 \pm 0,2	4,59 \pm 0,7
Pb CaCl_2 (c_{sol})	$\mu\text{g.l}^{-1}$	5,8 \pm 0,9	1,9 \pm 0,5	1,0 \pm 0,5	2,73 \pm 0,7	< 0,5	< 0,5	10,8 \pm 1,6

texte. Les répartitions granulométriques 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} entraînant selon les teneurs en argile et les pH des valeurs de CEC comprises entre 3 et 16 $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$.

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

par 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 $1,5 \text{ T m}^{-3}$, dans ces conditions 1 T ha^{-1} correspond à 133 mg de CaCO_3 .

Après ajout de carbonate de calcium (de qualité analytique, précipité et de granulométrie < 25 μm), les sous-échantillons sont homogénéisés à sec par agitation pendant 24 heures. On ajoute alors une quantité d'eau déminéralisée (conductivité < 2 $\mu\text{s.cm}^{-1}$) 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.

Méthodes d'extraction des ETM

Extraction en présence de CaCl_2 à 0.01 mol l^{-1}

La méthode utilise une solution de chlorure de calcium (CaCl_2) à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$. Les extractions sont réalisées sur des échantillons de sols séchés à l'air, désagrégés et tamisés à 2 mm dans un rapport sol/solution de 1/10 (m/v). Après une heure d'agitation, la suspension est centrifugée, le surnageant est filtré sur membrane de $0,22 \mu\text{m}$ de porosité. Les dosages s'effectuent par ICP-MS (Perkin Elmer - Elan 6000) selon la norme NF EN ISO 17294-2 après dilution préalable au dixième des échantillons et des solutions étalons avec une solution de HNO_3 à 0,5 % contenant $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'indium utilisé comme étalon interne.

Les quantités Q extraites, exprimés en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, sont proportionnelles, au rapport d'extraction près, aux concentrations présentes dans la solution (c_{sol}) au contact avec le sol. Toutefois, dans la majorité des cas, nous utiliserons les variables $R_1 = Q/T$ qui correspondent aux fractions extraites rapportées aux quantités totales T elles-mêmes exprimées en mg.kg^{-1} . Dans ces conditions, les unités de R_1 sont des $\mu\text{g.mg}^{-1}$.

Méthode DGT

La méthode utilise des manchons cylindriques percés à leur base d'un orifice de diamètre inférieur au diamètre interne du manchon. On dépose successivement dans ce support, une membrane filtrante en acétate de cellulose, un premier film de gel de diffusion constitué d'acrilamide et d'un dérivé de l'agarose (DGT Research Ltd) puis un second film de gel contenant cette fois une résine complexante (Chelex 100). L'ensemble est maintenu rigide en insérant un piston dans le manchon. Au contact d'une solution, le flux d'ETM diffusant à travers un gel d'épaisseur Δg (incluant celle du filtre) est donné par $F_1 = D.c_{\text{dgt}}/\Delta g$ (expression 1), expression dans laquelle c_{dgt} est la concentration en solution du métal et D son coefficient de diffusion dans le milieu considéré. F_1 est accessible expérimentalement à l'aide de $F_1 = M/A.t$ où M est la masse d'élément mesurée après un traitement approprié du film contenant la résine complexante, (A) la surface exposée et t le temps de contact. En présence d'un sol suffisamment humide et contrairement aux solutions, l'absence de phénomènes de convection peut conduire, au contact du gel, à un appauvrissement de la concentration c_{dgt} de l'expression (1). Cette diminution peut cependant être compensée par les phénomènes de diffusion à partir de l'environnement adjacent mais également par d'éventuels phénomènes de désorption ou de dissolution à partir de la phase solide.

Dans le cadre de nos essais, les échantillons à 2 mm sont préalablement broyés à une granulométrie inférieure à $250 \mu\text{m}$. On

dépose ensuite 15 g d'échantillon broyé sur une épaisseur d'environ 5 mm dans un récipient cylindrique en porcelaine vernie neutre auxquels on ajoute 10 ml d'eau de qualité ultra pure. En pratique, le degré d'humidité du sol soumis aux mesures peut s'avérer déterminant sur les mesures. Les premiers essais effectués sur des sols par Zhang *et al.* (1998) impliquaient des taux d'humidité de 120 %. Les travaux de Hooda *et al.* (1999) et Docekal *et al.* (2003) complètent nos connaissances en la matière et on admet qu'il convient d'opérer à une humidité supérieure à 80 % de la capacité au champ. Cette condition est largement respectée dans le cas présent.

Après quelques minutes on pose le support avec les gels sur le sol humide de manière à éviter la présence de bulles d'air, les essais s'effectuent entre 20 et 22 °C. Au bout de 24 heures, après avoir soigneusement rincé le dispositif, le film de gel contenant la résine est séparé des autres éléments et dissous dans 5 ml d'acide nitrique (HNO_3) à 1 mol.l^{-1} . Les dosages pour déterminer les quantités M fixées sur la résine s'effectuent comme pour les extraits de CaCl_2 par ICP-MS.

Nos résultats sont exprimés en utilisant l'équation :

$$F_2 = M.\Delta g / A.t = D.c_{\text{dgt}}$$

avec $A = 3,14 \text{ cm}^2$, $t = 24 \text{ h}$ et $\Delta g = 0,093 \text{ cm}$, dans ces conditions, F_2 est exprimé en $\mu\text{g.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Mais comme pour le CaCl_2 , on prendra finalement en compte les rapports $R_2 = F_2 / T$ où T correspond aux quantités totales (en mg.kg^{-1}) présentes dans le sol. On utilisera les facteurs de conversion appropriés pour exprimer R_2 en $\mu\text{g.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Remarques sur les variables utilisées

Le choix des rapports R_1 et R_2 relève en partie de la convention bien que largement utilisés sous des formes similaires à travers les coefficients de partage K_d (Sauvé *et al.*, 2000). Leur intérêt ici est de permettre la désagrégation des données qui sinon seraient regroupées en populations distinctes liées au degré de pollution des sols, avec le risque de biaiser les conclusions des études statistiques.

Comparaison des performances analytiques des deux méthodes

Pour aborder ces aspects nous utiliserons c_{sol} et c_{dgt} , ces variables nous semblant les mieux adaptées pour traiter de cette problématique. Dans le cas des extraits CaCl_2 , c_{sol} est, à un facteur de dilution près, la grandeur brute mesurée. Pour les DGT il convient pour accéder à c_{dgt} de diviser F_2 par les coefficients de diffusion D correspondant aux éléments considérés. Dans ces conditions c_{dgt} reste proportionnel à la grandeur brute mesurée. Les dernières lignes du *tableau 1* donnent quelques valeurs de c_{sol} et c_{dgt} , ces

dernières étant calculées à partir des valeurs de D issues des travaux de Scally *et al.* (2006) à savoir : $D = 6,45E-6, 6,30E-6, 6,18E-6$ et $8,48E-6 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement pour Cd, Cu, Ni et Pb.

On peut d'abord noter que les valeurs obtenues avec les gels DGT, mêmes faibles, ont toujours pu être quantifiées à l'inverse des extraits CaCl_2 . Les incertitudes de mesure données dans le tableau correspondent à un seuil de probabilité de $P = 0,95$. Elles intègrent les phases d'extraction et de mesure et ont été estimées par répétition des opérations pour différents niveaux de concentration. En règle générale les variabilités relatives pour les deux méthodes sont quasiment équivalentes. Pour le CaCl_2 , les contributions respectives de l'extraction et de la mesure sont elles mêmes pratiquement équivalentes sauf à s'approcher des limites de détection où l'incertitude sur la mesure devient prépondérante. Les solutions à analyser étant plus simples avec les DGT, la mesure ne contribue que pour environ 1/3 à l'incertitude finale et au fur et à mesure que les quantités diffusées diminuent (milieux basiques), à l'inverse du CaCl_2 , c'est l'incertitude générée par la phase de diffusion qui devient prépondérante.

