

Le fond géopédochimique des sols: potentialité de l'analyse chimique élémentaire globale par spectrométrie de fluorescence X (XRF)

J.M. Marcoen⁽¹⁾, J. Naud⁽²⁾, J.C. Brohée⁽¹⁾, I. Crélot⁽¹⁾, E. Delcarte⁽¹⁾,
et R. Agneessens⁽³⁾

* Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques de Gembloux, B5030 Belgique
** Université Catholique de Louvain, B1348 Belgique
** Centre de Recherche Agronomiques, Libramont, Belgique

1. INTRODUCTION

Des inventaires plus ou moins complet de la répartition en éléments chimiques (essentiellement les métaux) dans les sols ont été établis, entre autres:

- en France, par le BRGM sur les zones cristallines de France (Barbier, 1996) et dans le cadre du programme ASPITET (Baize, 1997 et 2000);
- en Belgique dès 1982, à partir des alluvions et des berges des rivières, dont les données (concernant 10163 échantillons de berge de ruisseaux analysés pour 20 éléments chimiques en trace, dont les éléments traces métalliques) sont rassemblées dans "L'Inventaire Géochimique des Ressources Métallifères de la Wallonie" (Sondag et Martin, 1985);
- encore en Belgique, par d'autres équipes (De Temmerman *et al*, 1982 et 1984; Verloo et Willart, 1990);
- et dans d'autres pays comme les Pays-Bas (Moen, 1988), la Pologne (Dudka, 1992; Dudka et Markert, 1992), la Suisse (Meyer, 1991), l'Angleterre et le Pays de Galles (McGrath *et al*, 1987; McGrath et Loveland, 1992);

En Région wallonne de Belgique, une étude pour établir une réglementation sur la qualification et le cadastre des sols est actuellement mise en place par le Gouvernement Wallon avec l'aide des Universités via le projet POLLUSOL (Sonnet *et al*, 2000).

Très tôt, les agronomes comme PEDRO (Pédro et al, 1968; Pédro et Delmas, 1970; Pédro et Robert, 1971) y ont porté un intérêt particulier: ils pensaient alors aux problèmes de carences ou de toxicité en oligo-éléments dans la nutrition animale et végétale.

Actuellement, c'est essentiellement l'aspect protection de l'environnement et de la santé qui nous préoccupe face aux apports d'éléments traces métalliques (sans

évoquer ici les composés organiques) vers les sols cultivés, considérés comme l'exutoire des déchets de notre société industrialisée. Or, si elle peut se justifier, la valorisation des déchets, des boues de station d'épuration, des lisiers, des sous-produits des industries agro-alimentaires, des composts, doit faire l'objet d'une attention et d'une prise de responsabilité par les pédologues et les agronomes, qui se doivent d'influencer en amont les réglementations. On constate, en Europe, qu'en raison de la pression de l'opinion publique, il devient de plus en plus difficile de se tourner vers le recyclage des déchets en agriculture.

Cependant, plus généralement, il reste que le recyclage se justifie en fonction de la valeur agronomique du sous-produit et de l'absence de risque sanitaire, et il passe nécessairement par la détermination des teneurs en éléments majeurs (N, Mg, P, K, Ca) et surtout en éléments mineurs (ex: Se, Co, Mo), dont principalement les éléments traces métalliques (ETM) (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb), des sites envisagés ainsi que des intrants.

C'est l'établissement du fond géopédochimique qui permet de connaître l'état naturel (si possible...) et/ou de contamination des sols d'une région et aussi de choisir judicieusement un emplacement pour l'utilisation bénéfique des sous-produits, tout en protégeant les sols et les eaux contre l'accumulation en ETM (à côté de ces micropolluants minéraux, il faut aussi tenir compte des micropolluants organiques pour évaluer l'état de contamination d'un sol, mais nous n'en parlerons pas ici).

Il s'agit de réaliser l'analyse chimique élémentaire globale d'échantillons représentatifs des sols. Cette analyse est menée classiquement par spectrophotométrie d'absorption/émission atomique après extraction par voie humide. L'ICP-AES (Inductively-Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) est aussi utilisée. Cette technique permet d'atteindre des limites de détections plus basses que l'absorption atomique à la flamme tout en dosant simultanément plusieurs éléments. A côté de ces techniques analytiques, la spectrométrie de fluorescence X paraît prometteuse pour l'établissement du fond géopédochimique: elle a l'avantage de ne pas requérir une extraction préalable des éléments et permet une analyse chimique globale multi-élémentaire (Marcoen *et al*, 1992).

Différents concepts doivent être définis avant d'évoquer l'utilité d'établir un fond géopédochimique. Nous présenterons la spectrométrie de fluorescence X (XRF) et son utilité dans l'étude des sols.

L'étude du fond géopédochimique est en projet dans la région des Doukkala dont traite ce séminaire et où l'intensification de l'agriculture influence déjà la qualité des sols et des eaux (Rahoui *et al*, in ce séminaire).

2. DEFINITIONS

2.1. Fond géopédochimique

Selon la composition chimique initiale de la roche à partir de laquelle il s'est formé, un sol sera plus ou moins riche en certains éléments chimiques. Le **fond géochimique local** est l'empreinte chimique laissée par la roche mère et les

formations superficielles. Il est ensuite modifié par les processus de pédogenèse (illuviation, lessivage) et donne lieu au **fond géopédochimique local** (Baize, 1994; Barbier, 1996; Baize, 1997). Celui-ci est augmenté, éventuellement, par différents apports liés aux activités humaines... (intrants en agriculture, effet des sites industriels, pollutions domestiques). Le **fond géopédochimique naturel local** est la concentration naturelle d'une substance (ici, les éléments chimiques) dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédochimique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique (Barbier, 1996; Robert, 1996; Baize et Paquereau, 1997). Il est fondamental de connaître ce dernier (lorsque cela est possible) pour la gestion des sols et l'établissement de normes réalistes.

2.2. Éléments traces

Pour le chimiste analyste, la **trace** est définie comme étant toute concentration inférieure à 0,01% (Van Loon, 1985). En Sciences de la Terre, les **éléments traces** (au nombre de 68), sont ceux présents dans la lithosphère en concentration inférieure à 0,1% (Baize, 1997).

Les expressions **métaux lourds** (connotation négative) et traces sont souvent employées à tort dans le langage courant. En effet, en toute rigueur, les métaux lourds sont les éléments à caractère métallique de numéro atomique élevé, de masse volumique supérieure à 6 g/cm³, susceptibles de former des sulfures très peu solubles (Cambier, 1998) Rappelons que certains éléments traces potentiellement toxiques ne sont pas des métaux (As) et d'autres présentent une masse volumique relativement faible (Mg, Al). La tendance actuelle est d'utiliser le terme **éléments traces métalliques** (ETM) plutôt que celui de métaux lourds (Defaye *et al*, 1998).

