

Université de Montréal

**Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution  
de sol par la microlysibilité**

par

Marie-Claude Duquette

Département de géographie  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures et postdoctorales  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M. Sc.)  
en Géographie

Avril 2010

© Marie-Claude Duquette, 2010

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :  
Mesure de la concentration en métaux traces dans la solution de sol par microlysométrie

présenté par :  
Marie-Claude Duquette

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Paul Comtois  
président-rapporteur

François Courchesne  
directeur de recherche

Jeffrey Cardille  
membre du jury

## RÉSUMÉ

La présente étude porte sur l'évaluation d'une méthode d'acquisition de la solution de sol présente à l'interface sol-racine, dans la rhizosphère. Cette interface constitue le lieu privilégié de prise en charge par les plantes des contaminants, tels que les métaux traces. Comme les plantes acquièrent ces éléments à partir de la phase liquide, la solution de sol de la rhizosphère est une composante clé pour déterminer la fraction de métaux traces biodisponibles. La microlysométrie est la méthode *in situ* la plus appropriée pour aborder les difficultés liées à l'échelle microscopique de la rhizosphère. Ainsi, dans les études sur la biodisponibilité des métaux traces au niveau de la rhizosphère, les microlysomètres (Rhizon®) gagnent en popularité sans, toutefois, avoir fait l'objet d'études exhaustives. L'objectif de cette étude est donc d'évaluer la capacité de ces microlysomètres à préserver l'intégrité chimique de la solution, tout en optimisant leur utilisation. Pour ce faire, les microlysomètres ont été soumis à une série d'expériences en présence de solutions et de sols, où la quantité de solution prélevée et le comportement des métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) ont été étudiés.

Les résultats montrent que les microlysomètres fonctionnent de façon optimale lorsque le contenu en eau du sol est au-dessus de la capacité au champ et lorsqu'il y a peu de matière organique et d'argile. Les sols sableux ayant un faible contenu en C organique reproduisent mieux le volume prélevé et la solution sous la capacité au champ peut être récoltée. L'utilisation des microlysomètres dans ces sols est donc optimale. Dans les essais en solution, les microlysomètres ont atteint un équilibre avec la solution après 10 h de prélèvement. En respectant ce délai et les conditions optimales préalablement établies (pH acide et COD élevé), les microlysomètres préservent la composition chimique de la solution. Dans les essais en sol, cet équilibre n'a pas été atteint après dix jours et huit prélèvements. Le contenu en matière organique et l'activité microbienne semblent responsables de la modification des concentrations en métaux au cours de ces prélèvements, notamment, dans l'horizon FH où les microlysomètres performant très mal. En revanche, dans l'horizon B, les concentrations tendent à se stabiliser vers la fin de la série de prélèvements en se rapprochant des valeurs de référence. Bien que des valeurs plus élevées s'observent pour les microlysomètres, leurs concentrations en métaux sont comparables à celles des méthodes de référence (extrait à l'eau, lysomètres de terrain avec et sans tension). En somme, les microlysomètres se comportent généralement mieux dans l'horizon B. Même si leur utilisation est plus optimale dans un sol sableux, cet horizon est privilégié pour de futures études sur le terrain avec les microlysomètres.

Mots clés : microlysomètre, métaux traces, solution de sol, rhizosphère, biodisponibilité.

## ABSTRACT

---

This study focuses on evaluating a method of acquiring soil solution in the soil-root interface of the rhizosphere. The liquid phase of the rhizosphere constitutes the main area where plants absorb contaminants like trace metals. Thus the rhizosphere soil solution is key to determine the amount of bioavailable trace metals. Microlysimetry has been described as the most appropriate *in situ* method to tackle difficulties inherent to the microscopic scale of the rhizosphere. Despite the lack of an exhaustive evaluation of their performance, microlysimeters have gained popularity for *in situ* studies on the bioavailability of trace metals. The objective of this study was to evaluate the capacity of microlysimeter to preserve the chemical integrity of the soil solution and also to determine their optimum use conditions. To do this, microlysimeter have been submitted to a series of laboratory experiments with solutions and soils. The volume of solution extracted and trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) behaviour were studied.

Results show that microlysimeters work optimally when soil water content is above field capacity and when the amount of clay and organic matter is low. Sandy soils with low organic carbon content have a better reproducibility for extracted volume and soil solution extraction is possible even when soil water content is below field capacity. Using microlysimeters in this soil type is thus optimal. In solution experiments, microlysimeters reached equilibrium with the control solution after ten hours of extraction. In optimal conditions (acidic pH and high DOC) and after this ten hours period, microlysimeters preserve the chemical composition of the solution. In soil experiments, this equilibrium has not been reached after eight samplings throughout ten days. Organic matter content and microbial activity could be responsible for the modification of concentrations of trace metals during sampling. This is especially true for FH horizon where microlysimeters perform poorly. In contrast, the concentrations reach the reference values toward the end of sampling serie in the B horizon and microlysimeters have a better overall performance in this horizon. Although higher values are observed for microlysimeters, trace metals concentrations are comparable to other extraction methods, specifically for the B horizon. Even if their uses are optimized in sandy soil, the B horizon should be privileged for future field studies involving microlysimeters.

Keywords : microlysimeter, trace metals, soil solution, rhizosphere, bioavailability

## **TABLE DES MATIÈRES**

---

RÉSUMÉ.....	III
ABSTRACT.....	IV
TABLE DES MATIÈRES.....	V
LISTE DES FIGURES.....	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS.....	XIII
REMERCIEMENTS.....	XV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1. CONTEXTE DE LA RECHERCHE.....	2
1.1. Les métaux traces dans les écosystèmes terrestres.....	2
1.1.1. Définition de métaux traces.....	2
1.1.2. Le potentiel toxique des métaux traces.....	3
1.1.2.1. Une toxicité propre aux métaux traces.....	3
1.1.2.2. Les sources.....	3
1.1.2.3. Le transfert du sol vers l'humain.....	4
1.1.2.4. Les effets néfastes sur les organismes vivants.....	4
1.1.3. Biodisponibilité des métaux traces.....	5
1.1.3.1. Concept de biodisponibilité.....	6
1.1.3.2. Concept de spéciation.....	8
1.1.4. La solution de sol.....	9
1.1.4.1. Propriétés du sol et processus impliqués dans la mobilité de métaux traces.....	10
1.1.4.2. Difficultés analytiques et d'échantillonnage.....	12
1.2. Un microenvironnement critique : la rhizosphère.....	13
1.2.1. Description et caractère intrinsèque de la rhizosphère.....	13
1.2.1.1. Historique et définition.....	13
1.2.1.2. Microenvironnement et frontières.....	14
1.2.1.3. Une dynamique complexe.....	15
1.2.2. Différenciation entre la rhizosphère et la matrice du sol.....	16
1.2.2.1. Les propriétés.....	16
1.2.2.2. Les processus.....	17
1.2.2.3. L'effet de la rhizosphère sur les métaux traces.....	18
1.2.3. La rhizosphère comme <i>hot spot</i> biogéochimique.....	18
1.3. La microlysibilité pour acquérir la solution de la rhizosphère.....	19
1.3.1. Les contraintes liées au prélèvement de la solution de sol pour doser les métaux traces dans la rhizosphère.....	20
1.3.2. Les méthodes de prélèvement existantes.....	20
1.3.2.1. Méthodes ex situ.....	21
1.3.2.2. Méthodes in situ.....	22
1.3.3. La microlysibilité.....	23
1.3.3.1. Justification du choix de la méthode.....	23
1.3.3.2. Description des microlysibilités de marque Rhizon©.....	25

