

Comparaison de différentes méthodes de détermination des teneurs en éléments majeurs et traces dans les sols.

Colinet G.⁽¹⁾, Baize D.⁽²⁾, Delcarte E.⁽³⁾, Marcoen J.M.⁽¹⁾, Carletti I.⁽⁴⁾ et Bock L.⁽¹⁾

- (1) Laboratoire de Géopédologie, Unité SOLECOTER, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux. Passage des déportés 2, B-5030 Gembloux, Belgique. geopedologie@fsagx.ac.be
- (2) INRA, Science du Sol, Centre d'Orléans, BP 20619, 45166 Olivet Cedex, France
- (3) Bureau d'Etudes et d'Analyse de Gembloux (BEAGx), Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux. Passage des déportés 2, B-5030 Gembloux, Belgique
- (4) Unité de Statistiques et Informatique, Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux. Passage des déportés 2, B-5030 Gembloux, Belgique

Introduction

Dans la littérature, il est fait usage du terme de « valeurs totales » pour désigner des déterminations réalisées à partir de méthodes différentes, tant au niveau des réactifs (acides plus ou moins forts, milieux alcalins...) que des principes (mises en solution ou méthodes non destructives...) ou des appareillages (AAS, ICP-AES...). Cette multiplicité des schémas analytiques rend difficiles les comparaisons de résultats d'une étude à l'autre. Depuis peu, il est admis au niveau international de réserver le terme de « teneur totale » aux teneurs obtenues après mise en solution des silicates (méthode à l'acide fluorhydrique ou par fusion alcaline) ou encore par spectrométrie de fluorescence X ; les mises en solution par l'acide nitrique ou par l'eau régale fournissant des teneurs qualifiées de « pseudo-totales ». Certains minéraux sont toutefois réfractaires à l'acide fluorhydrique, telle la chromite, minéral parfois abondant dans les sols issus de roches ultrabasiques (BAIZE, 2004).

En région wallonne de Belgique, les références existantes (citées par COLINET, 2003) sur les niveaux de teneurs en éléments traces métalliques (ETM) dans les sols et les sédiments de ruisseau se basent principalement sur des protocoles de mise en solution par (i) l'acide nitrique, (ii) l'eau régale et (iii) un mélange triacide dont l'acide fluorhydrique. L'applicabilité de la spectrométrie de fluorescence X pour la détermination des fonds pédogéochimiques a également fait l'objet de travaux récents (BROHEE *et al.*, 2003). Elle présente l'avantage, dans le cadre d'un suivi temporel par exemple, d'être non-destructive et l'inconvénient, par rapport aux comparaisons avec les données existantes, de reposer sur des principes de mesure tout-à-fait différents des mises en solution.

Une étude comparative de méthodes de déterminations des teneurs totales et pseudo-totales a été réalisée sur des échantillons représentatifs des principaux types de sols rencontrés en Belgique, ainsi que de quelques sols de France et d'Outre-Mer pour obtenir une relative diversité minéralogique.

Matériels et méthodes

Les méthodes qui sont comparées sont les mises en solution par l'eau régale (abrev. ER ; NF ISO 11466), par une combinaison $\text{HClO}_4 + \text{HF} + \text{HCl}$ (abrev. HF ; NF X 31-147), et la spectrométrie de fluorescence X (abrev. XRF).

L'étude comprend deux phases. En premier lieu, une comparaison des teneurs obtenues par les méthodes ER et HF a été réalisée sur des échantillons, répartis en 3 lots : 24 échantillons représentatifs de l'horizon labouré de différents sols sous culture (lot L) ; 18 échantillons représentatifs des horizons de surface de sols sous forêt (lot IF) et 36 échantillons représentatifs de l'horizon de surface de sols tropicaux cultivés (lot OM). Les teneurs ont été mesurées pour les éléments : Ca, Mg, K, Na, Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, Co et Pb. Dans un deuxième temps, les comparaisons ont porté sur les méthodes HF et XRF pour 48 échantillons. La comparaison des différentes méthodes d'analyse repose sur les mêmes principes que la validation des méthodes alternatives (NF V03-110). Les teneurs obtenues selon les méthodes A

et B sont représentées en abscisses et en ordonnées sur un graphique. La pente et l'ordonnée à l'origine de la relation font l'objet, respectivement, d'un test de conformité à l'unité et d'un test de signification. Les biais relatifs et la précision des différentes méthodes sont estimés par des tests d'égalité des moyennes et des variances.

Lorsque les méthodes doivent être considérées comme non-équivalentes, un test de signification du coefficient de corrélation et une analyse en régression linéaire sont réalisées afin de déterminer lorsque cela est pertinent une fonction de transfert des résultats.

Résultats et conclusions

Dans les comparaisons de méthodes d'analyse, il ne s'agit pas de considérer que les teneurs les plus élevées sont forcément les meilleures. Aux problèmes de mise en solution et de droites d'étalonnage pour les techniques par mise en solution, se greffent ceux relatifs aux interférences dans les raies de spectrométrie X, ce qui rend l'évaluation de la valeur "vraie" délicate. L'intérêt de ce travail réside dans sa contribution à la définition d'une base de comparaison entre des résultats obtenus selon les principales méthodes de déterminations des teneurs totales en usage en Belgique.

Les tests de signification de l'ordonnée à l'origine et de conformité du coefficient de régression indiquent des teneurs statistiquement identiques pour certains éléments. Pour d'autres, les différences semblent imputables à la nature des minéraux présents dans les sols. L'analyse des résultats des extractions ER et HF et de la XRF montre toutefois une corrélation significative entre ces différentes méthodes.

L'analyse de Cr est la plus problématique. Les différentes méthodes conduisent à des résultats différents. La XRF aboutit systématiquement à des teneurs plus élevées que l'HF, d'un facteur compris entre deux et trois selon l'échantillon. En outre, les corrélations sont faibles et les ordres de grandeur sensiblement différents.

Même si les résultats indiquent des différences dans les teneurs entre les méthodes pour certains éléments, il semble donc que l'on puisse néanmoins comparer des teneurs totales, moyennant le recours à des coefficients de conversion linéaires, à l'exception, toutefois, du chrome.

Références bibliographiques

BAIZE D. (2004). *Petit lexique de pédologie*. INRA, Paris, 272p.

BROHEE J.C., MARCOEN J.M., NAUD J., AGNEESSENS R., LAROCHE J., CHARLIER G., ROMNEE J.M., DARDENNE P., CRELOT I., DELCARTE E. [2002]. *Validation de méthodes performantes d'analyse globale des éléments chimiques (dont la XRF: Spectrométrie de Fluorescence X), appliquées aux terres cultivées et aux intrants valorisables en agriculture*. Convention Ministère de la Région Wallonne (DGA) -FUSAGx. Rapport final. 104p. (+ 1 volume annexé).

COLINET G. (2003). *Éléments traces métalliques dans les sols. Contribution à la caractérisation des déterminants de leur distribution spatiale en Région limoneuse belge*. Thèse doct. env., Fac. univ. Sci. agron. Gembloux, Belgique, 416p.