On peut classer les éléments traces en 3 catégories: les indispensables appelés aussi oligo-éléments (rôle essentiel, à certaines teneurs, dans des structures ou des métabolismes), les indésirables (toxiques à certaines concentrations et sans utilité biologique connue) et les indifférents (ni effet bénéfique, ni effet indésirable).

2.3. Contaminants

Dans les sols, le terme "**contamination**" désigne l'accroissement notable de la concentration d'un élément suite à des apports anthropiques, sans préjuger de la modification de la qualité qui peut en résulter (Chassin *et al*, 1996; Robert, 1996; Baize, 1997).

2.4. Polluants

Un polluant est une substance étrangère présente à des concentrations supérieures à la normale. Le terme de pollution désigne l'accumulation d'un composé en quantité telle qu'il peut induire un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage qui est habituellement fait du milieu récepteur (Chassin *et al*, 1996; Robert, 1996).

Pour Cottenie (1983), un **sol pollué** est caractérisé par la présence de substances qui, soit:

- rendent le sol lui-même inapte à être utilisé en agriculture;

- exercent une influence défavorable sur la croissance et la production des plantes, soit quantitativement, soit qualitativement;
- exercent une influence défavorable sur la qualité de l'eau du sol.

On emploie le terme **micropolluant minéral** pour parler des polluants parmi lesquelles on retrouve les métaux lourds (Juste, 1992).

2.5. Mobilité

La **mobilité** est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment du sol, où il est retenu avec une certaine énergie, à un autre, où il est retenu avec une moindre énergie (Baize, 1997). Les éléments passent de l'un à l'autre avec des vitesses variables influencées par des facteurs externes tels que la modification de pH, du degré d'hydratation, du degré d'aération, de la température, de la teneur en matière organique,... Ces facteurs affectent donc la mobilité des éléments (Cook et Hendershot, 1996; Ernst, 1996; Alloway, 1997; Baize, 1997; Figliolia *et al*, 1997).

La détermination de la mobilité se fait en utilisant un solvant dont l'agressivité est progressivement augmentée. Cela peut se faire en augmentant graduellement le pH d'une suspension du sol et en déterminant après chaque élévation la quantité d'éléments dissous. On obtient ainsi des courbes de mobilisation caractéristiques de la possibilité de transfert d'un élément de la phase solide vers la phase liquide du sol (Cottenie, 1983; Juste, 1992).

2.6. Biodisponibilité

La **biodisponibilité** est l'aptitude d'un élément à passer d'un compartiment quelconque du sol dans un être vivant (Baize, 1997). Une espèce chimique est biodisponible si elle peut être absorbée par un organisme vivant (Calvet, 1988).

Le meilleur moyen pour vérifier la biodisponibilité réelle d'un élément trace est de déterminer la composition du végétal qui pousse effectivement sur le sol étudié (Calvet, 1988; Baize, 1997). Malheureusement, la quantité d'éléments traces dans la plante varie très largement en fonction de l'espèce, de la variété, du stade de développement du végétal (phénologie), des interactions possibles entre éléments chimiques dans le sol et aussi de la physiologie du végétal lui-même (Baize, 1994; Cook et Hendershot, 1996). Les plantes hyper-accumulatrices (possédant une teneur très élevée en métaux et maintenue dans les organes aériens) sont utilisées pour la mesure de la biodisponibilité; cela permet de contourner le problème du choix d'un agent extractant (DPTA ou EDTA (Figliolia *et al*, 1997; Hooda et Alloway, 1997) pour mesurer la quantité de métal biodisponible dans le sol (Meerts et Lefèbvre, 1997).

2.7. Spéciation

Au sens chimique du terme, la **spéciation** est la détermination de la forme chimique sous laquelle se trouve l'éléments (oxyde insoluble, chlorure, fluorure,...); elle fait appel à l'étage d'oxydation de l'élément. Les pédologues ont

étendu cette définition à la détermination de la forme sous laquelle un élément est associé aux constituants du sol. Il convient en effet de pouvoir préciser à la fois la localisation et la spéciation des éléments traces métalliques pour en apprécier la mobilité et la biodisponibilité (Cook et Hendershot, 1996; Baize, 1997; Donard et Caruso, 1998; Welz, 1998; Chen *et al.*, 2000).

2.8. Toxicité

La **toxicité** est une situation provoquée dans le sol par un excès de certains éléments. Par exemple, chez les végétaux, il en résulte soit des désordres physiologiques, soit des accidents plus graves (lésions, dépérissement et finalement mort de la plante), soit une adaptation progressive des espèces au sol contaminé. Les symptômes (chloroses, dessèchement, chute des feuilles ou fleurs...) sont non seulement en rapport avec la concentration de l'agent toxique mais aussi avec sa forme chimique (Cr^{6+} nettement plus toxique que Cr^{3+}) (Delcarte, 1988; Cámara et al, 2000; Jain et Ali, 2000). La toxicité est déterminée en fonction de la biodisponibilité des éléments (Adriano *et al.*, 1997).

2.9. Oligo-éléments

Les **oligo-éléments** sont des éléments (corps simples) présents dans l'organisme en quantité réduite et pourtant indispensables à la vie humaine, animale, végétale.

Les oligo-éléments jouent un rôle précis et essentiel dans les processus biologiques.

Chez les plantes, les éléments tels que Fe, Mn, Zn, Cu, Mo et B sont généralement reconnus comme essentiels; pour les animaux, il faut encore ajouter Co, F, Se et I (Cottenie, 1983).

Pour les plantes, on peut distinguer trois groupes (Cottenie, 1983): les éléments les plus mobiles (B, Mo, Zn, Cd, Co), les éléments peu mobiles (Cu) et un groupe intermédiaire (Mn, Fe, Al) dont l'assimilation est déterminée par les facteurs externes (pH, potentiel rédox, matière organique...).

3. POURQUOI ETABLIR UN FOND GEOPEDOCHIMIQUE ?

Pour permettre un diagnostic d'état de contamination ou de pollution d'un sol, il faut avoir une référence géopédochimique locale constituant un état standard de "zéro de contamination" (Laville-Timsit et Lecomte, 1992). La connaissance du fond géopédochimique serait donc une première étape vers cet état de référence. De plus, une autre question est de savoir si la teneur en tel ou tel élément est d'origine naturelle ou anthropique, ce qui n'est pas toujours aisé à déterminer.

La réduction des pollutions par l'agriculture en vue d'un développement soutenable implique la gestion raisonnée des intrants et des épandages. L'outil de base indispensable est la connaissance de l'aptitude du sol.