1.3.3.3. Facteurs influençant la microlysométrie.....	27
a) L'effet des matériaux sur les métaux.....	27
b) L'effet du prélèvement sur l'eau dans le sol.....	28
1.3.3.4. Expériences préliminaires.....	30
<b>CHAPITRE 2. OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE .....</b>	<b>32</b>
2.1. Objectifs.....	32
2.2. Approche développée.....	33
2.3. Le système de prélèvement de la solution de sol.....	34
2.4. Expériences avec des solutions.....	37
2.4.1. Expérience 1 : Durée nécessaire à l'atteinte de la stabilité des concentrations en éléments dissous obtenues par microlysométrie.....	37
2.4.2. Expérience 2 : Capacité à préserver la composition chimique de la solution sous des conditions optimales de prélèvement.....	38
2.5. Expériences avec des sols.....	39
2.5.1. Description des sols.....	39
2.5.2. Mode d'opération des microlysomètres dans les sols.....	41
2.5.3. Expérience 3 : Conditions optimales d'opération des microlysomètres.....	42
2.5.4. Expérience 4 : Durée nécessaire à la stabilisation des concentrations obtenues par microlysométrie dans les sols.....	43
2.5.5. Expérience 5 : Capacité à préserver la composition chimique de la solution de sol.....	44
2.6. Analyses physico-chimiques.....	44
2.6.1. Caractérisation des sols.....	45
2.6.2. Analyse de la composition chimique des solutions.....	45
2.7. Analyses statistiques.....	46
2.7.1. Performance des microlysomètres en fonction des conditions d'opération (Objectif 1)....	47
2.7.2. Relations entre des éléments majeurs et l'abondance des métaux dans les solutions prélevées par microlysométrie (Objectif 2).....	48
2.7.3. Comparaison des valeurs obtenues par microlysométrie avec les valeurs de référence (Objectif 3).....	49
2.7.3.1. Expérience avec des solutions.....	49
2.7.3.2. Expérience avec des sols.....	49
<b>CHAPITRE 3. RÉSULTATS .....</b>	<b>51</b>
3.1. Conditions optimales d'opération des microlysomètres.....	51
3.1.1. Expériences avec des sols.....	51
3.1.1.1. Volume récolté en fonction du nombre de prélèvements.....	51
3.1.1.2. Volume prélevé en fonction du contenu initial en eau.....	55
3.1.1.3. Volume prélevé selon la texture et le contenu en C organique total.....	57
3.2. Stabilisation des concentrations obtenues par microlysométrie.....	61
3.2.1. Expériences avec des solutions.....	61
3.2.1.1. Évolution temporelle des concentrations en métaux et du pH.....	61
3.2.2. Expériences avec des sols.....	65
3.2.2.1. Évolution temporelle des concentrations en métaux et du pH.....	65
3.2.2.2. Évolution temporelle des concentrations en ions majeurs.....	75
3.2.2.3. Relations entre les éléments majeurs et les métaux dans les solutions prélevées par microlysométrie.....	86
3.3. Capacité à préserver la composition chimique de la solution.....	90

3.3.1. Expérience avec des solutions.....	90
3.3.2. Expériences avec des sols .....	91
3.3.2.1. Comparaison des microlysismètres avec des méthodes de références .....	91
3.3.2.2. Différenciation des méthodes par le test Mann-Whitney et l'analyse discriminante.....	96
<b>CHAPITRE 4. DISCUSSION .....</b>	<b>102</b>
4.1. Performance des microlysismètres selon les conditions d'opération .....	102
4.1.1. L'efficacité des microlysismètres.....	102
4.1.2. Reproductibilité des microlysismètres.....	105
4.1.3. Durabilité des microlysismètres .....	106
4.2. Variabilité temporelle des concentrations.....	107
4.2.1. Évolution des concentrations dans les expériences en solution .....	107
4.2.2. Évolution des concentrations dans les expériences dans les sols.....	109
4.2.2.1. Stabilisation des concentrations en métaux et en éléments majeurs .....	109
4.2.2.2. Relation entre les tendances temporelles des métaux et celles des éléments majeurs .....	114
4.3. Comparaison des microlysismètres avec les méthodes de référence.....	115
4.3.1. Comparaison avec les résultats d'expériences en solution .....	115
4.3.2. Comparaison avec les résultats d'expériences dans les sols .....	116
4.3.2.1. Différences entre les concentrations des microlysismètres et celles des méthodes de référence .....	116
4.3.2.2. Similarités entre les concentrations des microlysismètres et celles des méthodes de référence .....	118
<b>CHAPITRE 5. SYNTHÈSE ET CONCLUSION.....</b>	<b>120</b>
5.1. Synthèse des conditions d'opération optimales .....	120
5.2. Synthèse de la variabilité temporelle de la chimie des solutions prélevées par microlysismétrie .....	121
5.2.1 Durée de la période d'équilibration .....	121
5.2.2 Tendances temporelles des concentrations .....	122
5.2.3 Facteurs influençant les tendances temporelles des métaux .....	122
5.2.4 Recommandations.....	123
5.3. Synthèse de la capacité des microlysismètres à préserver la composition chimique de la solution.....	123
5.4 Recommandations pour l'utilisation des microlysismètres sur le terrain.....	124
5.5 Conclusion .....	125
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>138</b>
<b>ANNEXE II.....</b>	<b>144</b>
<b>ANNEXE III .....</b>	<b>145</b>

## LISTE DES FIGURES

---

Figure 1.1 : Représentation schématique de la réponse des plantes face à une déficience ou à une toxicité en éléments traces a) essentiels et b) non-essentiels (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).....	5
Figure 1.2 : Diagramme conceptuel illustrant les fractions biodisponibles et bioaccessibles d'un élément chimique dans le sol en fonction de sa localisation physique par rapport aux organismes vivants (adapté de Semple <i>et al.</i> , 2004). .....	8
Figure 1.3 : Les processus affectant la spéciation des métaux dans la solution de sol peuvent être généralisés comme suit : absorption par les organismes vivants (1), libération d'exsudats racinaires (2), adsorption (3) et désorption (4) aux composantes organiques et inorganiques, précipitation si la solution est sursaturée face à un minéral quelconque (5) ou dissolution (6) dans les conditions inverses, lessivage en profondeur (7), diffusion capillaire (8), absorption par la microfaune et fixation aux substances organiques (9), libération suite à la décomposition de la matière organique (10), volatilisation (11) et dissolution (12) des gaz, formation de complexes (13) (adapté de Kabata-Pendias 2001; Sparks, 2003)..	10
Figure 1.4 : Effet du pH sur l'adsorption des métaux par la goethite. L'adsorption augmente de 0 % à 100 % dans une étroite fenêtre de 1 ou 2 unités de pH (Violante <i>et al.</i> , 2008). .....	12
Figure 1.5 : Représentation schématique des fonctions racinaires qui induisent des changements dans les propriétés biochimiques, chimiques (A), et physiques (B) de la rhizosphère (Hinsinger <i>et al.</i> , 2005).....	17
Figure 1.6 : Photographie et schéma (adapté Eijkelkamp, 2003) des microlysime en polyéthersulphone (PES) de marque Rhizon©, il existe deux modèles : avec tige en fibre de verre (A) ou tige de nylon (B) pour soutenir le matériel poreux (C) (Di bonito, 2005). .....	25
Figure 1.7 : Rayon d'influence des microlysime en fonction de la pression exercée et du type de sol (Di Bonito, 2005).....	30
Figure 1.8 : Concentrations en métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) dans les solutions naturelles versus les concentrations après le prélèvement par microlysime (adapté de Langlois, 2007).....	31
Figure 2.1 : Représentation schématisée du système de prélèvement de solutions par microlysime (adapté de Knight <i>et al.</i> 1998).....	34
Figure 2.2 : Photographie du système de prélèvement de solutions par microlysime.....	35
Figure 2.3 : Comparaison des concentrations en métaux avant et après le prélèvement pour chacune des composantes du système.....	36
Figure 2.4. Échantillonnage en continu par microlysime d'une solution initiale dont on connaît les concentrations en métaux trace.....	38
Figure 2.5 : Sites d'échantillonnage pour les horizons B et FH au bassin-versant de l'Herminie (carte adaptée de Turgeon, 2004).....	40
Figure 2.6 : Le système de prélèvement de la solution de sol pour les expériences de microlysime avec les sols.....	42
Figure 3.1 : Comparaison entre les propriétés texturales et le contenu en C organique total des sols. *Le contenu excessif en C organique des horizons FH ne pouvait être montré à l'échelle dans ce graphique; les valeurs sont inscrites à l'extrémité gauche des bandes.....	51
Figure 3.2 : Évolution temporelle du volume de solution prélevée pour six sols. Les valeurs de la pente et du coefficient de détermination ( $r^2$ ) sont affichées dans les graphiques. Leur niveau de signification est indiqué par * pour $\alpha = 0,05$ et par ** pour $\alpha = 0,01$ .....	54