Remarques sur le traitement des données et la représentation des traitements statistiques

Pour un élément donné, la comparaison des résultats obtenus pour R_1 et R_2 conduit en règle générale à des relations linéaires étroites en considérant un sol unique à ses différents niveaux de chaulage. Toutefois, toutes ces relations se dégradent au fur et à mesure qu'augmente la population des sols examinés. Dans la grande majorité des cas il n'a donc pas été possible de décrire l'évolution des paramètres observés à l'aide de régressions linéaires simples. Nous avons eu recours à des régressions linéaires multiples pour lesquelles la donnée des coefficients de détermination relatifs à une fonction (Mi) telle que :

$$Y_{(\text{expérimental})} = a \cdot X_1 + b \cdot X_2 + c$$

même accompagnée des écarts réduits, ne permet pas toujours de se représenter simplement la qualité de l'ajustement. Dans ces conditions, nous avons choisi d'utiliser systématiquement les relations obtenues selon $Y_{(\text{calculé})} = k_{(Mi)} \cdot Y_{(\text{expérimental})}$ que nous représentons également le plus souvent possible sous forme graphique. $Y_{(\text{calculé})}$ correspond à la valeur calculée à partir des coefficients a, b, c estimés par régression et, en présence d'une relation étroite, $k_{(Mi)}$ et $r^2_{(Mi)}$ sont proches de 1. A titre de comparaison, ces données sont accompagnées le plus souvent possible par la moyenne des résidus réduits et du résidu réduit le plus élevé enregistré (valeurs absolues).

Approche « structurelle »

L'addition de carbonate de calcium provoque une élévation du pH des échantillons de sols dont l'amplitude dépend de leur pH initial et de leur pouvoir tampon. La *figure 1* montre les évolutions enregistrées pour quatre sols en fonction des doses de CaCO_3

apportées. Nous sommes en présence de courbes de neutralisation d'un acide par une base qui apparaissent de manière plus ou moins complète selon les pH initiaux des échantillons, points de départ de la neutralisation.

La *figure 2* illustre l'évolution des fractions de zinc (R_1) extraites en présence de chlorure de calcium en fonction du pH. Ces dernières diminuent de façon exponentielle et tendent asymptotiquement vers des valeurs très faibles lorsque le pH augmente. Dans notre travail déjà cité, nous avons montré que l'évolution des fractions R_1 pour un élément i et un sol j donnés pouvait se décrire par des expressions telles que :

$$R_1(ij) = a_{ij} \cdot \text{pH}_{\text{eau}} + b_{ij} \cdot [\text{CaCO}_3]^2 + c_{ij} \text{ (relation M1)}$$

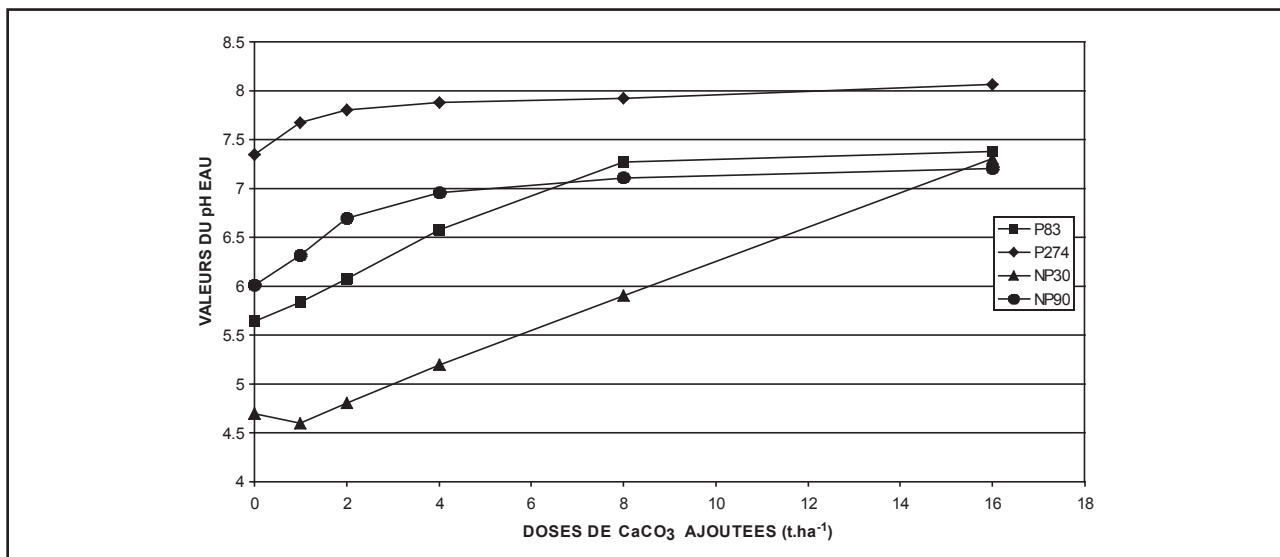
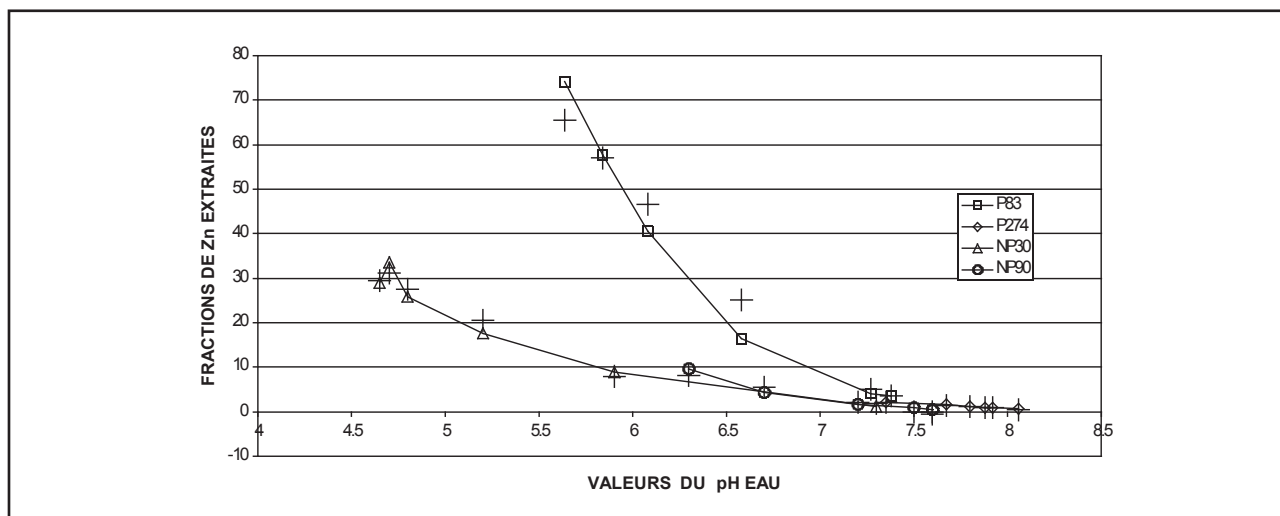
dans lesquelles pH_{eau} et $[\text{CaCO}_3]$ représentent respectivement le pH eau et la teneur en carbonate de calcium des échantillons après incubation. Il avait également été montré que les relations M1 se généralisaient selon M2 telles que :

$$R_1(ij) = a_{ij} \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_0) + b_{ij} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - [\text{CaCO}_3]_0^2) + c_0$$

ce qui finalement conduit à considérer pH_0 , $[\text{CaCO}_3]_0$ et c_0 comme des constantes pour tous les sols alors que a_{ij} et b_{ij} conservent leur spécificité.