Cependant, au cours de ces dernières années, on s'est surtout préoccupé d'analyse chimique agricole ou pédochimique mais peu d'études ont porté sur la connaissance du fond géopédochimique.

La connaissance approfondie du fond géopédochimique permettrait d'établir un état des sols complet. Non seulement on connaîtrait le degré de contamination de tous les sites (et établir des normes réalistes d'assainissement des sols), mais on pourrait également choisir de manière judicieuse les parcelles pour accueillir les sous-produits de l'activité humaine dont la charge en éléments traces métalliques serait identifiée; apport qui ne pourrait être toléré que si, après contrôle, ces sous-produits peuvent restituer au sol des éléments nécessaires (valorisation agronomique).

Selon Baize (1994, 1997), grâce à la détermination des fonds géopédochimiques locaux, il est possible de discriminer les contaminations diffuses des pollutions ponctuelles. Trois méthodes pour détecter les contaminations d'origine agricole ou aérienne peuvent être envisagées:

- *comparaison verticale*: consiste à comparer les teneurs en éléments de l'horizon de surface labouré et celles des horizons situés immédiatement en dessous
- *méthode typologique*: consiste à comparer l'échantillon en cause à ce qu'on connaît du même type d'horizon appartenant au même type de sol étudié et détaillé (site de référence)
- *comparaison latérale*: consiste à comparer l'échantillon en cause au même type d'horizon issu du même type de sol, situé sous forêt, à proximité, et censé être indemne de contaminations

4. DETERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN ELEMENTS

L'établissement du fond géopédochimique se fait donc, en général, en déterminant la **teneur totale en éléments** dans le sol.

Pour certains auteurs (Cook et Hendershot, 1996; Ge *et al*, 2000), il n'est pas judicieux de s'intéresser à la teneur totale en éléments dans les sols. En effet, dans la plupart des implications environnementales et biologiques, c'est la fraction la moins fortement liée qui interagit le plus facilement avec la biosphère. Pour d'autres (Cottenie, 1983; Quevauviller, 1997), la caractérisation analytique de la pollution du sol doit comprendre les deux aspects: la détermination de la teneur totale en éléments considérés et celle de leur mobilité et biodisponibilité. Les analyses totales évaluent le stock total de tel ou tel élément à un moment donné. Grâce aux informations qu'elles apportent, les teneurs totales permettent de suivre au cours du temps des flux de polluants et repérer des variations lentes comme par exemple des pollutions diffuses (Cottenie, 1983).

Si la détermination de la teneur en éléments totaux n'est pas une fin en soi, elle indique si des analyses approfondies sont nécessaires. Dans le cas de recherche de pollutions, elle permet de détecter les points chauds. Si la teneur totale en un élément est inférieure aux normes en vigueur, il est inutile de multiplier les analyses et d'approfondir les recherches. Par contre, si l'analyse totale révèle des teneurs anormalement élevées en tel ou tel élément, une étude de biodisponibilité peut alors être envisagée. De plus, un sol ou un sédiment peut présenter des teneurs élevées en polluants qui ne soient pas actuellement mobilisables mais une

modification des conditions physico-chimiques peut rendre ce même élément particulièrement toxique. En connaissant la teneur totale en élément d'un sol donné, nous pourrions estimer le risque de contamination en cas de modification des conditions physico-chimiques.

4.1. Méthodes couramment employées

Les méthodes les plus couramment utilisées pour le dosage d'éléments traces dans divers sols sont la spectrométrie d'absorption/d'émission atomique et l'ICP-AES. Cependant, avant d'utiliser l'une ou l'autre technique, il est nécessaire de réaliser une mise en solution des éléments à analyser. Pour ce faire, il existe différentes techniques: destruction de la matière organique (calcination au four), minéralisation par voie humide en présence d'un ou plusieurs acide(s) fort(s). Dans le cas de cette dernière, les extractants communs consistent en une combinaison de plusieurs acides, par exemple l'eau régale (mélange 3/1 HCl/HNO₃), le réactif triacide HNO₃/HClO₄/HF. Ce dernier étant le seul considéré comme donnant véritablement la teneur totale en éléments.

En effet, pour effectuer une mesure correcte en éléments totaux, il faut que le processus de mise en solution soit capable d'extraire toutes les formes de l'élément chimique que l'on veut doser, particulièrement celles intégrées dans les réseaux cristallins des minéraux primaires et secondaires silicatés (tectosilicates, minéraux argileux).

4.2. La spectrométrie de fluorescence X (XRF)

4.2.1. Principes

La XRF est une technique d'analyse globale élémentaire utilisée pour identifier et quantifier des éléments chimiques dans un échantillon.

Les échantillons sont irradiés par des rayons X obtenus soit par des électrons formés par un filament chauffé (effet Joule) et accélérés sur une cible métallique par une différence de potentiel de plusieurs milliers de volts, soit par un rayonnement provenant d'un radio-isotope. Ces rayons (lorsqu'ils possèdent une énergie suffisante) excitent les électrons des orbitales les plus proches du noyau de l'atome, qui passe à un niveau d'énergie supérieure. Lors du retour à l'équilibre, l'atome se "désexcite" par transition d'un électron de niveau inférieur, ce qui confère à cet atome une énergie potentielle plus basse; le surplus d'énergie DE est libéré sous forme d'un rayonnement X (dit secondaire) d'énergie précise, caractéristique de chaque élément chimique. Ce phénomène est appelé fluorescence X.

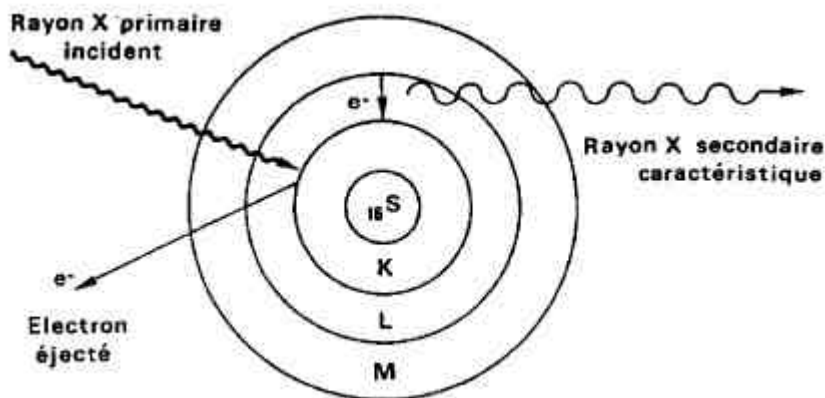


Figure 1: Production des rayons X caractéristiques

L'intensité des rayons de fluorescence X, émis par l'échantillon à un niveau d'énergie spécifique, est proportionnelle à la concentration de cet élément dans l'échantillon. Par conséquent, en recueillant les rayons de fluorescence X émis sur un détecteur, et par la mesure de leurs énergies et de leurs intensités, il est possible d'identifier et de quantifier les éléments de l'échantillon.