- Figure 3.3 : Volume de solution prélevé par microlysométrie en fonction du contenu initial en eau pour cinq sols. La valeur de la pente et du  $r^2$  sont affichées dans les graphiques. Leur niveau de signification est indiqué par \* pour  $\alpha = 0,05$  et par \*\* pour  $\alpha = 0,01$ ..... 56
- Figure 3.4 : Projection de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté lors du premier prélèvement, où l'axe principal 1 est en X et l'axe principal 2 est en Y..... 58
- Figure 3.5 : Projection de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume prélevé pour différents contenus initiaux en eau, où l'axe principale 1 est en X et l'axe principale 2 est en Y..... 60
- Figure 3.6 : Durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations de métaux et du pH dans les solutions prélevées par microlysométrie. La ligne tiretée représente la valeur à atteindre, soit celle de la concentration de la solution initiale ..... 63
- Figure 3.7 : Pourcentage des concentrations de métaux qui ont été adsorbés ou libérés par les microlysomètres en fonction des concentrations en métaux dans la solution initiale..... 64
- Figure 3.8 : Tendances temporelles des concentrations en Cd pour les horizons B et FH provenant des quatre sites de l'Hermine. Les sites 1 et 3 sont situés en bas de versant et les sites 7 et 9 en haut de versant (voir figure 2.5). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y ..... 67
- Figure 3.9 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Baldwin. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 68
- Figure 3.10 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield agricole. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 69
- Figure 3.11 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield forestier. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 70
- Figure 3.12 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans l'horizon B de l'Hermine (site 7 haut de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y..... 71
- Figure 3.13 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans l'horizon FH de l'Hermine (site 3 bas de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y..... 72
- Figure 3.14 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Baldwin. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 79
- Figure 3.15 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield agricole. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 80
- Figure 3.16 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield forestier. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y..... 81

Figure 3.17 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans l'horizon B de l'Hermine (site 7 haut de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y..... 82

Figure 3.18 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans l'horizon FH de l'Hermine (site 3 bas de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y..... 83

Figure 3.19 : Doubles projections de la distribution des métaux expliquée par les éléments majeurs pour chacun des sols étudiés. L'axe 1 est en abscisse et l'axe 2 en ordonnée. Les points représentent les prélèvements et leur position dans la série temporelle. Les flèches rouges sont les variables explicatives, les flèches bleues les variables réponses et les flèches grises les variables explicatives passives..... 88

Figure 3.20 : Comparaison entre les concentrations en métaux dans les solutions prélevées par microlysométrie et les concentrations dans les solutions initiales sous des conditions d'opération optimales. .... 90

Figure 3.21 : Comparaison des méthodes de prélèvement où trois comportements sont identifiés pour les microlysomètres par rapport aux concentrations en métaux traces dans les horizons B et FH de l'Hermine. Le titre de chaque graphique indique l'élément chimique dosé, l'horizon et le site dans le bassin versant de l'Hermine..... 93

Figure 3.22 : Comparaison des méthodes de prélèvement où deux comportements sont identifiés pour les microlysomètres face aux concentrations en élément majeurs dans les horizons B et FH de l'Hermine.... 95

Figure 3.23 : Projection de la classification des groupes d'objet de l'analyse discriminante pour les métaux dans les horizons B et FH de l'Hermine..... 99

Figure 3.24 : Projection de la classification des groupes d'objet de l'analyse discriminante pour les éléments majeurs dans les horizons B et FH de l'Hermine..... 101

Figure 4.1 : Contenu en eau à la capacité au champ (*field capacity*) et à saturation en fonction de la texture du sol. PASW : contenu en eau disponible pour les plantes; *Wilting point* : point de flétrissement (Warrick, 2002)..... 103

Figure 4.2 : Images de la surface poreuse externe des microlysomètres obtenues par microscopie électronique à balayage (Di Bonito, 2005). À gauche, un microlysomètre inutilisé. À droite, un microlysomètre ayant servi à plusieurs prélèvements de solution de sol (texture loam sableux) et lavé plusieurs fois avec une solution légèrement acide (5 % HNO<sub>3</sub>)..... 107

Figure 4.3 : Résultats de l'expérience de temps d'équilibration de Meers *et al.* (2006a) (graphique de gauche) comparés à ceux de cette étude, exprimés en volume prélevé (ml) et en durée (heure)..... 108

Figure 4.4 : Évolution des concentrations en Zn (●), Mn (▼), du pH (■) (graphique de gauche) et en K (▼), Ca (●), Mg (▲) et Na (■) (graphique de droite) dans les solutions prélevées successivement dans un horizon organique (Humus) par un microlysomètre en céramique (forme vide) et par un microlysomètre en polysulfone (forme pleine) (Jones et Edwards, 1993)..... 113

## **LISTE DES TABLEAUX**

Tableau 1.1 : Synthèse des différences observées au niveau des propriétés entre la rhizosphère et la matrice du sol (Cloutier-Hurteau, 2008).....	16
Tableau 1.2 : Caractéristiques techniques des microlysismètres de marque Rhizon® (Eijkelkamp, 2003).....	26
Tableau 2.1 : Résultats du test de Wilcoxon pour échantillons appariés. Les concentrations en métaux provenant des solutions de microlysismètre avec tige en fibre de verre sont comparées à celles des microlysismètres avec tige de nylon.....	36
Tableau 2.2 : Propriétés chimiques de la solution naturelle utilisée dans l'expérience #1.....	37
Tableau 2.3 : Concentrations en métaux traces ajoutées aux solutions naturelles ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )....	39
Tableau 2.4 : Propriétés chimiques des solutions naturelles pour l'expérience #2.....	39
Tableau 2.5 : Propriétés physico-chimiques des sols utilisés pour l'ensemble des expériences..	40
Tableau 2.6 : Rayon du cylindre d'influence (cm) d'un microlysismètre pour différents volumes de solution prélevée, calculé selon la formule de Seeberg-Elverfeldt <i>et al.</i> , (2005).....	41
Tableau 2.7 : Limite de détection analytique des métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).....	46
Tableau 3.1 : Statistiques descriptives de la distribution temporelle du volume de solution prélevé (ml) pour chaque sol.....	52
Tableau 3.2 : Coefficient de variation (%) entre les trois microlysismètres d'un même sol.....	53
Tableau 3.3 : Statistique descriptive du volume de solution prélevé (ml) en fonction du contenu initial en eau pour chaque sol.....	55
Tableau 3.4 : Coefficient de variation (%) entre les trois microlysismètres d'un même sol.....	56
Tableau 3.5 : Résultats de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté lors du premier prélèvement.....	58
Tableau 3.6 : Coefficient de corrélation de Spearman ( $\rho_s$ ) entre les propriétés du sol et le volume récolté (n = 5 sols) au premier et au second échantillonnage.....	59
Tableau 3.7 : Résultats de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté pour différents contenus initiaux en eau.....	59
Tableau 3.8 : Coefficient de corrélation de Spearman ( $\rho_s$ ) entre les propriétés du sol et le volume de solution prélevé variant selon le contenu initial en eau des sols (n = 4 sols).....	61
Tableau 3.9 : Statistiques descriptives des concentrations en métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) et du pH dans les solutions prélevées par microlysismétrie.....	62
Tableau 3.10 : Évaluation qualitative <sup>1</sup> du comportement de sorption <sup>2</sup> des microlysismètres.....	64