Le *tableau 2* reprend les sols P83 et NP90 des *figures 1* et *2* et donne les fractions (R_1) extraites des différents ETM pour l'ensemble des niveaux de chaulage. Sont également reportées les valeurs des coefficients a_{ij} , b_{ij} , et c_{ij} (M1), les valeurs moyennes et maximales des valeurs absolues des résidus réduits ainsi que les coefficients de détermination $r^2_{(M1)}$ correspondant aux régressions $R_{1(\text{calculé})} = k_{(M1)} \cdot R_{1(\text{expérimental})}$ obtenues pour chacun des sols. Le *tableau 4* donne les expressions M2 obtenues avec l'introduction des coefficients pH_0 , $[\text{CaCO}_3]_0$ et c_0 , ainsi que les valeurs des coefficients angulaires $k_{(M2)}$ et de détermination $r^2_{(M2)}$, obtenues à partir des régressions $R_{1(\text{calculé})} = k_{(M2)} \cdot R_{1(\text{expérimental})}$ utilisant M2 et prenant en compte cette fois l'ensemble des sols et des traitements. On constate que M2 peut s'appliquer à tous les ETM à l'exception du cuivre ($r^2_{(M2)}$ non significatif).

Dans le *tableau 2*, on peut remarquer que $[\text{CaCO}_3]$ reste nul sur un large domaine de pH car les quantités apportées avant incubation ont été neutralisées. Des explications plus détaillées de ce phénomène ainsi que de la signification des données analytiques sont apportées dans Ciesielski *et al.*, 2008. Comme par ailleurs le pH tend à se stabiliser lorsque $[\text{CaCO}_3]$ n'est pas nul, les deux variables ne sont que très faiblement corrélées justifiant leur utilisation simultanée dans une même relation statistique. Dans M2, le terme $a_{ij} \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_0)$ décrit la diminution de $R_{1(ij)}$ lorsque le pH augmente, à proximité de pH_0 et au-delà, les termes $a_{ij} \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_0)$ et $b_{ij} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - [\text{CaCO}_3]_0^2)$ se compensent algébriquement autour de c_0 avec des amplitudes faibles mais un peu différentes selon les éléments considérés. L'intervention de $[\text{CaCO}_3]$ n'a donc pas obligatoirement un caractère mécanistique. Toutefois, même purement descriptives, les expressions M1 et M2 s'avèrent indispensables pour traiter de façon homogène la totalité des éléments étudiés, simplifiant la représentation des

Figure 1 - Evolution du pH eau en fonction des doses de CaCO_3 apportées (en $\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$).Figure 1 - Changes in the water pH values according to the quantities of CaCO_3 added (in $\text{t}\cdot\text{ha}^{-1}$).Figure 2 - Fractions (R_1 en $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) de Zn extraites en milieu CaCl_2 pour différents sols en fonction de leurs valeurs de pH. (+) valeurs de R_1 calculées à partir des équations $R_1 = a_{\text{Znj}}\cdot\text{pH} + b_{\text{Znj}}\cdot[\text{CaCO}_3]^2 + c_{\text{Znj}}$.Figure 2 - Fractions (R_1 in $\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}$) of Zn extracted with CaCl_2 for several soils according to their pH values. (+) values of R_1 calculated by means of $R_1 = a_{\text{Znj}}\cdot\text{pH} + b_{\text{Znj}}\cdot[\text{CaCO}_3]^2 + c_{\text{Znj}}$.

phénomènes observés sans avoir à segmenter les domaines d'observation.

Dans la figure 2, les différences entre $R_{1(\text{calculé})}$, représenté par des croix, et $R_{1(\text{expérimental})}$ traduisent les écarts d'ajustement de la régression, ces derniers sont en partie liés au choix, pour des questions de sensibilité, d'un modèle linéaire préféré à l'usage de logarithmes pour représenter le caractère exponentiel des variations.

Les variations des fractions de zinc diffusées (R_2) par les DGT en fonction du pH, représentées dans la figure 3, sont comparables à celles de R_1 dans la figure 2. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de retrouver avec les gels DGT des relations (M1) similaires à celles obtenues dans le cas des extraits CaCl_2 comme le montre le tableau 3 pour les sols NP30 et P274. La valeur élevée des coefficients de détermination $r^2_{(M1)}$ pour le zinc se traduit graphiquement dans la figure 3 par un positionnement des croix

Tableau 2 - CaCl₂ – Valeurs expérimentales de R₁ en µg.mg⁻¹ (nq = non quantifiable) – Coefficients a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, Ecartés réduits (e_r) moyen et maxi, Coefficient de détermination r²_(M1) pour R_{1(calculé)} = k.R_{1(expérimental)} (ns = non significatif, P = 0,01).

Table 2 - CaCl₂ – Experimental values of R₁ in µg.mg⁻¹ (nq = not quantified) – Coefficients a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, Mean and highest values for standard residus – Coefficients of détermination r²_(M1), R_{1(calculated)} = k.R_{1(experimental)} (ns = not significant, P = 0,01).

Doses CaCO ₃		0 t.ha ⁻¹	1 t.ha ⁻¹	2 t.ha ⁻¹	4 t.ha ⁻¹	8 t.ha ⁻¹	16 t.ha ⁻¹
Sol P83	pH eau	5,64	5,84	6,08	6,58	7,27	7,38
	CaCO ₃	0	0	0	0	1	4
	R ₁ [Cd]	126	94	74	41	17	15
	Rv[Cu]	5,6	5,3	5,3	4,4	4,9	5
	Rv[Ni]	15	9,6	7,9	4	2,4	1,7
	Rv[Pb]	0,33	0,24	0,16	0,08	0,05	0,04
	Rv[Zn]	74	58	41	17	4,1	3,5
	R ₁ [Mn]	19	15,7	13,2	7,5	3	2,4
Sol NP90	pH eau	6,31	6,72	7,19	7,51	7,58	7,61
	CaCO ₃	0	0	0	1	3	6
	R ₁ [Cd]	95	63	32	24	17	14
	R ₁ [Cu]	4	4,3	4,3	5,1	5	5,4
	Rv[Ni]	4,8	3,1	2,6	1,7	1	1,7
	R ₁ [Pb]	nq	nq	nq	nq	nq	nq
	R ₁ [Zn]	9,6	4,3	1,5	0,8	0,5	0,4
	R ₁ [Mn]	106,8	66,9	33,6	21,5	13,4	10
Sols		a _{ij}	b _{ij}	c _{ij}	e _r moyen	e _r maxi	r ² _(M1)
Sol P83	R ₁ [Cd]	-64,3	1	474	0,8	1,4	0,95
	R ₁ [Cu]	-0,47	0,03	8	0,7	2,0	0,54/ns
	R ₁ [Ni]	-7,2	0,1	53	0,8	1,6	0,87
	R ₁ [Pb]	-0,17	0,003	1	0,8	1,4	0,87
	R ₁ [Zn]	-43	0,8	308	0,8	1,2	0,94
	R ₁ [Mn]	-9,78	0,1	73	0,8	1,4	0,98
Sol NP90	R ₁ [Cd]	-59,1	0,028	464	0,8	1,4	0,98
	R ₁ [Cu]	0,77	0,013	-0,94	0,6	1,6	0,87
	R ₁ [Ni]	-2,5	0,009	21	0,8	1,4	0,94
	R ₁ [Pb]						
	R ₁ [Zn]	-6,8	0,03	51	0,8	1,4	0,93
	R ₁ [Mn]	-69,5	0,0009	539	0,8	1,3	0,98

Tableau 3 - DGT – Valeurs expérimentales de R_1 en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ – Coefficients a'_{ij} , b'_{ij} , c'_{ij} , Ecartés réduits (e_r) moyen et maxi, Coefficient de détermination $r^2_{(M1)}$ pour $R_{1(\text{calculé})} = k.R_{1(\text{expérimental})}$ (ns = non significatif, $P = 0,01$).