Les niveaux d'énergie concernés dans le domaine de l'analyse par fluorescence X sont ceux des couches proches du noyau et comme il y a peu d'électrons sur ces couches et que ceux-ci ne sont pratiquement pas influencés par les liaisons chimiques au contraire des orbitales externes, il en résulte une certaine simplicité des spectres de rayons X favorable à leur utilisation en analyse chimique élémentaire globale.

Le spectromètre le plus utilisé est celui à dispersion angulaire de longueur d'onde. Son principe de fonctionnement découle de l'application de la loi de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Le rayonnement de fluorescence X est dirigé grâce à un collimateur adéquat vers le cristal analyseur dont la dimension de la maille cristalline vaut d . La valeur d est connue en choisissant comme cristal analyseur un monocristal taillé selon des plans réticulaires précis. La mesure de l'angle de diffraction θ par le goniomètre et la loi de Bragg, permet donc de calculer la longueur d'onde λ du rayonnement X fluorescent.

Comme les longueurs d'onde X émises par les différents éléments chimiques sont connues, on enregistre seulement des domaines angulaires bien précis afin de réduire au maximum le temps de mesure. Les spectres de fluorescence X sont relativement simples à interpréter et les interférences spectrales (chevauchement de raies) sont connues et reprises dans une liste exhaustive.

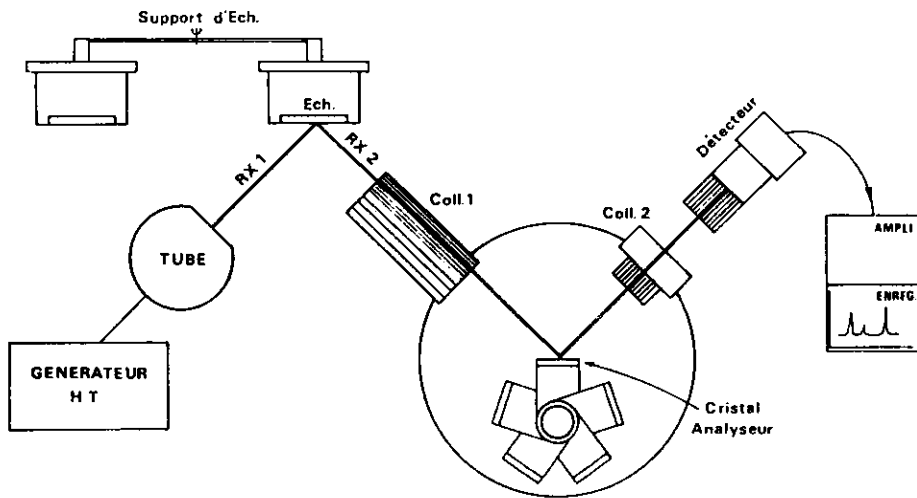


Figure 2: Schéma d'un spectromètre XRF à dispersion de longueur d'onde

Selon la longueur d'onde désirée, il faut choisir un cristal analyseur adéquat; en général, il existe un système rotatif permettant au système de choisir parmi différents cristaux.

4.2.2. Méthode des paramètres fondamentaux

En spectrométrie de fluorescence X, il existe deux grandes méthodes pour l'analyse quantitative: la droite d'étalonnage et la méthode des paramètres fondamentaux.

Dans la première, on réalise une droite d'étalonnage pour chaque élément (dont la concentration est connue et varie entre les étalons) se trouvant dans un même type de matrice (chaque matrice aura donc "sa" droite d'étalonnage). Ceci permet de calculer la concentration en élément d'un échantillon inconnu à l'aide de l'équation de la droite. Malheureusement, il existe des effets de matrice dont il faudra tenir compte lors de l'établissement de la droite et lors de l'analyse de l'échantillon.

La seconde méthode, dite des paramètres fondamentaux, ne recourt à aucun étalon: c'est une méthode "mathématique".

La méthode des paramètres fondamentaux permet le calcul de la composition d'un échantillon à partir de la mesure de l'intensité de fluorescence X de ses composants et les valeurs de trois paramètres fondamentaux: la distribution spectrale du rayonnement X incident, le coefficient d'absorption massique et le potentiel de fluorescence X. Cette méthode ne requiert pas l'établissement d'une droite d'étalonnage.

Brièvement, on peut décrire la méthode des paramètres fondamentaux selon les étapes suivantes:

- Détermination qualitative des éléments chimiques présents dans l'échantillon;
- Estimation de la composition approximative de l'échantillon en se basant sur les intensités d'éléments purs (comparaison avec un ou plusieurs étalons);
- Calcul des intensités théoriques de fluorescence X qui correspondent à cette composition dans des conditions expérimentales précises;
- Comparaison des intensités théoriques et des intensités mesurées;
- Ajustement des concentrations à partir de la comparaison;
- Cycles de comparaison et d'ajustement jusqu'à ce qu'une convergence satisfaisante soit obtenue.

Cette démarche est bien entendu effectuée complètement par un logiciel.

L'avantage principal de la méthode des paramètres fondamentaux est de permettre l'analyse de nombreux éléments chimiques dans diverses matrices sans requérir à une multitude d'échantillons étalons, par ailleurs pratiquement impossible à se procurer. Cette technique est donc spécialement utile lorsque l'on ne possède pas d'étalons ou lorsque la droite d'étalonnage est mal corrigée. Dans cette méthode mathématique, on calcule l'effet de matrice plutôt que de l'éliminer ou de le mesurer. Les paramètres fondamentaux étant de plus en plus affinés, on est passé d'un dosage semi-quantitatif à un dosage quantitatif.

Il est primordial de tenir compte des dérives instrumentales régulièrement car la méthode des paramètres fondamentaux nécessite la connaissance précise du spectre X émis par le tube. Pour réaliser cette correction, on effectue périodiquement une mesure de quelques étalons fournis avec l'appareil. Sinon, la méthode ne requiert aucun standard, ce qui lui confère un énorme avantage.

4.2.3. Avantages et inconvénients de la XRF

4.2.3.1. Avantages

AAS et ICP sont souvent considérées comme les méthodes de choix pour l'analyse élémentaire de sols et d'eau dû à leur utilité, sensibilité et fiabilité. Cependant, les méthodes AAS et ICP nécessitent une extraction préalable (à l'eau régale ou attaque triacide), et ne fournissent pas toujours les véritables teneurs totales en éléments contrairement à la XRF. La mise en solution risque aussi de conduire à des erreurs supplémentaires. De plus la XRF est rapide, évite l'utilisation de solvant polluants, et les échantillons peuvent être conservés.