Tableau 3.11 : Statistiques descriptives des concentrations en métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) et du pH dans les solutions prélevées par microlysométrie.....	66
Tableau 3.12 : Coefficient de variation (%) entre les concentrations en métaux provenant des microlysomètres d'un même sol (trois microlysomètres / sol) pour chaque prélèvement.....	74
Tableau 3.13 : Statistiques descriptives des concentrations en cations (A) et anions (B) majeurs ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) dans les solutions prélevées par microlysométrie.....	76
Tableau 3.14 : Coefficient de variation (%) entre les concentrations en cations (A) et anions (B) majeurs provenant des microlysomètres d'un même sol pour chaque prélèvement.....	85
Tableau 3.15 : Résultats de l'analyse de redondance pour l'explication de la distribution des métaux par les éléments majeurs pour les cinq types de sol.....	87
Tableau 3.16 : Résultats du test de Wilcoxon pour échantillons appariés sur les concentrations en métaux dans les solutions obtenues par microlysométrie versus les solutions initiales.....	91
Tableau 3.17 : Moyenne (et écart-type) des concentrations élémentaires ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) pour toutes les méthodes d'acquisition de la solution de sol.....	92
Tableau 3.18 : Éléments chimiques pour lesquels les microlysomètres donnent des concentrations qui ne sont pas significativement différentes de celles des méthodes de référence. Résultats basés sur le test de Mann-Withney.....	96
Tableau 3.19 : Valeurs propres et test de signification des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante des métaux pour les horizons FH et B.....	98
Tableau 3.20 : Valeurs propres et test de signification des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante des éléments majeurs pour les horizons FH et B.....	100
Tableau 4.1 : Volume de solution que les microlysomètres sont capables de prélever lorsque le contenu en eau du sol est à saturation, à la capacité au champ et au point de flétrissement.....	104

## **LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS**

---

$\alpha$	niveau de signification
Al	aluminium
As	arsenic
ANOVA	analyse de variance ( <i>analysis of variance</i> )
B	bore
BaCl <sub>2</sub>	chlorure de baryum
Be	béryllium
Br	brome
C	carbone
Ca	calcium
Cd	cadmium
Ce	cérium
CE	conductivité électrique
CEC	capacité d'échange cationique
Cl	chlore
Co	cobalt
CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone
COD	carbone organique dissous
Cr	chrome
Cu	cuivre
CV	coefficient de variation
ddl	degré de liberté
$f$	porosité
FC	capacité au champ ( <i>field capacity</i> )
Fe	fer
FeSO <sub>4</sub>	sulfate ferreux
FIAM	modèle de l'activité de l'ion libre ( <i>Free Ion Activity Model</i> )
H <sub>2</sub> O	eau
Hg	mercure
HNO <sub>3</sub>	acide nitrique
HPO <sub>4</sub>	phosphate
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma – mass spectrometry</i>
K	potassium
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	dichromate de potassium
Li	lithium
Lu	lutécium
Max	maximum
Mg	magnésium
Min	minimum
Mn	manganèse
Mo	molybdène
n	nombre d'observations
N	azote
Na	sodium
NH <sub>4</sub>	ammonium
Ni	nickel
NO <sub>2</sub>	nitrite
NO <sub>3</sub>	nitrate
O	oxygène

Os	Osmium
$p$	probabilité
P	phosphore
$\rho_b$	densité du sol
Pb	plomb
PCA	Analyse en composante principale ( <i>principal component analysis</i> )
PE	polyéthylène
PES	polyéthersulphone
Pr	praséodyme
$\rho_s$	densité du solide
Pt	platine
PTFE	polytétrafluoréthylène
PVC	polychlorure de vinyle
$r$	coefficient de corrélation
$r^2$	coefficient de détermination
RDA	analyse de redondance ( <i>redundancy analysis</i> )
S	soufre
Se	sélénium
SO <sub>4</sub>	sulfate
Sn	étain
Tl	thallium
U	uranium
UP	ultra pure
V	vanadium
Zn	zinc
Yb	ytterbium

## **REMERCIEMENTS**

---

Je voudrais remercier mon directeur de recherche, M. François Courchesne, pour l'encadrement exceptionnel et la généreuse contribution dans la réalisation de ce projet. Tes conseils judicieux et toujours à propos m'auront grandement servi à accomplir cette recherche avec succès. Je te suis reconnaissante également pour l'encouragement et la patience tout au long de ce ...long projet. La bonne humeur que tu entretiens au sein de ton équipe de recherche aura rendu ce travail des plus agréables. Je tiens également à mentionner l'importante participation de Marie-Claude Turmel dans l'accomplissement de ce projet. Les étudiants qui passent dans le laboratoire de pédologie sont privilégiés d'avoir à leur disposition quelqu'un d'aussi compétent que toi. Merci, Marie-Claude, d'être toujours aussi disponible pour répondre à toutes nos questions et de veiller à ce que tous nos projets se déroulent bien. J'aimerais remercier mes collègues du 225 pour avoir rendu mon quotidien divertissant et constructif au cours de ces années aux études supérieures. La solidarité et l'entraide de la part de tous m'auront considérablement aidée à réaliser ce diplôme.

Un merci spécial à mes parents, Arthur et Claudette, et à mes sœurs, Maryse et Suzanne. Votre support inconditionnel, votre confiance en moi et vos encouragements continus ont grandement contribué à ma réussite tout au long de ces longues années d'étude. Je vous remercie sincèrement d'avoir appuyé mes choix et de m'avoir encouragée dans leur réalisation. Merci de m'épauler depuis toujours et de me donner les moyens de réussir.

Finalement, cette dernière étape de rédaction aurait été beaucoup plus fastidieuse sans la présence quotidienne de Louis-Etienne, à qui je suis énormément reconnaissante de m'avoir encouragée, endurée, puis réconfortée au cours de cette dernière année. Particulièrement durant ces derniers milles plus laborieux, ta bonne humeur quotidienne, ton écoute attentive et ton aide généreuse m'auront grandement facilité la vie. Merci pour tout.