Table 3 - DGT – Experimental values of R_1 in $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ – Coefficients a'_{ij} , b'_{ij} , c'_{ij} , Mean and highest values for standard residus, Coefficients of détermination $r^2_{(M1)}$, $R_{1(\text{calculated})} = k.R_{1(\text{experimental})}$ (ns = not significant, $P = 0,01$).

Doses CaCO_3		0 t.ha ⁻¹	1 t.ha ⁻¹	2 t.ha ⁻¹	4 t.ha ⁻¹	8 t.ha ⁻¹	16 t.ha ⁻¹
Sol NP30	pH eau	4,69	4,61	4,78	5,21	5,91	7,33
	CaCO_3	0	0	0		0	2
	$R_2[\text{Cd}]$	117	104	115	92	37	18
	$R_2[\text{Cu}]$	7,2	6,7	6,4	7,7	4,4	5,2
	$R_2[\text{Ni}]$	25	21	22	16	6,0	4,4
	$R_2[\text{Pb}]$	3,8	3,4	3,2	3,0	1,0	0,4
	$R_2[\text{Zn}]$	26	23	24	16	4,4	1,7
	$R_2[\text{Mn}]$	35	34	32	33	22	12
Sol P274	pH eau	7,35	7,67	7,80	7,88	7,92	8,06
	CaCO_3	1	1	2	2	4	8
	$R_2[\text{Cd}]$	10	8,5	7,9	7,2	7,6	5,2
	$R_2[\text{Cu}]$	7,0	7,0	6,8	5,8	5,9	7,0
	$R_2[\text{Ni}]$	2,9	2,8	2,7	2,3	2,7	2,8
	$R_2[\text{Pb}]$	0,19	0,18	0,17	0,11	0,12	0,12
	$R_2[\text{Zn}]$	2,4	2,0	1,8	1,4	1,5	1,2
	$R_2[\text{Mn}]$	9,2	8,2	6,4	5,7	5,9	3,8
Sols		a'_{ij}	b'_{ij}	c'_{ij}	e_r moyen	e_r maxi	$r^2_{(M1)}$
Sol NP30	$R_2[\text{Cd}]$	-59	14	389	0,8	1,7	0,96
	$R_2[\text{Cu}]$	-1,7	0,6	15	0,7	1,9	0,59/ns
	$R_2[\text{Ni}]$	-13	4,1	85	0,7	1,7	0,96
	$R_2[\text{Pb}]$	-1,9	0,5	13	0,8	1,5	0,96
	$R_2[\text{Zn}]$	-16	4,8	100	0,7	1,7	0,97
	$R_2[\text{Mn}]$	-8,9	0,2	76	0,7	1,7	0,96
Sol P274	$R_2[\text{Cd}]$	-4,4	-0,02	42	0,6	1,7	0,97
	$R_2[\text{Cu}]$	-2,2	0,02	23	0,8	1,2	0,50/ns
	$R_2[\text{Ni}]$	-0,82	0,007	9	0,8	1,7	0,61/ns
	$R_2[\text{Pb}]$	-0,13	0,0002	1	0,8	1,3	0,78/ns
	$R_2[\text{Zn}]$	-1,6	-0,0006	14	0,7	1,6	0,96
	$R_2[\text{Mn}]$	-6,1	-0,02	53	0,7	1,7	0,95

Figure 3 - Fractions (R_2 en $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) de Zn diffusées pour différents sols en fonction de leur pH eau. (+) valeurs de R_2 calculées selon l'équation $R_2 = a'_{Zn_j}\cdot\text{pH} + b'_{Zn_j}\cdot[\text{CaCO}_3]^2 + c'_{Zn_j}$.

Figure 3 - Fractions (R_2 in $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) of Zn diffused in several soils according to their pH values. (+) values of R_2 calculated by means of $R_2 = a'_{Zn_j}\cdot\text{pH} + b'_{Zn_j}\cdot[\text{CaCO}_3]^2 + c'_{Zn_j}$.

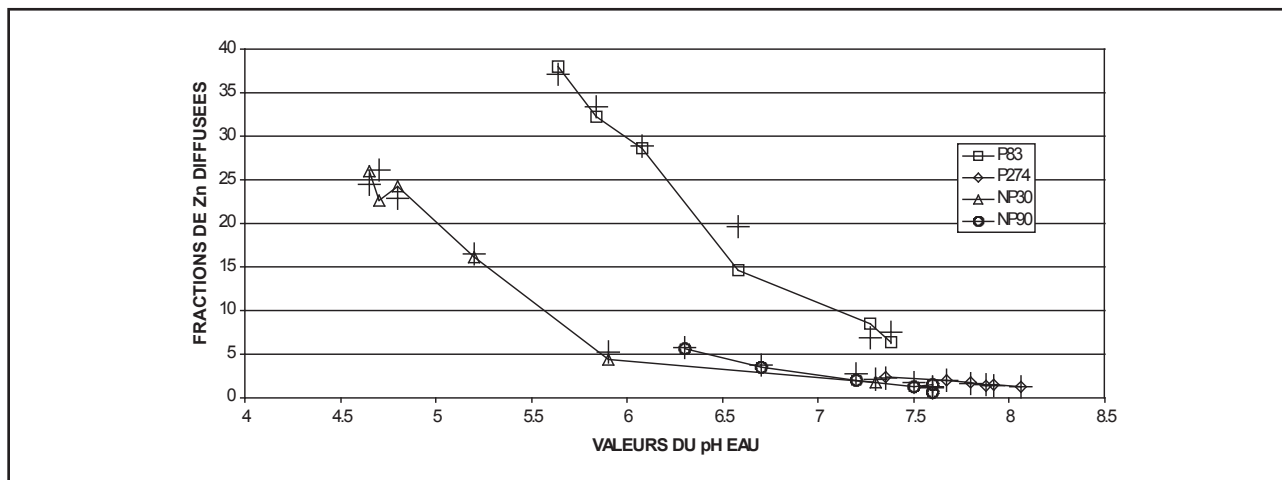


Tableau 4 - CaCl_2 et DGT – Relations M2, Coefficients de pente $k_{(M2)}$ et de détermination $r^2_{(M2)}$ pour $R_{2(\text{calculé})} = k \cdot R_{2(\text{expérimental})}$ pour l'ensemble des sols et des traitements.

Table 4 - CaCl_2 and DGT – Relations M2, Slopes $k_{(M2)}$ and coefficients of determination $r^2_{(M2)}$ for $R_{2(\text{calculated})} = k \cdot R_{2(\text{experimental})}$ for all soils and levels of liming.