Cette technique est devenue indispensable pour obtenir des résultats rapides et justes, tout comme pour le contrôle. La XRF séquentielle (c'est-à-dire, analyse des éléments un à un) très puissante permet une analyse des éléments allant du Be à U, c'est-à-dire y compris le soufre, le phosphore et les halogènes, qui sont souvent difficiles voire impossibles à déterminer par les autres techniques.

4.2.3.2. Inconvénients

La XRF est souvent moins performante lorsqu'il s'agit de doser des éléments en ultra-trace tels que Hg et Cd, ce qui est en deçà des valeurs limites de concentration en éléments admises dans différentes normes (tableau 1). De plus, pour doser des éléments légers allant de Be à F, des investissements plus importants doivent être réalisés afin d'obtenir une source de rayonnement plus énergétique.

Tableau 1: Limites de détection d'éléments dosés par XRF comparées aux normes en éléments traces dans les sols destinés à recevoir des boues

Elément	Limite de détection	Normes concernant les boues (MB 12/04/95) ^(*)	Normes concernant les sols (MB 12/04/95) ^(*)
Hg	8	5	1
Cd	45	5	1
Cu	5	600	50
Cr	10	500	100
Pb	7	500	100
Zn	7	2000	200
Ni	10	100	50

^(*) MB = *Moniteur Belge* (journal officiel)

Ce tableau nous montre donc que l'analyse globale des éléments traces des boues et des sols recevant celles-ci pourra être effectuée (sauf pour Cd et Hg) par analyse par fluorescence X puisque la limite de détection pour chacun de ces éléments est à chaque fois inférieure (au minimum 5 fois inférieure) aux normes établies.

La valeur élevée de la limite de détection du Cd vient du fait qu'il existe une interférence spectrale avec la raie émise par le tube Rx de rhodium. L'utilisation d'un autre tube (par exemple, en tungstène) permettrait d'améliorer cette limite de détection; malheureusement, la justesse des résultats du dosage des éléments majeurs serait affectée car ce type de tube Rx ne conviendrait pas.

4.2.4. Établissement du fond géopédochimique

4.2.4.1. Introduction

Pour l'établissement du fond géopédochimique, la spectrométrie par fluorescence X permet la détermination qualitative et quantitative des éléments chimiques allant du Béryllium (Z=4) à l'Uranium (Z=92). Elle permet donc de faire une évaluation rapide de la teneur en éléments totaux du sol.

4.2.4.2. *Techniques analytiques*

4.2.4.2.1. Préparation des échantillons

L'échantillon que l'on veut analyser doit d'abord être séché à l'étuve à 60°C jusqu'à poids constant.

Ensuite, une partie aliquote de l'échantillon est broyée et tamisée à 125µm de manière à obtenir au minimum dix grammes de poudre. Pour l'analyse XRF, 8g d'échantillon sont nécessaires (sinon il est possible d'utiliser de l'acide borique pour grossir la pastille sous l'échantillon dont on ne disposerait pas d'une quantité suffisante).

On prépare alors l'échantillon sous forme de pastille, sous presse à 40t/cm² avec un liant (polymère). Ceci permet ensuite de conserver pendant plusieurs mois (voire années) les échantillons pastillés.

Pour l'analyse, les échantillons sont placés dans un passeur automatique du spectromètre XRF (Bruker SRS3000, dans notre laboratoire).

4.2.4.2.2. Analyse XRF

Le tube Rx envoie donc des rayons X primaires sur l'échantillon à analyser; celui-ci va produire des rayonnements de fluorescence X caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon qui seront séparés selon leur longueur d'onde par l'intermédiaire de cristaux analyseurs. Ensuite, la mesure de leur intensité sera effectuée à l'aide d'un détecteur à gaz ou à scintillation et la concentration de chaque élément sera effectuée par un logiciel fourni avec le spectromètre (Spectra^{plus}).

Chaque analyse complète (screening de tous les éléments) peut durer de 20 minutes à 2 heures selon que l'on désire réaliser une mesure semi-quantitative ou quantitative.

Dans nos essais, l'analyse quantitative des échantillons est réalisée par la méthode de la droite d'étalonnage. La durée de l'analyse est d'environ 2 heures. Les résultats sont traités à l'aide du logiciel Spectra^{plus} et un rapport est imprimé (voir page suivante).

Exemple de résultats

Ci-après, nous présentons les résultats d'analyse globale élémentaire d'un sol par fluorescence X.

Lorsque la concentration de l'élément est indiquée "0", cela signifie que l'élément n'a pas été dosé (car rarement présent dans ce type d'échantillon) ou que la limite de détection de la XRF ne permet pas de le mettre en évidence s'il est présent dans l'échantillon.

La fluorescence X, ne permettant pas le dosage de H, et étant peu performante pour le dosage des éléments légers tels que C et O, nous devons calculer le pourcentage de matière organique et de CO₂ minéral par perte au feu à 500°C et 900°C respectivement. Ces analyses sont en effet essentielles pour avoir une analyse quantitative la plus juste possible. Les données obtenues sont ensuite intégrées dans le logiciel.

Centre d'Analyse par Fluorescence X
CAFX - Gembloux

Faculté Universitaire des Sciences Agronomiques
5030 Gembloux

Belgique

Tél / Fax : 081/622209

Responsable: Prof. Dr. Ir. JM Marcoen

Email: marcoen.jm@fsagx.ac.be



gembloux
faculté universitaire
des sciences agronomiques

jeudi 26 avril 2001

Analyse chimique élémentaire globale par XRF

Bulletin d'analyse : FX-0011

Demandeur : BEAGx

Echantillon : LB-588

CH	3,39 g/100g	CO2	3,99 g/100g		
Si	24,3 g/100g	Lu	0	Ag	0
P	0,03 g/100g	Ba	562 mg/kg	In	0
Ca	2,17 g/100g	Sr	149 mg/kg	Sn	0
Mg	1,41 g/100g	Cl	0	Sb	0
Na	0,42 g/100g	Y	37 mg/kg	Te	0
K	3,32 g/100g	Nb	14 mg/kg	I	0
Fe	5,89 g/100g	Br	0	Cs	0
Al	11,2 g/100g	Co	0	La	0
S	0,02 g/100g	F	0	Ce	0
Ti	0,47 g/100g	Ga	24 mg/kg	Pr	0
Mn	0,11 g/100g	Ge	0	Nd	0
Pb	30 mg/kg	Se	0	Sm	0
Cu	25 mg/kg	Li	0	Dy	0
Ni	65 mg/kg	Sc	0	Tb	0
Zn	104 mg/kg	Be	0	Tm	0
Cr	121 mg/kg	V	148 mg/kg	Yb	0
Hg	0	Mo	0	Hf	0
As	0	Ru	0	Os	0
Zr	114 mg/kg	Rh	0	Au	0
Re	0	Pd	0	Tl	0
Er	0	Ho	0	Ir	0
Cd	0	N	0	Pt	0
B	0	Rb	151 mg/kg	Bi	0
		W	0		

Ir. JC Brohée

4.2.5. Comparaison avec les autres méthodes

L'AAS ou l'ICP-AES s'imposent comme des techniques complémentaires à la XRF pour la quantification d'éléments chimiques en teneurs très basses comme l'As, le Hg et le Cd (AAS) ou non détectables par XRF tels que certaines terres rares.