## **INTRODUCTION**

---

Nombre d'activités anthropiques ont pour conséquence d'entraîner l'accumulation des métaux traces dans les sols, au-delà des niveaux de concentration naturellement observés. Ces métaux posent un risque à l'environnement et à la santé humaine lorsqu'ils sont assimilés par les organismes vivants. Pour mesurer le niveau de toxicité des métaux, il est maintenant généralement admis (Sauvé *et al.*, 1998; Krihnamurti *et al.*, 2004; Nolan *et al.*, 2005) que la concentration totale dans le sol est un faible indicateur de leur potentiel toxique, car seulement une fraction du contenu métallique est biodisponible. En effet, les métaux dans les sols sont présents sous différentes formes chimiques, et ces formes ont un comportement physico-chimique différent, et donc, un potentiel toxique différent. Dès lors, l'enjeu est d'évaluer quelles formes chimiques du métal sont les plus facilement assimilables pour les organismes vivants. Les plantes qui sont à la base de la chaîne alimentaire sont un intermédiaire important dans le transport du métal entre le sol et l'humain. Les plantes acquièrent principalement les nutriments et les contaminants potentiels à partir de la solution de sol. La solution de sol correspond à la phase liquide du sol, en incluant les divers solutés, et elle occupe les pores du sol. Une bonne estimation de la biodisponibilité peut être réalisée en mesurant la composition chimique dans la solution de sol (Wolt, 1994; Knight *et al.*, 1998; Di Bonito, 2005; Meers *et al.*, 2006b). C'est d'autant plus vrai pour la solution de sol qui se trouve dans l'environnement proximal des racines des plantes car cette solution est le médium privilégié par lequel les plantes prennent en charge les ions et dans lequel les exsudats de plantes sont libérés (Sparks, 2003). Cet environnement se nomme la rhizosphère. La rhizosphère est un microenvironnement dynamique où se produisent des interactions et processus uniques à une forte intensité. La solution de sol au niveau de la rhizosphère est donc une composante clé pour déterminer la fraction de métaux traces biodisponibles. Or, plusieurs lacunes et difficultés techniques sont associées au prélèvement de la solution de sol afin de doser les métaux traces dans la rhizosphère. La microlysométrie semble une méthode prometteuse. Les microlysomètres en polyéthylène (Rhizon© 2,5 mm de diamètre et 10 cm de long) gagnent en popularité depuis une dizaine d'années dans les études sur la biodisponibilité des métaux traces. Toutefois, très peu d'études ont validé leur comportement face aux métaux traces dissous dans les sols. De plus, nos essais préliminaires en solution ont montré qu'une quantité significative de métaux traces était adsorbée par ces microlysomètres. Ainsi, il est nécessaire d'évaluer la performance des microlysomètres en polyéthylène avant d'entreprendre des études sur la biodisponibilité des métaux traces dans la rhizosphère.

## CHAPITRE 1. CONTEXTE DE LA RECHERCHE

### 1.1. Les métaux traces dans les écosystèmes terrestres

#### 1.1.1. Définition de métaux traces

Les métaux traces constituent moins de 0,1% de la masse élémentaire total du sol terrestre (Sposito, 1989). En effet, le terme de *trace* réfère à des concentrations présentes naturellement dans les sols sous la barre de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  pour la phase solide, ou inférieures à  $1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  en solution (Essington, 2004). Par exemple, en comptabilisant la masse élémentaire de sols non contaminés récoltés à travers le monde, Essington (2004) trouve que les éléments qui ont des concentrations sous  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  sont, en ordre décroissant : Cl, Zn, V, Cr, Ni, Pb, Cu, Li, B, Br, Co, As, Mo, Se, Cd, Hg. Ces éléments traces ne sont toutefois pas tous des métaux : Cl et Br, sont des non-métaux, alors que B, As et Se sont des métalloïdes. Pour répondre à la définition de métal les éléments doivent avoir les propriétés suivantes : un éclat métallique, être malléable et ductile, la capacité à conduire la chaleur et l'électricité, la capacité à perdre des électrons pour former des ions positifs et avoir des oxydes basiques (Duffus, 2002; Atkins et Jones, 1997). De plus, certains métaux peuvent être considérés comme appartenant aux éléments majeurs et traces selon qu'ils soient mesurés en phase solide ou en phase liquide. C'est le cas notamment de Fe et Al qui sont des éléments très abondants dans les minéraux composant les particules de sols, mais qui se retrouvent en concentration trace dans la solution de sol car ils sont faiblement solubles (Pierzynski *et al.*, 2000).

Dans la littérature scientifique, les termes micronutriments, métaux lourds et métaux toxiques sont également employés pour désigner les métaux traces. La majorité des métaux traces sont effectivement des micronutriments. Les micronutriments sont les éléments chimiques dont les plantes ont besoin en petite quantité, soit à une concentration de moins de  $50 \text{ mg g}^{-1}$  dans la plante (Sparks, 2003). À titre d'exemple, Cu, Ni et Zn sont essentiels pour les algues et les plantes car ils sont des constituants importants des pigments et des enzymes (Stevenson et Cole, 1999). Seuls Cd, Hg, et Pb n'ont pas de fonctions essentielles connues pour les organismes vivants, et ainsi ne peuvent pas être inclus dans le terme micronutriments (McLaughlin, 2002). Pour ce qui est des deux autres termes, ils sont à proscrire car ils représentent un sous-groupe mal défini de métaux basé sur la densité des éléments (métaux lourds), une propriété qui contribue peu à prédire les effets biologiques des métaux (Duffus, 2002) ou sur un terme qui induit en erreur en assumant automatiquement que ces éléments sont dangereux (métaux toxiques) pour les organismes vivants (Chapman, 2001). Ainsi, dans ce mémoire seul le terme

métaux traces sera utilisé pour signifier l'ensemble des métaux étudiés dans ce projet de recherche.

## **1.1.2. Le potentiel toxique des métaux traces**

### *1.1.2.1. Une toxicité propre aux métaux traces*

Il est complexe de déterminer le potentiel toxique de chaque métal trace car il dépend de plusieurs facteurs externes et internes propres à chaque organisme vivant. Néanmoins, il est possible d'identifier les métaux traces qui sont d'un grand intérêt toxicologique. Par exemple, Borgmann *et al.*, (2005) ont mesuré la toxicité inhérente de 63 métaux à partir de concentrations létales causant 50% de mortalité dans une population de *Hyalella Azteca*, une amphipode d'eau douce. Ainsi, ils obtiennent que les métaux les plus toxiques sur une base molaire sont dans l'ordre : Cd, Ag, Pb, Hg, Cr, et Tl, suivis, à un moindre niveau de toxicité, de U, Co, Os, Se, Pt, Lu, Cu, Ce, Zn, Pr, Ni, et Yb. Par ailleurs, en se basant sur plusieurs études qui ont été conduites sur la toxicité des éléments traces, les métaux traces généralement les plus toxiques pour les plantes et les microorganismes sont Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd, Ag, Be et Sn (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007).

### *1.1.2.2. Les sources*

La principale source naturelle de métaux traces dans les sols est le matériel parental (Stevenson et Cole, 1999). Or, depuis l'intensification des activités industrielles, des sources anthropiques se sont ajoutées à celle-ci. Par exemple, Nriagu (1989) a estimé qu'à l'échelle planétaire, les émissions atmosphériques d'origine naturelle de la majorité des métaux sont devenues minimales comparativement aux émissions provenant d'activités industrielles, soit entre 1,3 et 28 fois moins élevées, selon les métaux, que les émissions anthropiques. Pour les sols, les apports anthropiques de métaux proviennent, notamment, de l'industrie métallurgique et minière, de l'élimination de déchets industriels, urbains et de haute-technologies, de la combustion de charbon et de pétrole et de l'utilisation de fertilisants et de pesticides en agriculture (Alloway, 1995; Girard *et al.*, 2005). De plus, la contamination du sol par un métal est fréquemment accompagnée par l'addition de métaux autres. Des exemples typiques sont l'occurrence de Cd, Cu, Ni et Pb dans les aérosols provenant des fonderies et des sites d'exploitation minière ou encore le contenu élevé de plusieurs métaux, principalement Cd, Cu, Zn, Cr, et Pb, dans les sols amendés par des boues de stations de dépollution provenant de villes industrielles (Stevenson et Cole, 1999). En augmentant considérablement l'apport en métaux

traces dans l'environnement, les activités anthropiques bouleversent ainsi leur cycle biogéochimique et créent des accumulations localisées et temporaires de mélanges de métaux dans les sols (Courchesne *et al.*, 2008). En s'accumulant localement dans les sols à de hautes concentrations les métaux augmentent alors leur potentiel toxique face aux organismes vivants.