CaCl ₂ - Tous les sols		
$R_1 = a_{ij} \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_0) + b_{ij} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - [\text{CaCO}_3]_0^2) + c_0 (M2)$		$k_{(M2)}/r^2_{(M2)}$
Cd	$R_1 = a_{Cd_j} \cdot (\text{pH} - 6,89) + b_{Cd_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 3,6) + 46$	0,99/0,97
Cu	Pas de relation	
Ni	$R_1 = a_{Ni_j} \cdot (\text{pH} - 6,71) + b_{Ni_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 0,7) + 4$	1,00/0,99
Pb	$R_1 = a_{Pb_j} \cdot (\text{pH} - 7,07) + b_{Pb_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 1,2)$	1,08/0,88
Zn	$R_1 = a_{Zn_j} \cdot (\text{pH} - 7,04) + b_{Zn_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 3,6) + 3$	0,98/0,96
Mn	$R_1 = a_{Mn_j} \cdot (\text{pH} - 7,46) + b_{Mn_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 4,8) + 8$	1,01/0,96
DGT - Tous les sols		
$R_2 = a'_{ij} \cdot (\text{pH}_{\text{eau}} - \text{pH}_0) + b'_{ij} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - [\text{CaCO}_3]_0^2) + c'_0 (M2)$		$k_{(M2)}/r^2_{(M2)}$
Cd	$R_2 = a'_{Cd_j} \cdot (\text{pH} - 7,43) + b'_{Cd_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 4,1) + 10$	0,97/0,98
Cu	Pas de relation	
Ni	$R_2 = a'_{Ni_j} \cdot (\text{pH} - 7,49) + b'_{Ni_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 4,2) + 3$	0,97/0,97
Pb	$R_2 = a'_{Pb_j} \cdot (\text{pH} - 7,50) + b'_{Pb_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 4,7)$	0,98/0,99
Zn	$R_2 = a'_{Zn_j} \cdot (\text{pH} - 7,48) + b'_{Zn_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 4,5) + 1$	0,98/0,93
Mn	$R_2 = a'_{Mn_j} \cdot (\text{pH} - 7,89) + b'_{Mn_j} \cdot ([\text{CaCO}_3]^2 - 3,7) + 6$	1,00/0,99

représentant $R_{2(\text{calculé})}$ proche des points expérimentaux $R_{2(\text{mesuré})}$. Ce qui est constaté pour M1 l'est également pour les relations M2 reportées dans le *tableau 4*. Comme pour les extraits CaCl_2 , seul le cuivre ne conduit pas systématiquement à des relations hautement significatives ce qui s'explique par la relative stabilité des variables R_1 et R_2 vis-à-vis du pH des échantillons. Ce constat n'est pas nouveau, on le retrouve dans de nombreux travaux dont ceux de Yin *et al.*, 2002. Les explications avancées par de nombreux auteurs comme Gooddy *et al.* (1995) ou Sauvé *et al.* (1997) font référence à l'affinité du cuivre pour la matière organique soluble. Nos résultats montrent que cette caractéristique n'est pas modifiée par le phénomène de diffusion à travers un gel. Le problème ne se pose pas pour les autres éléments, y compris le manganèse, qui subissent les influences du pH et des teneurs en carbonate de calcium d'une manière quasiment similaire décrite par M2. On peut cependant remarquer que les constantes pH_0 trouvées avec les gels DGT sont supérieures, pour un élément donné, à celles des extraits CaCl_2 . Il est vraisemblable que ces différences ne font que retranscrire la diminution d'environ une demi unité pH dans les extraits CaCl_2 par rapport au pH eau alors que les gels DGT opèrent dans des conditions plus proches de ce dernier.

Dans notre précédent travail nous avons évoqué la possibilité d'extraire avec les sels neutres (CaCl_2 ou NH_4NO_3) les fractions échangeables qui, avant même d'atteindre des zones de précipitation des ETM, diminuaient avec le pH. Cette décroissance avait été imputée à une capacité de rétention par la matière organique qui, au contraire, augmenterait avec le pH. Compte tenu des évolutions comparables de R_1 et R_2 , on ne peut écarter la même explication pour les gels DGT. Dans cette optique nous avons cherché à relier, pour les sept sols étudiés, les coefficients a_{ij} obtenus dans le CaCl_2

aux coefficients a'_{ij} obtenus avec les DGT. Dans le cas du cadmium on aboutit à l'expression M3 :

$$a_{\text{Cd}j} = 0,129 \cdot a'_{\text{Cd}j} + 44 \cdot \text{pH}_{\text{eau}} + 1,6 \cdot [\text{C}] - 364$$

dans laquelle $[\text{C}]$ est la teneur en carbone organique de l'échantillon j considéré et pH_{eau} son pH dans l'eau. La *figure 4* compare $a_{\text{Cd}j}$ à $a'_{\text{Cd}j}$ ainsi qu'à $a_{\text{Cd}j}$ recalculé selon M3. En considérant $a_{\text{Cd}j(\text{calculé})} = k_{(\text{M}3)} \cdot a_{\text{Cd}j(\text{expérimental})}$ on obtient une pente $k_{(\text{M}3)} = 1,00$ avec un coefficient de détermination $r^2_{(\text{M}3)} = 0,99$. Ces relations se retrouvent pour tous les éléments à l'exception du cuivre, comme montré dans le *tableau 5*. Leur signification est qu'il est possible de relier les pentes avec lesquelles R_1 et R_2 diminuent en faisant intervenir les valeurs du pH et les teneurs en carbone organique. Finalement, à partir de variables spécifiques à notre problématique, on met une nouvelle fois en évidence, à l'instar d'auteurs comme Lee *et al.* (1998) ou Sauvé *et al.* (2000), l'importance du caractère explicatif, vis-à-vis des quantités d'ETM extraites, du pH associé aux teneurs de carbone (ou matière) organique. La similitude de comportement entre les ETM, auxquels on peut ajouter le manganèse, ne dément pas les observations de Butcher *et al.* (1989).

Approche globale

Afin de compléter nos comparaisons, nous revenons maintenant à une démarche plus classique consistant à comparer R_{1i} à R_{2i} , pour chaque élément i , d'abord par l'intermédiaire d'une régression linéaire simple (M4) de type $R_{1i} = A_{4i} \cdot R_{2i} + B_{4i}$ puis d'une régression linéaire multiple de type $R_{1i} = A_{5i} \cdot R_{2i} + B_{5i} \cdot \text{pH} + C_{5i} \cdot [\text{C}] + D_{5i}$. Le *tableau 6* reprend les valeurs de coefficients de régression et de détermination pour l'ensemble des éléments pour les deux types d'approches. On peut observer que les coefficients de détermination

Figure 4 - Comparaison des coefficients a_{ij} et a'_{ij} pour le cadmium et des coefficients a_{ij} et $a_{ij(\text{calculé})}$ selon (M3)

$$a_{ij(\text{calculé})} = A_i \cdot a'_{ij} + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot [\text{C}] + D_i$$

Figure 4 - Comparison between the coefficients a_{ij} and a'_{ij} for cadmium and between the coefficients a_{ij} et $a_{ij(\text{calculé})}$ according (M3)

$$a_{ij(\text{calculé})} = A_i \cdot a'_{ij} + B_i \cdot \text{pH} + C_i \cdot [\text{C}] + D_i$$