L'ICP-AES est plus performante que la XRF pour le dosage de certains éléments en traces mais pas pour les éléments majeurs. La XRF a cependant l'avantage de ne pas détruire les échantillons qui peuvent être "archivés" et réutilisés dans le cas de contre-analyses.

Le tableau 2 compare les avantages et inconvénients de ces méthodes d'analyses.

Tableau 2: quelques avantages et inconvénients de ces différentes techniques d'analyses

	XRF	AAS	ICP-AES
<i>Spécifique</i>	Oui	Non ⁽¹⁾	Non ⁽¹⁾
<i>Juste</i>	Oui	Non ⁽²⁾	Non ⁽²⁾
<i>Fidèle</i>	Oui	Oui	Oui
<i>Robuste</i>	Oui	Oui	Oui
<i>Sensible</i>	Oui	Oui	Oui
<i>Limite de détection</i>	De l'ordre du ppm	De l'ordre du ppm, voire du ppb	De l'ordre du ppb
<i>Automatisation</i>	Oui	Non	Oui
<i>Complexité de l'appareillage</i>	Non	Non	Oui
<i>Analyse multi-éléments</i>	Oui	Non	Oui
<i>Éléments totaux</i>	Oui	Non ⁽⁴⁾	Non ⁽⁴⁾
<i>Mise en solution</i>	Non	Oui	Oui
<i>Calibration</i>	Non	Oui	Oui
<i>Génération de wastes</i>	Non	Oui	Oui
<i>Coût</i>	Moyen	Moyen	Elevé

⁽¹⁾ En général, un traitement des échantillons doit être effectué pour éviter l'interférence entre quelques éléments

⁽²⁾ La méthode de mesure peut être considérée comme juste mais la méthode d'extraction utilisée n'est pas juste (si on considère les **teneurs totales** de l'échantillon)

⁽³⁾ En général, une dilution est souvent nécessaire

⁽⁴⁾ De nouveau, c'est la méthode d'extraction qui ne permet pas d'avoir les éléments totaux et non la méthode d'analyse en elle-même

Exemple 1: Analyse d'un sol argileuxCaractéristiques de l'échantillon

Localisation géographique: Neuville (Martouzin) en Famenne (Belgique)

Occupation du sol: Culture de froment

Géologie: Schiste Frasnien

Pédologie: Sol de la série Edpy (sol modérément gleyifié sur argile devenant plus lourde en profondeur)

Horizon de type c apparaissant à la profondeur de 66/99 cm

Argile très lourde (53,7 A%; 45,5 L%; 0,8 S%)

Charge (14% en poids) sous forme de calcaires et schistes calcaireux

Résultats

Les résultats suivant permettent de comparer les analyses par XRF et AAS (après attaque triacide, c'est-à-dire extraction totale) pour le dosage d'éléments dans un sol argileux.

Tableau 3: Résultats des analyses par XRF et AAS d'un sol argileux

Eléments	Unité	XRF	AAS ⁽¹⁾
Si	g/100g	25,8	24,2 ⁽²⁾
Ca	g/100g	2,37	3,02
Mg	g/100g	1,48	1,61
K	g/100g	3,60	2,90
Na	g/100g	0,44	-
Cu	mg/kg	32	23
Zn	mg/kg	116	106
Fe	g/100g	6,48	4,154
Ni	mg/kg	76	50
Cr	mg/kg	136	35,5
Al	g/100g	11,75	9,15
Pb	mg/kg	23	-
Mn	g/100g	0,125	0,101
Cd	-240mg/kg	<150	< 0,1
P	g/100g	0,034	0,036 ⁽³⁾

Les nombres de répétitions effectuées sur l'échantillon pour la XRF et l'AAS sont respectivement de 8 et 3.

⁽¹⁾ La mise en solution réalisée est une extraction par voie humide par le réactif triacide (HNO₃/HClO₄/HF)

⁽²⁾ Le silicium est dosé par gravimétrie

⁽³⁾ Le phosphore est dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Exemple 2: Analyse d'un sol limoneuxCaractéristiques de l'échantillon

Localisation géographique: Salet dans le Condroz

Occupation du sol: Culture de froment

Géologie: Limon du Quaternaire

Pédologie: Sol de la série Aba (sol limoneux à horizon B textural)

Horizon de type c apparaissant à la profondeur de 130 cm

Limon lourd (20,1 A%; 66,6 L%; 13,3 S%)

Résultats

Les résultats suivants permettent de comparer les analyses par XRF et AAS (après attaque triacide) pour le dosage d'éléments dans un sol limoneux.

Tableau 4: Résultats des analyses par XRF et AAS d'un sol limoneux

Eléments	Unité	XRF	AAS ⁽¹⁾
Si	g/100g	36,83	36,19 ⁽²⁾
Ca	g/100g	0,355	0,424
Mg	g/100g	0,49	0,38
K	g/100g	1,67	1,34
Na	g/100g	0,392	-
Zn	mg/kg	56	50
Fe	g/100g	2,76	1,948
Cr	mg/kg	218	28
Al	g/100g	6,30	4,673
Pb	mg/kg	22	3,9
Mn	mg/kg	720	602
Cd	mg/kg	<150	< 0,76
P	mg/kg	384	255 ⁽³⁾

Les nombres de répétitions effectuées sur l'échantillon pour la XRF et l'AAS sont respectivement de 8 et 3.

⁽¹⁾ La mise en solution réalisée est une extraction par voie humide par le réactif triacide (HNO₃ / HClO₄ / HF)

⁽²⁾ Le silicium est dosé par gravimétrie

⁽³⁾ Le phosphore est dosé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Discussion

La XRF ne nécessitant pas de mise en solution préalable des éléments présents dans l'échantillon, cette technique dose donc les teneurs totales en éléments puisqu'elle prend en compte tout l'échantillon. En effet, les concentrations des éléments mesurées par XRF sont, dans la plupart des cas, supérieure à celle mesurées par AAS après attaque triacide.

Un cas particulier est celui du Ca. Les résultats montrent que le Ca est sous-estimé par XRF car sa concentration est inférieure à celle obtenue après mise en solution.