#### *1.1.2.3. Le transfert du sol vers l'humain*

Les sols ont une importance considérable dans l'évaluation du risque posé par les métaux dans les environnements terrestres car ils accumulent les métaux en quantité importante et agissent ainsi comme un réservoir à long terme de métaux traces (Courchesne *et al.*, 2008). Les sols sont également la principale source d'éléments traces pour les végétaux, autant comme micronutriments qu'à titre de polluants (Kabata-Pendias, 2004). Les végétaux apparaissent alors comme un réservoir intermédiaire à travers lequel les éléments traces transitent du sol, et partiellement de l'eau et l'air, vers l'homme et les animaux (Kabata-Pendias, 2001). La chaîne alimentaire est considérée comme le principal chemin pour transférer les métaux traces vers l'humain. Conséquemment, les processus impliqués dans le transfert des métaux traces du sol vers les plantes sont d'une importance primordiale pour déterminer les risques toxicologiques associés aux métaux traces.

#### *1.1.2.4. Les effets néfastes sur les organismes vivants*

Il est difficile de résumer les effets de la toxicité des métaux traces sur les organismes vivants car chaque métal peut avoir plusieurs effets différents. La réaction des divers organismes, plantes, animaux et hommes diffèrent aussi largement. Par exemple, il a été montré que Cu, Ni, Zn, Se ont des effets indésirables sur la croissance des plantes et sur l'activité microbienne dans les sols (Nolan *et al.*, 2003). Pour les plantes cultivées, les symptômes les plus communs sont les racines endommagées et rabougries, la chlorose, la nécrose et les taches brunes et vertes foncées sur les vieilles feuilles ainsi que le flétrissement et la mort des plus vieilles feuilles (Kabata-Pendias et Mukherjee, 2007). Dans le cas des micronutriments, les carences autant que les excès peuvent créer des désordres métaboliques chez les plantes (figure 1.1). De plus, la différence quantitative entre la quantité essentielle et l'excès biologique pour un de ces métaux traces est parfois très mince (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

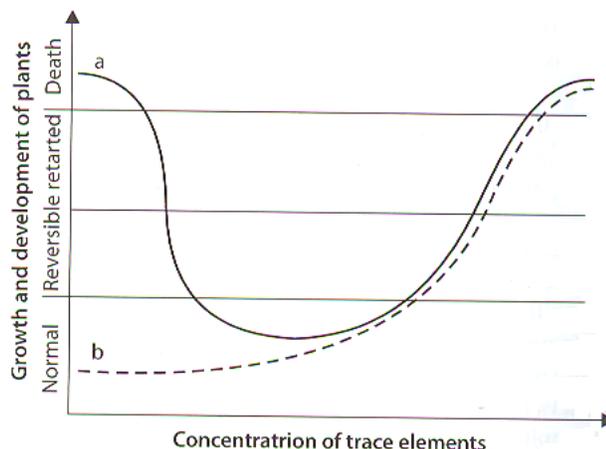


Figure 1.1 : Représentation schématique de la réponse des plantes face à une déficience ou à une toxicité en éléments traces a) essentiels et b) non-essentiels (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

Le cadmium est le métal le plus préoccupant en regard de la contamination par la chaîne alimentaire (Nolan *et al.*, 2003). Il s'accumule facilement dans les plantes et les animaux parce qu'il remplace le Zn dans certains enzymes (Sparks, 2003). Également, il est plus mobile dans les sols et plus absorbé par les plantes que d'autres métaux comme Cu et Pb (Stevenson et Cole, 2003). En conséquence, la probabilité qu'il soit transféré du sol vers la plante et puis vers l'humain est plus grande. À titre d'exemple, des paysans japonais au début du 20<sup>e</sup> siècle ont été contaminés par le Cd en raison de l'ingestion à long terme de riz contaminés au Cd (Pierzynski *et al.*, 2000). Les symptômes chez les humains étaient des désordres osseux et des dysfonctions rénales (Pierzynski *et al.*, 2000). En revanche, il a moins de risque de bioaccumulation pour As, Cr, Hg et Pb puisque ce sont des éléments fortement retenus par la phase solide de sol. Le risque pour ces éléments (As et Pb principalement) est plutôt relié à l'ingestion directe de sol par les animaux et l'humain (Nolan *et al.*, 2003). En outre, la contamination au Pb est plus fréquente chez les enfants en bas âge (Pierzynski *et al.*, 2000).

### 1.1.3. Biodisponibilité des métaux traces

Chapman (2001) établit le lien entre les concepts de toxicité et de biodisponibilité de la façon suivante : pour que la toxicité soit réalisée elle requière que le récepteur biologique soit présent et que le potentiel contaminant soit disponible pour ce récepteur à une dose appropriée et sous une forme appropriée. La toxicité des métaux traces est donc dépendante de leurs fractions biodisponibles. Ceci signifie également que le contenu total d'un métal dans le sol ne peut à lui seul constituer un outil viable pour prévoir le devenir d'un contaminant. En effet, il est généralement admis que la concentration totale de métaux dans le sol est un pauvre indicateur de

la toxicité du métal car les métaux existent sous différentes formes dans la phase liquide et solide et que ces formes ont toutes un niveau de biodisponibilité différent (Sauvé *et al.*, 1998; Krishnamurti *et al.*, 2004; Nolan *et al.*, 2005). Ainsi, la détermination des différentes formes chimiques d'un métal trace, soit la spéciation, est nécessaire pour évaluer leur toxicité, leur biodisponibilité et leur mobilité dans les sols.

#### 1.1.3.1. Concept de biodisponibilité

D'un point de vue simplifié, le concept de biodisponibilité peut être interprété comme un terme qualitatif qui sert à transmettre la notion que la concentration totale de la substance chimique préoccupante pour l'environnement n'est pas un bon indicateur de la toxicité pour les organismes vivants (Nolan *et al.*, 2003). Plus précisément, Sposito, (1989) définit les conditions pour qu'un élément chimique soit dit biodisponible : a) il doit être présent comme, ou peut être transformé facilement en, espèce ionique libre, soit la forme la plus simple et la plus réactive d'un élément chimique, b) il peut se déplacer vers les racines de la plante sur une échelle de temps qui est adéquate pour la croissance et le développement de la plante, et c) une fois absorbé par la racine, il affecte le cycle de vie de la plante. Dans cette définition, il est sous entendu que l'espèce ionique libre est la principale forme chimique pouvant être prise en charge par les plantes. En effet, cette forme, en étant la plus simple, est facilement assimilable. En toxicologie environnementale, il existe un modèle de prédiction de la biodisponibilité, le *Free Ion Activity Model* (FIAM), basé sur l'activité de l'ion libre en solution. Le FIAM est largement utilisé en toxicologie aquatique et gagne en popularité dans les études sur la relation sol-plante. (McLaughlin, 2002).