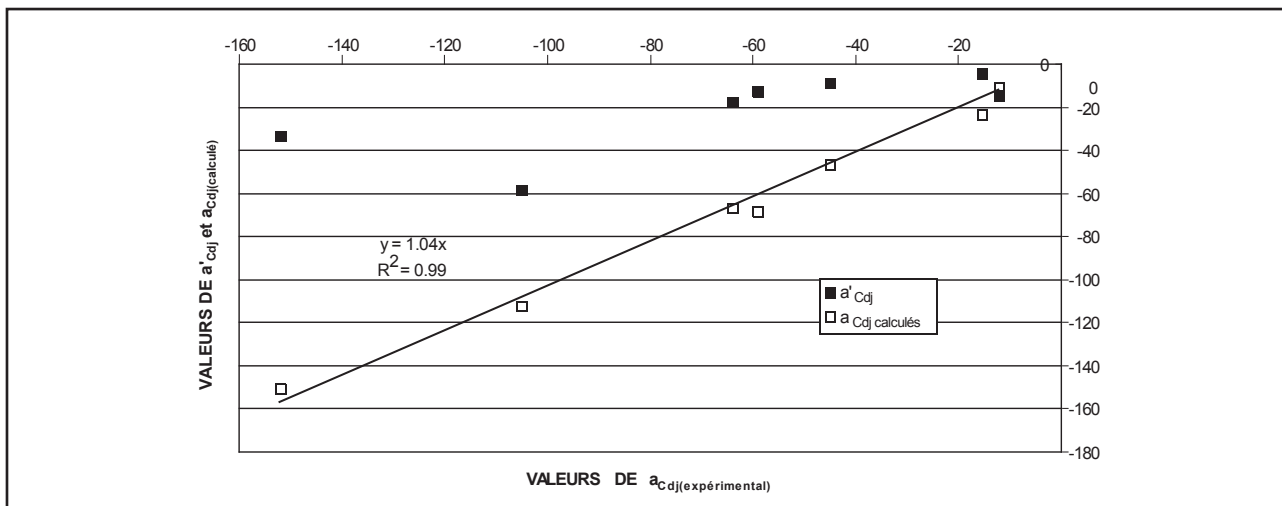


Tableau 5 - Valeurs des coefficients des fonctions (M3) $a_{ij} = A_{3i} \cdot a'_{ij} + B_{3i} \cdot \text{pH} + C_{3i} \cdot [\text{C}] + D_{3i}$ - Ecarts réduits (e_r) moyen et maxi, Coefficient de détermination $r^2_{(M3)}$ pour $a_{ij(\text{calculé})} = k \cdot a_{ij(\text{expérimental})}$.

Table 5 - Coefficient values for functions (M3) $a_{ij} = A_{3i} \cdot a'_{ij} + B_{3i} \cdot \text{pH} + C_{3i} \cdot [\text{C}] + D_{3i}$ - Mean and highest standard residus (e_r), Coefficient of determination $r^2_{(M3)}$ for $a_{ij(\text{calculated})} = k \cdot a_{ij(\text{experimental})}$.

Sols	A_{3i}	B_{3i}	C_{3i}	D_{3i}	e_r moyen	e_r maxi	$r^2_{(M3)}$
i = [Cd]	0,129	44	1,6	-364	0,8	1,4	0,99
i = [Cu]	0,117	-0,19	-0,02	1,8	0,9	1,3	0,32
i = [Ni]	0,88	6	0,14	-42	0,6	1,6	0,98
i = [Pb]	0,55	0,08	0,04	-1,2	0,9	1,1	0,96
i = [Zn]	4,1	-6,5	1,1	36	0,9	1,1	0,97
i = [Mn]	1,42	21	0,35	-161	0,8	1,4	0,98

Tableau 6 - Valeurs des coefficients des fonctions M4 et M5, Ecarts réduits (e_r) moyen et maxi, Coefficient de détermination $r^2_{(M4)}$ et $r^2_{(M5)}$ pour $R_1(\text{calculé}) = k \cdot R_1(\text{expérimental})$.

Table 6 - Values of the coefficients for fonctions M4 et M5, Mean and highest standard residus, Coefficient of determination $r^2_{(M4)}$ et $r^2_{(M5)}$ for $R_1(\text{calculated}) = k \cdot R_1(\text{experimental})$.

	A_{4i}	B_{4i}					$r^2_{(M4)}$	n
i = Cd	1,84	9,9					0,86	42
i = Cu	0,32	2,4					0,39	42
i = Ni	2,02	-4,2					0,86	36
i = Pb	0,43	-0,17					0,65	28
i = Zn	1,80	-2,61					0,92	42
i = Mn	2,01	-10					0,91	42
	A_{5i}	B_{5i}	C_{5i}	D_{5i}	$e_r(\text{moy})$	$e_r(\text{max})$	$r^2_{(M5)}$	n
i = Cd	0,97	-39	-1,9	340	0,8	2,7	0,94	42
i = Cu	0,34	-0,58	0,07	4,9	0,8	2,2	0,79	42
i = Ni	1,56	-4,3	-0,22	32	0,7	2,9	0,92	36
i = Pb	0,22	-0,07	-0,006	0,61	0,7	2,5	0,82	28
i = Zn	2,36	2,9	-0,61	-16	0,8	2,3	0,98	42
i = Mn	1,52	-22	-0,5	164	0,7	2,7	0,95	42

des relations reliant R_1 à R_2 augmentent systématiquement avec la prise en compte du pH et du carbone organique confirmant en cela l'influence de ces paramètres montrée précédemment. L'exemple du cadmium est illustré par la *figure 5* pour la comparaison selon M4 et la *figure 6* pour la comparaison selon M5. Ces graphiques sont à rapprocher de la *figure 4* qui montrait, d'une autre manière et en considérant plus particulièrement les coefficients de pente $a_{\text{Cd}j}$ et $a'_{\text{Cd}j}$, l'amélioration de l'ajustement avec la prise en compte du pH et du carbone organique. Des effets moins significatifs ici, $r^2_{(M5)} = 0,94$ augmente relativement peu par rapport à $r^2_{(M4)} = 0,89$, s'expliquent par une spécificité amoindrie dans l'approche globale.

Celle-ci donne en effet un poids équivalent à l'ensemble des points de mesure sans distinguer la phase de décroissance en fonction du pH de la stabilisation vers les pH les plus basiques.

Le cas particulier du cuivre illustre différemment les phénomènes observés. Le *tableau 6* montre une relation entre R_1 et R_2 selon M4 ($r^2_{(M4)} = 0,35$) peu étroite, tout comme il n'avait pas été possible de relier ces deux variables au pH et au taux de carbonate à cause de leur relative stabilité. A l'inverse on observe une amélioration de l'ajustement en considérant M5 comme le montre la *figure 7*. Dans ce cas, si les données ont tendance à s'agréger en sous populations correspondant à chacun des sols à cause des faibles variations de

Figure 5 - Relation (M4) entre R_1 (CaCl_2) et R_2 (dgt) pour le cadmium pour l'ensemble des sols et niveaux de chaulage.
Figure 5 - Relationship (M4) between R_1 (CaCl_2) and R_2 (dgt) for cadmium and for all soils and levels of liming.