Par contre, Fe, Zn, Al, Mn et surtout Cr sont sous-estimés par AAS. Ceci démontre bien la capacité de la XRF à déterminer la teneur totale en élément par rapport à l'extraction par attaque triacide. Cela se remarque surtout pour Cr; en effet, l'extraction par le mélange triacide ne permet pas de mettre en solution tout le chrome de l'échantillon, ce qui a pour résultat une sous-estimation assez importante de cet élément par AAS en comparaison à la XRF.

D'autres analyses ont également été effectuées dans le cadre de nos recherches et les résultats (non présentés ici) obtenus tendent vers cette même conclusion. De nouvelles analyses sont en cours de manière à confirmer les résultats obtenus.

Néanmoins, la fluorescence X ne permet pas le dosage du Cd et du Hg dans ces échantillons car la teneur en ces éléments est souvent trop faible pour pouvoir être détectée. Si la présence de ces deux éléments est mise en évidence par fluorescence X, cela veut donc dire que l'on est dans un état de contamination élevée. Une remarque similaire peut être établie pour le dosage de l'arsenic; en effet, la concentration de cet élément étant souvent peu élevée dans les échantillons de sols cultivés, il sera parfois difficile de le mettre en évidence. Ceci implique qu'une analyse par AAS est indispensable, ici pour doser Cd et Hg, ainsi que As dans certains cas.

Des études de répétabilité ont également été effectuée (résultats non présentés). Il en résulte que les variabilités sur le dosage des éléments par XRF est inférieure à celles sur le dosage par AAS, sauf dans certains cas où l'on se trouve proche de la limite de détection de la XRF pour l'élément considéré. De même, la variabilité apportée par la préparation des échantillons est supérieure dans le cas de l'AAS, ce qui montre bien l'apparition d'erreurs supplémentaires lors de la mise en solution des éléments constitutifs de l'échantillon. Ces études ont donc montré que la XRF possède une meilleure fidélité des résultats que l'AAS.

La fluorescence X est donc un outil performant pour l'analyse multi-élémentaire des éléments traces (à l'exception du Cd et Hg) permettant la quantification de la teneur totale en élément, ce qui se révèle être un atout majeur non négligeable de cette technique.

5. CONCLUSION

Dans le cadre de l'étude du fond géopédochimique, la fluorescence X permet d'analyser, outre les éléments traces métalliques, tous les autres éléments majeurs et mineurs en une seule opération. Il a été établi que cela était fructueux pour établir des corrélations inter-éléments et une telle campagne doit être idéalement menée parallèlement à un traitement géostatistique. Il est alors possible de discriminer et d'expliquer la présence d'éléments traces métalliques soit d'apport naturel (géologique et pédologique), soit de contamination diffuse (responsabilité de l'agriculture), soit de pollutions ponctuelles (responsabilité de l'industrie).

La potentialité de la XRF à déterminer les teneurs totales en éléments dans les sols lui confère un avantage dans cette étude du fond géopédochimique. En effet, les éléments présents dans les sols seront tôt ou tard assimilés par les organismes vivants; il est donc impératif de connaître la teneur totale des éléments présents dans le sol, même si une étude de la biodisponibilité peut être réalisée pour connaître l'impact des ETM à court terme.

Un problème épineux peut se poser lors de la comparaison des teneurs en éléments dosés par XRF avec les normes en vigueur. En effet, ces normes ont été établies à partir de dosage par AAS ou ICP-AES après mise en solution par voie humide. Les teneurs déterminées ne sont donc pas toujours des teneurs totales. Donc, dans bien des cas, des échantillons seront "hors normes" suite à leur analyse par XRF, alors qu'ils sont "dans les normes" lorsqu'ils sont dosés par AAS ou ICP-AES après mise en solution par voie humide.

L'analyse par XRF peut donc être utilisée pour des matrices aussi variées que des sols (agricoles, forestiers, industriels), boues, sédiments, fourrages... Pour l'établissement du fond pédogéochimique en éléments totaux, le tandem XRF – AAS est selon notre expérience un choix judicieux. Dans ce cas, les échantillons sont systématiquement analysés par XRF puis, pour les métaux en concentration inférieure à leur seuil de quantification par XRF on effectuera une AAS après attaque triacide. Ce compromis a l'avantage de limiter le nombre de préparation de solutions fort coûteuses en temps, personnel et matériel et génératrice de pollution; le rapport qualité/prix d'une analyse sera ainsi optimisé.

La XRF est une méthode non destructive, précise, rapide et sans impact négatif pour l'environnement. Les éléments du tableau périodique du Béryllium à l'Uranium peuvent être mesurés simultanément sur le même échantillon qualitativement et quantitativement. Des concentrations proches de 100% peuvent être obtenues sans dilutions (contrairement à l'AAS) avec une très bonne reproductibilité. Les limites de détection pour les éléments traces étant de l'ordre du ppm.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adriano D.C., Chlopecka A., Kaplan D.I., Clijsters H., Vangronsveld J. (1997).** Soil contamination and remediation: philosophy, science and technology. In *Contaminated Soils*. Edited by R. Prost. Paris: INRA. p 465-504.
- Alloway B.J. (1997).** The mobilisation of trace elements in soils. In *Contaminated Soils*. Edited by R. Prost. Paris: INRA. p 133-146.
- Baize D. (1994).** Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Premiers résultats du programme ASPITET. *Courier de l'Environnement de l'INRA* **22**, 37-46.
- Baize D, Paquereau H. (1997).** Teneurs totales en éléments traces dans les sols agricoles de Seine-et-Marne. *Etude et gestion des sols* **4** (2), 77-94.
- Baize D. (1997).** Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris: INRA. 408p.
- Baize D. (2000).** Guide des analyses en pédologie. Paris: INRA. 257 p.
- Barbier J. (1996).** L'inventaire géochimique du territoire français. Commentaires et explications pour une meilleure exploitation des données. *Note technique n°HYDR/NT/96/078* du BRGM, 51 p.
- Calvet R. (1988).** Analyse du concept de biodisponibilité d'une substance dans le sol. *Science du sol* **26**, 183-202.
- Cámara C., Cornelis R., Quevauviller P. (2000).** Assessment of methods currently used for the determination of Cr and Se species in solutions. *Trends in Analytical Chemistry* **19**, 189-194.
- Cambier P., Mench M. (1998).** Contamination des sols par les métaux lourds et autres éléments-traces. In *Sol: interface fragile*. Edited by Stengel P., Gelin S. Paris: INRA. p. 161-172.
- Chassin P., Baize D., Cambier P., Sterckeman T. (1996).** Les éléments traces métalliques et la qualité des sols. Impact à moyen et à long terme. *Etude et Gestion des Sols* **3**, 297-306.
- Chen Z.S., Lee G.J., Liu J.C. (2000).** The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere* **41**, 235-242.
- Cook N., Hendershot W.H. (1996).** The problem of establishing ecologically based soil quality criteria: the case of lead. *Canadian Journal of Soil Science* **76**, 335-342.
- Cottenie A. (1983).** Oligo-éléments et écochimie. *Agricontact* **2** (137), 1-4.
- Defaye S., Plumail D., Vitré E. (1998).** Les boues d'épuration composent-elles un risque de pollution des sols? *Environnement et technique* **177**, 41-44.
- Delcarte E. (1988).** Contribution à la caractérisation analytique de contaminants métalliques des écosystèmes terrestres. Thèse de docteur en Sciences Agronomiques. Gembloux: FUSAGx. 277p.