Toutefois, l'existence d'une relation évidente entre l'activité de l'ion libre dans la solution de sol et la bioaccumulation des organismes exposés au sol demeure sujet à débat, particulièrement pour la prise en charge des métaux par les plantes (Zhang *et al.*, 2001). L'ion métallique libre peut être la principale forme disponible au biote, mais il n'y a pas nécessairement de corrélation entre l'activité de l'ion libre et la bioaccumulation puisque de nombreux autres processus affectent l'absorption par la plante et, de là, la toxicité du métal (Nolan *et al.*, 2003). À ce sujet, plusieurs études ont montré que la mesure de l'activité de l'ion métallique libre n'est pas la meilleure façon de prédire la concentration en métaux dans les tissus des plantes (Nolan, *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2001) et suggèrent l'importance d'autres formes solubles, notamment les complexes organo-métalliques, dans l'évaluation de la biodisponibilité (Krishnamurti *et al.*, 2004 ). En effet, les plantes peuvent absorber les métaux qui ont

initialement été complexés avec des agents liants (ligands), organiques ou inorganiques (Krishnamurti et Naidu, 2008). À titre d'exemple, le Cu qui est présent en solution presque qu'exclusivement dans une forme complexée avec la matière organique (Sauvé *et al.*, 1997) peut être transporté par les ligands organiques à l'intérieur de la cellule via la membrane biologique (Luoma, 1983). Il y a également des évidences à l'effet que l'activité de plusieurs complexes inorganiques en solution, tels que les complexes chloro- et sulfato-métalliques, augmente la prise en charge par la plante des métaux provenant de la solution et du sol. Dans une étude australienne, les concentrations de Cd dans les tubercules de pomme de terre n'étaient pas corrélées à l'activité du  $Cd^{2+}$  dans la solution de sol, mais, plutôt, à la concentration du complexe  $CdCl^+$  en solution, ce qui suggère que des formes de Cd autres que l'ion libre  $Cd^{2+}$  soient impliquées dans le transport du Cd du sol vers la plante (McLaughlin *et al.*, 1997; Weggler *et al.*, 2004). Finalement, le concept de biodisponibilité ne devrait pas se limiter aux éléments en solution. Par exemple, les plantes vasculaires et les communautés microbiennes qui y sont associées augmentent l'altération du sol minéral et, par conséquent, la mise en disponibilité des nutriments dérivés de ces minéraux à travers des processus physiques et chimiques (Kelly *et al.*, 1998; Balogh-Brunstad *et al.*, 2008).

Néanmoins, la définition de Sposito (1989) met en évidence la nature dynamique du concept de biodisponibilité, c'est-à-dire que les éléments disponibles sont également ceux qui peuvent possiblement se convertir en une forme biodisponible, et ce, durant une échelle de temps pertinente au cycle de vie de l'organisme d'intérêt. À cet égard, Semple *et al.*, (2004) proposent une nuance entre les termes *biodisponibilité* et *bioaccessibilité* qui est associée au temps et l'espace : un élément *biodisponible* doit être disponible pour l'organisme maintenant, alors que l'élément *bioaccessible* n'est pas disponible au moment présent, car il est physiquement ou temporairement contraint, mais il le deviendra au cours des prochaines secondes ou années. Ceci se produit, par exemple, si l'élément est libéré d'un réservoir labile ou bien si un organisme se déplace et devient en contact avec l'élément. La figure 1.2 illustre les fractions biodisponibles ou bioaccessibles selon la localisation physique de l'élément.

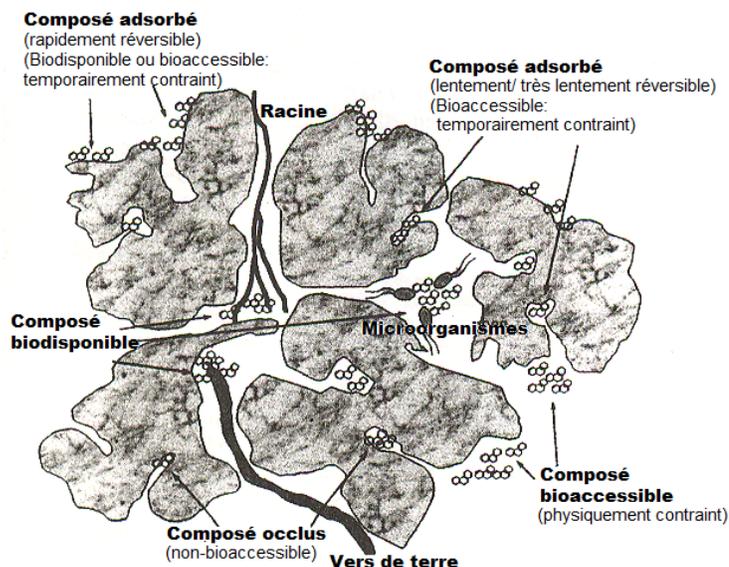


Figure 1.2 : Diagramme conceptuel illustrant les fractions biodisponibles et bioaccessibles d'un élément chimique dans le sol en fonction de sa localisation physique par rapport aux organismes vivants (adapté de Semple *et al.*, 2004).

### 1.1.3.2. Concept de spéciation

La biodisponibilité des métaux traces, leur absorption biologique et leurs effets écotoxicologiques sur le biote peuvent être mieux compris en considérant leur spéciation chimique (Nolan, *et al.*, 2005). Dans chacune des trois phases de la matière du sol (solide, liquide, gazeuse), un élément donné peut exister en plusieurs formes chimiques différentes. Chacune des formes de l'élément a des caractéristiques uniques qui affectent le comportement et le devenir de l'élément. La spéciation d'un élément réfère à sa distribution quantitative parmi la variété d'espèces chimiques que cet élément peut former en solution (Hinsinger et Courchesne, 2008). Les différentes formes généralement reconnues dans la solution de sol comprennent : l'ion libre non-complexé, les paires d'ions inorganiques, les ions complexés avec des anions organiques ou des ions complexés avec des macromolécules organiques et des colloïdes inorganiques (Nolan *et al.*, 2003; Hinsinger et Courchesne, 2008). Concernant la phase solide du sol, le terme fractionnement sera plutôt employé pour désigner la subdivision du contenu total d'un élément à l'état solide en ses diverses formes (Sauvé, 2002). Les éléments en phase solide prennent les formes suivantes : complexés par la matière organique du sol, complexe d'échange, adsorbés sur ou dans les oxydes métalliques et les minéraux d'argile, co-précipités avec des minéraux pédogéniques secondaires (oxydes de Al, Fe, Mn, carbonates, phosphates, sulfures, etc.) ou faisant partis du réseau cristallin des minéraux primaires (Hinsinger et Courchesne, 2008).

La biodisponibilité des métaux est donc contrôlée par leur spéciation physico-chimique dans l'environnement du sol. Cependant, des facteurs biologiques (racines des plantes, microbes), physiques (contenu en eau du sol,) et chimiques (pH, force ionique, point de charge zéro, potentiel oxydo-réducteur) interagissent également avec les métaux dans le sol (Sparks, 2003; Krishnamurti et Naidu, 2008). En raison de la complexité des interactions entre ces facteurs influençant la biodisponibilité des métaux, il n'y a toujours pas de méthode universellement acceptée pour estimer la spéciation des éléments traces et pour évaluer leur biodisponibilité pour les plantes et les organismes du sol (Nolan *et al.*, 2003). De plus, il est analytiquement impossible de déterminer toutes les espèces ioniques individuelles qui sont présentes dans la solution de sol (Sparks, 2003). En fait, seulement très peu de formes chimiques de métaux traces peuvent être directement mesurées et ce, pour un nombre limité d'éléments. Il s'agit des formes ioniques libres qui sont dosées à l'aide d'une électrode sélective d'ion comme c'est le cas pour le Cu (Hinsinger et Courchesne, 2008). Actuellement, pour obtenir la spéciation détaillée de métaux traces, il faut utiliser des modèles de spéciation, tel que GEOCHEM, MINEQL et WHAM, qui sont basés sur des données de concentrations totales de chaque métal et ligand dans la solution de sol (Sparks, 2003; Hinsinger et Courchesne, 2008). Dans le cas de la phase solide, le fractionnement des formes chimiques est défini opérationnellement par des procédures d'extraction chimique séquentielles ou indépendantes (Stevenson et Cole, 1999).