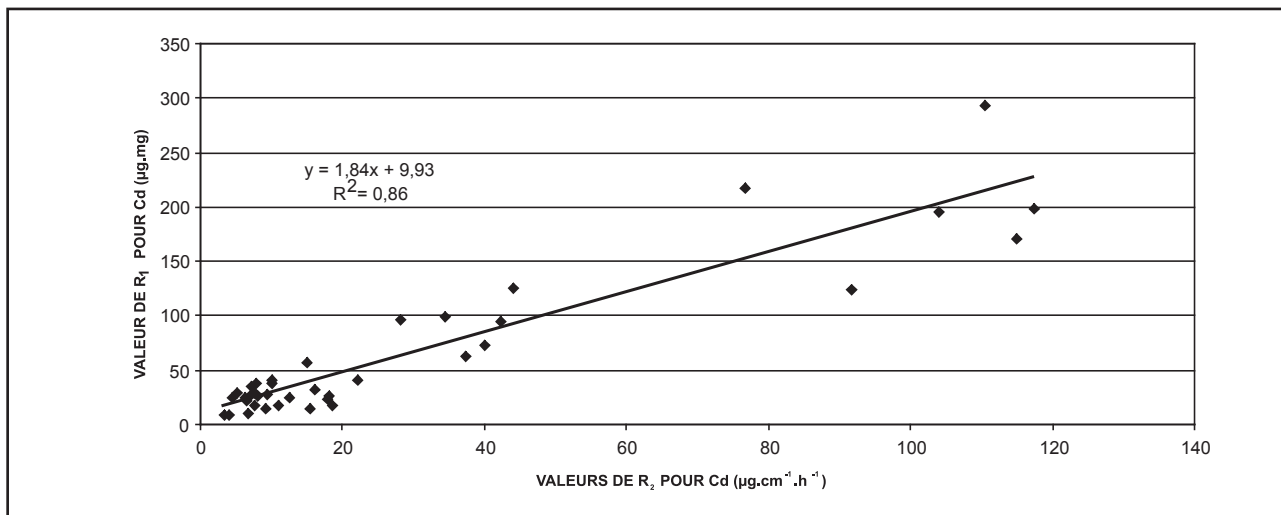
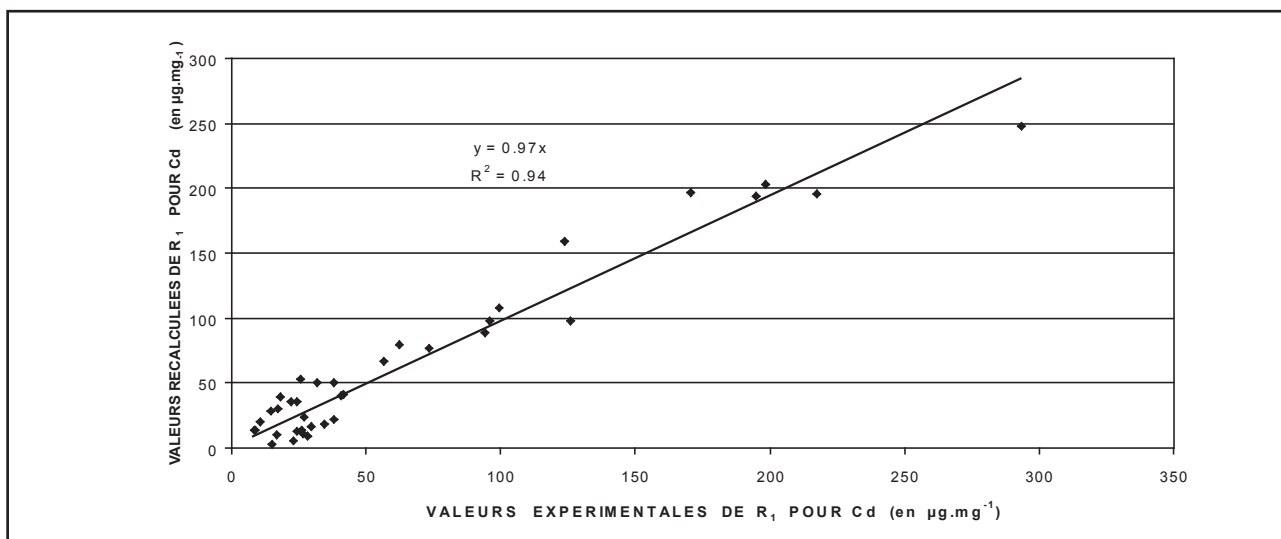


Figure 6 - Relation entre les valeurs expérimentales de R_1 et les valeurs recalculées selon M5 pour Cd, tous les sols et tous les niveaux de chaulage.

Figure 6 - Relationship between experimental values of R_1 and recalculated values according to M5, for Cd, all soils and levels of liming



R_1 et R_2 , il n'en demeure pas moins que les différents agrégats se positionnent autour d'une même droite.

Remarques sur les approches structurale et globale

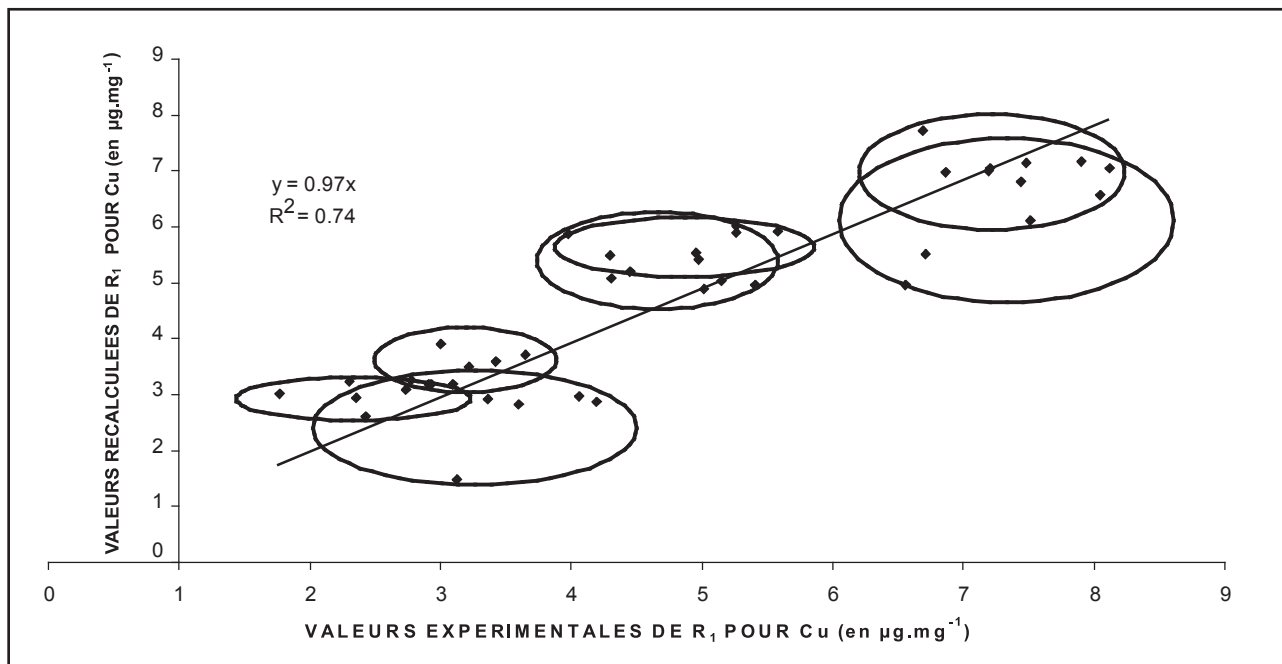
Chacune des démarches utilisées présente des avantages et des inconvénients respectifs. L'approche structurale permet, par exemple, une meilleure désagrégation des données et la distinction entre les différents domaines d'évolution observés, comme la diminution et la stabilisation de R_1 et R_2 en fonction du pH. En

revanche, même si les caractéristiques récurrentes des relations observées compensent ce problème, le nombre de données pris en compte dans les régressions est relativement faible. L'approche globale ne présente pas ce dernier inconvénient mais, comme montré par les figures 5 et 6, l'agrégation des données pour les pH les plus basiques présente le risque d'influencer la qualité des ajustements.