- De Temmerman L.O., Istas J.R., Hoenig M., Dupire S., Ledent G., Van Elsen Y., Beaten H., De Meyer A. (1982).** Détermination des teneurs “normales” des éléments en trace de certains sols belges en tant que critère de base pour la détection et l’interprétation de la pollution des sols en général. *Revue de l’Agriculture* **35**, 1915-1944.
- De Temmerman L.O., Hoenig M., Scokart P.O. (1984).** Determination of “normal” levels and upper limit values of trace elements in soils. *Zeitschrift fur Pflanzenernaehrung und Bodenkunde* **147**, 687-694.
- Donard O.F.X., Caruso J.A. (1998).** Trace metal and metalloid species determination: evolution and trends. *Spectrochimica Acta Part B* **53**, 157-163.
- Dudka S. (1992).** Factor analysis of total element concentrations in surface soils of Poland. *The Science of the Total Environment* **121**, 39-52.
- Dudka S., Markert B. (1992).** Baseline corrections of As, Ba, Be, Li, Nb, Sr and V in surface soils of Poland. *The Science of the Total Environment* **122**, 279-290.
- Ernst W.H.O. (1996).** Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Applied Geochemistry* **11**, 163-167.
- Figliolia A., Mangione D., Izza C., Leita L., Bragato G., De Nobili M. (1997).** Effect of sewage-sludge on heavy metals accumulation in soil and wheat (*Triticum aestivum* L.). In *Contaminated Soils*. Edited by R. Prost. Paris: INRA. Sur CD-Rom.
- Ge Y., Murray P., Hendershot W.H. (2000).** Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environmental Pollution* **107**, 137-144.
- Hooda P.S., Alloway B.J. (1997).** Solid-phase forms of cadmium in Sewage sludge treated soils during a two-year residual period. In *Contaminated Soils*. Edited by R. Prost. Paris: INRA. Sur CD-ROM.
- Jain C.K., Ali I. (2000).** Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research* **34**, 4304-4312.
- Juste C. (1992).** Mobilité et biodisponibilité des éléments traces du sol. Réunion Comifer, INRA, Agronomie, Bordeaux. 2p.
- Laville-Timsit L., Lecomte P. (1992).** Metal contamination in soils: distinguishing between natural and anthropogenic origins. *Miner. Met. Environm. International Conference*, 207-220.
- Marcoen JM., Engels P., Naud J. (1992).** Possibilités récentes de la Spectrométrie de Fluorescence X dans le domaine de l’environnement. *Bull. Rech.Agron. Gembloux* **27**, 133-146.
- Martin H. (1977).** La prospection géochimique et la protection de l’environnement. *Pédologie* **XXVII** (1), 92-103.
- McGrath S.P., Cunliffe C.H., Pope A.J. (1987).** Lead, zinc, cadmium, copper, nickel and concentrations in the topsoils of England and Wales. Proceeding of the 1st International Symposium on Geochemistry and Health. 16-17 April 1985. London: Thornton editor. Environmental Geochemistry and Health: Monograph Series. p 52-60.

McGrath S.P., Loveland P.J. (1992). *The soil geochemical Atlas of England and Wales*. Glasgow: Blackie Academic & Professionnal. 101 p.

Meerts P., Lefèbvre C. (1997). La tolérance aux métaux lourds chez les plantes: quelques aspects écologiques évolutifs. *Société Belge de Pédologie (PEDOLOGIE-THEMATA)* **3**, 35-38.

Meyer K. (1991). *La pollution des sols en Suisse*. Rapport du PRN "sol". Lieberfeld-Berne, Suisse. 241 p.

Moen J.E.T. (1988). Soil protection in the Netherland. In *Contaminated soils*. Edited by Wolf, Van den Brink, Colon. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher. p 1495-1503.

Pédro G., Delmas A.B. (1970). Les principes géochimiques de la distribution des éléments traces dans les sols. *Annales Agronomiques* **21**, 483-518.

Pédro G., Robert M. (1971). Etude géochimique d'un sol andique développé sur lapillis, près du Puy de la Vache (Massif Central). Compte rendu du 93^{ème} Congrès National des Sociétés Savantes. Tours 1968. *Sciences I*, 245-259.

Pédro G., Trocmé S., Betremieux R., Jamagne M. (1968). La prospection géochimique des éléments traces dans les sols avec établissement de cartes géochimiques superficielles. Son utilisation en métallogénie et son intérêt en agronomie. Paris: INRA. 71p.

Quevauviller P. (1997). Certified reference materials for the quality control of (total and extractable) trace element determination in soils and sludges. *Société Belge de Pédologie (PEDOLOGIE-THEMATA)* **3**, 53-70.

Robert M. (1996). Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Paris: Masson. 241p.

Sondag F., Martin H. (1985). Inventaire géochimique des ressources métallifères de la Wallonie. Rapport de fin de recherche. Programme 82-85, Région wallonne. 15p. URL: <http://mrw.wallonie.be/dgrne/data/geochim/>

Sonnet P., Bock L., Bogeart P., Delcarte E., Delvaux B., Marcoen JM. (2000). Caractérisation des teneurs brutes de fond en éléments traces métalliques dans les sols de la Région Wallonne et inventaire des teneurs en polluants organiques atteintes dans les sols et en périphérie des grandes zones industrielles. Convention de recherche entre l'UCL, la FUSAGx, le BEAGx et la Région Wallonne dans le cadre de l'établissement d'une réglementation sur la qualification et le cadastre des sols en Région wallonne.

Van Loon J.C. (1985). Selected methods of trace metal analysis of biological and environmental samples. New York: Wiley-Interscience. 357p.

Verloo M., Willaert G. (1990). Fertilization effects on heavy metals in plant and soil. In *Fertilization and the environment*. Edited by Merckx, Vereecken, Vlassak. Belgium: Leuven University Press. p 79-87.

Welz B. (1998). Speciation analysis: where is it going ? An attempt at a forecast. *Spectrochimica Acta Part B* **53**, 169-175.