Dans ces conditions, une utilisation complémentaire des deux démarches nous a semblé nécessaire et finalement, comme elles conduisent aux mêmes conclusions, on peut considérer qu'elles se consolident l'une l'autre.

Figure 7 - Relation entre les valeurs expérimentales de R_1 et les valeurs recalculées selon M5, pour Cu, tous les sols et tous les niveaux de chaulage.

Figure 7 - Relationship between experimental values of R_1 and recalculated values according M5, for Cu, all soils and all levels of liming.



CONCLUSIONS

Les fractions d'ETM extraites par des solutions de CaCl_2 (R_1) ou diffusées sur des gels DGT (R_2) sont d'abord fonctions du pH des sols. Les variations de R_1 ou R_2 peuvent être décrites en prenant en compte le pH et la teneur en carbonate de calcium des échantillons. Le modèle proposé nous permet de considérer, sans avoir à le segmenter, un domaine de pH complexe dans lequel les quantités extraites ou diffusées diminuent fortement avant de se stabiliser. Les relations obtenues s'appliquent au cadmium, au nickel, au plomb, au zinc mais également au manganèse. Seul le cuivre présente un comportement singulier car moins sensible aux variations du pH. Dans le cas de Cd, Pb et Zn la prise en compte simultanée de sols pollués et non pollués n'introduit pas de divergences significatives.

La possibilité d'appliquer les mêmes relations à l'ensemble des éléments suggère l'existence d'un mécanisme de rétention commun, au moins dans le domaine des pH les plus acides. Cette observation conforte l'hypothèse expliquant la diminution des formes échangeables avec l'augmentation du pH par une réactivité croissante de la matière organique vis-à-vis des ETM. Il s'avère que la prise en compte de cette dernière permet d'expliquer certaines différences observées entre les quantités extraites par le CaCl_2 et celles diffusées au contact des gels DGT. Deux approches distinctes confortent cette hypothèse. L'écart de pH

observé entre les deux méthodes se traduirait essentiellement par une modification de la capacité de rétention de la matière organique.

Moyennant ces différences, la similitude de comportement entre R_1 et R_2 vis-à-vis des variations des paramètres chimiques induites par celles du pH est manifeste. Elle s'observe sur différents sols, différents niveaux de concentration et pour tous les éléments étudiés. Dans ces conditions se pose la question de la différence apportée par les gels DGT par rapport à un réactif comme le CaCl_2 . La réponse, d'un point de vue purement mécanistique et sans préjuger de l'efficacité à estimer la phytodisponibilité, peut se décliner en fonction de différents aspects :

- Les gels DGT constituent un moyen de s'approcher au plus près de la solution au contact avec le sol en évitant les préoccupations récurrentes (Yin *et al.*, 2002) de l'influence d'un rapport d'extraction élevé et de la présence possible de phases colloïdales dans les solutions analysées.
- De part leur conception les gels DGT permettent le développement de modèles mathématiques susceptibles de rendre compte de manière plus réaliste des phénomènes de transfert du sol vers la plante (modèle DIFS).
- L'usage de gels DGT ne nous affranchit pas d'une mesure de faibles concentrations en solution. En revanche, il présente l'avantage d'un milieu final relativement simple. Dans cette étude, cela s'est

traduit par le fait qu'aucune valeur ne s'est trouvée inférieure à des limites de détection analytiques.

- Sous réserve d'une préparation appropriée des sites de prélèvement, les gels DGT peuvent s'utiliser en milieu naturel et éviter les distorsions induites par le prélèvement, le transport, un pré-traitement des échantillons.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier la Région Nord/Pas de Calais pour avoir financé cette étude, (programmes CPER et INTERREG III « Stardust » FR-VL 1.3.6), Monsieur Francis Douay de l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille pour nous avoir fourni les échantillons de sols pollués et Mademoiselle Sabine Defosse pour l'aide technique qu'elle nous a apportée.

BIBLIOGRAPHIE

- Buchter B., Davidoff B., Amacher M., Hinz C., Iskandar I.K., Selim H.M., 1989 - Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. *Soil Sci.*, 148, 5, 370-379.
- Ciesielski H., Guérin A., Proix N., 2007 - Effets du pH sur l'extraction des éléments traces métalliques dans les sols. *Etude et Gestion des Sols*, 14, 1, pp. 7-30.
- Ciesielski H., Sterckeman T., Baliteau J.-Y., Caria G., Goutiers V., Willery J.-P., 2008 - Evolution du pH et de la CEC de sols du Nord de la France en fonction des doses de chaulage. *Etude et Gestion des Sols*, 15, 3, pp. 161-170.
- Davison W., Zhang H., 1994 - *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature*, 367, pp. 546-548.
- Docekal B., Smetkova V., Docekalova H., 2003 - Characterization of Czech soils by diffusive gradients in thin films technique. *Chem. Pap.*, 57, 3, pp. 161-166.
- Goody D.C., Shand P., Kinniburgh D.G., van Riemsdijk W.H., 1995 - Field-based partition coefficients for trace elements in soil solution. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, pp. 265-285.
- Harper M. P., Davison W., Zhang H., Tych W., 1998 - Kinetics and metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 16, pp. 2757-2770.
- Hooda P.S., Zhang H., Davison W., Edwards A.C., 1999 - Measuring bioavailable trace metals by diffusive gradients in thin films (DGT) : soil moisture effects on its performance in soils. *Eur. J. Soil Science*, 50, 2, pp. 285-294.
- Houba V.J.G., Novozamsky I., Lexmond T.M., Van der Lee J.J., 1990 - Applicability of 0,01 M CaCl₂ as a single extraction solution for the assessment of the nutrients status of soils and other diagnostic purposes. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 21, 19 et 20, pp. 2281-2290.
- Lee S.-Z., Chang L., Yang H.-H., Chen C.-M., Liu M.-C., 1998 - Adsorption characteristics of lead onto soils. *J. Hazard. Mat. A*, 63, pp. 37-49.
- Nolan A. L., Zhang H., McLauhlin 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.
- Prüess A., 1992 - Vorsorgewerte und Prüfwerte für mobile und mobilisierbare, potentiell ökotoxische Spurenelemente in Böden, ed. Verlag Ulrich, E. Grauer, Wendlingen, 145 p.
- Sauvé S., McBride M., Norvell W. A., Hendershot, W., 1997 - Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils : Effect of copper level, pH and organic matter. *Water Air soil Pollut.*, 100, pp. 133-149.

- Sauvé S., Hendershot W., Allen H.E., 2000 - Solid-Solution partitioning of metals in contaminated soils : Dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 7, pp. 1125-1131.
- Sally S., Davison W., Zhang H., 2006 - Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta*, 558, 1-2, pp. 222-229.
- Sochaczewski L., Tych W., Davison B., Zhang H., 2007 - 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environ. Model. Softw.* 22, 1, pp. 14-23.
- Yin Y., Impellitteri C. A., You S.-J., Allen H. E., 2002 - The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Total Environ.*, 287, pp. 107-119.
- 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.
- Zhang H., Zhao F.-J., Sun B., Davison W., McGrath S. P., 2001 - A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp. 2602-2607.

NORMES CITÉES

- NF X31-107 Qualité des sols - détermination de la distribution granulométrique des particules du sol - Méthode à la pipette ;
- 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 EN ISO 17294-2 Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). Partie 2 : Dosage de 62 éléments.