#### **1.1.4. La solution de sol**

La solution de sol est définie comme la phase aqueuse du sol et ses solutés, qui sont présents sous la forme d'une variété d'espèces ioniques libres hydratées et de divers complexes composés de ligands organiques ou inorganiques (Sparks, 2003). Bien qu'il n'y ait pas de consensus sur la manière d'évaluer la biodisponibilité, il est tout de même admis que l'analyse chimique de la composition élémentaire de la solution de sol est un puissant outil de diagnostique dans l'interprétation de plusieurs processus reliés aux devenir des contaminants dans l'environnement (Wolt, 1994; Knight *et al.*, 1998; Di Bonito, 2005; Meers *et al.*, 2006b; Hinsinger et Courchesne, 2008). En effet, la solution de sol est le médium privilégié par lequel les plantes prennent en charge les ions et dans lequel les exsudats de plantes sont libérés (Sparks, 2003). Par conséquent, il est assumé que les métaux traces dissous sont facilement disponibles pour l'organisme (Barber, 1984; Vig *et al.*, 2003). De plus, la solution de sol agit comme une zone tampon entre les autres phases du sol, car elle est au centre des processus gouvernant le devenir des métaux (Di Bonito, 2005). Néanmoins, les métaux dans la phase solide sont également une composante clé du cycle des métaux, car l'apport en métaux dans la solution de

sol est ultimement contrôlé par leur contenu en phase solide (Zhang *et al.*, 2001). L'équilibre entre les phases liquide et solide du sol contrôle donc la mobilité des métaux dans le sol (Krishnamurti et Naidu, 2002).

#### 1.1.4.1. Propriétés du sol et processus impliqués dans la mobilité de métaux traces

La mobilité, la biodisponibilité ainsi que le potentiel toxique des métaux traces dans les sols dépendent de leur concentration dans la solution de sol, de la nature de leur association avec les autres espèces ioniques solubles et de la capacité du sol à libérer des métaux traces de la phase solide (Krishnamurti et Naidu, 2002). Pour prédire la biodisponibilité des métaux, il est alors nécessaire de comprendre les processus présents dans la solution de sol et ceux qui interagissent avec les autres phases du sol (Meers *et al.*, 2006b). Ces processus sont schématisés à la figure 1.3.

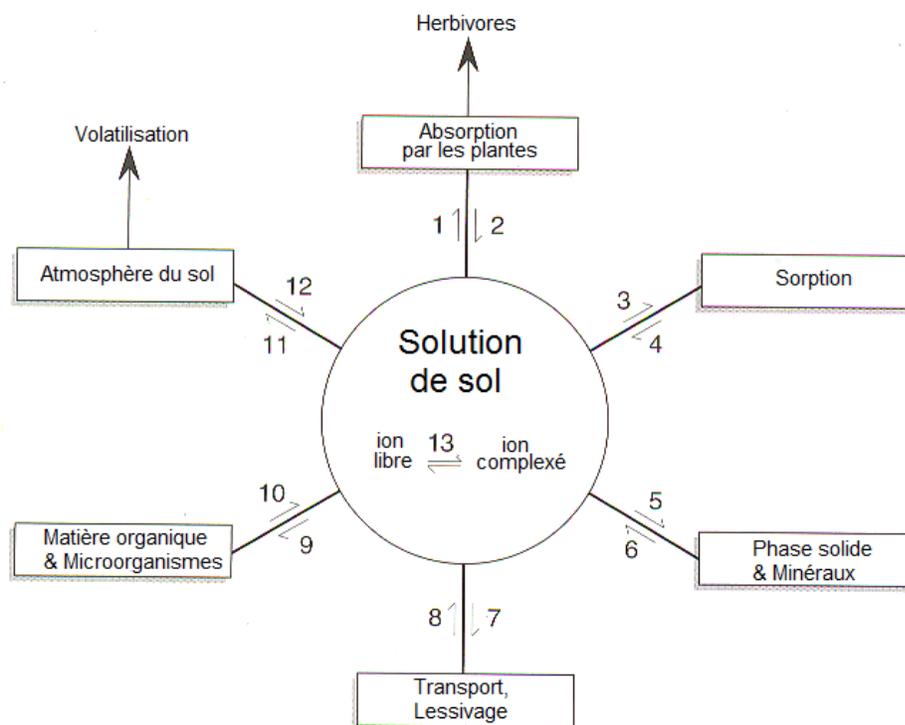


Figure 1.3 : Les processus affectant la spéciation des métaux dans la solution de sol peuvent être généralisés comme suit : absorption par les organismes vivants (1), libération d'exsudats racinaires (2), adsorption (3) et désorption (4) aux composantes organiques et inorganiques, précipitation si la solution est sursaturée face à un minéral quelconque (5) ou dissolution (6) dans les conditions inverses, lessivage en profondeur (7), diffusion capillaire (8), absorption par la microfaune et fixation aux substances organiques (9), libération suite à la décomposition de la matière organique (10), volatilisation (11) et dissolution (12) des gaz, formation de complexes (13) (adapté de Kabata-Pendias 2001; Sparks, 2003)

Les processus de sorption (adsorption/désorption) sont les processus prédominants qui contrôlent la biodisponibilité des métaux traces dans le sol car ils déterminent la quantité de métaux retenus ou libérés sur les sites d'échange de la surface des particules de sol (Kabata-Pendias 2001; Violante *et al.*, 2008). La formation de complexes organo-métalliques est également un processus important pour la rétention et la mobilité des métaux dans les sols (Sparks, 2003). Ce processus affecte le comportement des métaux de deux façons : la complexation par la matière organique insoluble (en phase solide) réduit la biodisponibilité des métaux alors que la formation de complexes organiques solubles l'augmente. Le comportement des métaux qui forment de forts complexes avec les ligands organiques est plus fortement influencé par la matière organique que ceux qui forment des complexes organo-métalliques plus faibles. (Stevenson et Cole, 1999). Le degré de complexion dépend aussi de la particule organique impliquée (nombre et proximité du groupe carboxyle), de la concentration et du type de métal et du pH de la solution de sol. À titre d'exemple, les acides organiques lactate, formate et acétate, qui ont seulement un groupe carboxyle, se complexent peu avec les métaux, alors que malate, citrate et oxalate ont une grande affinité pour les métaux trivalent comme  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  (Jones, 1998).

Ainsi, la quantité et le type de matière organique présente dans le sol sont des propriétés importantes à considérer pour comprendre la mobilité des métaux traces dans le sol. Également, l'ensemble des processus énumérés sont gouvernés par plusieurs autres propriétés parmi lesquelles le pH du sol et le potentiel oxydo-réducteur sont cruciaux. Notamment pour les processus de sorption, les métaux dépendent, entre autres, de la concentration ionique en solution et de l'abondance des sites d'échange disponibles, mais surtout, ils dépendent du pH puisque, dans une étroite fourchette de pH, l'adsorption augmente rapidement de 0 à presque 100 % (Figure 1.4) (Violante *et al.*, 2008). De plus, la capacité d'échange cationique, les oxydes et hydroxydes de Fe, Al et Mn, l'argile minérale, la fraction granulométrique fine (< 0,02mm), les carbonates et les microorganismes sont aussi connus pour jouer un rôle significatif sur le comportement des éléments traces (Stevenson et Cole, 1999; Kabata-Pendias 2001).

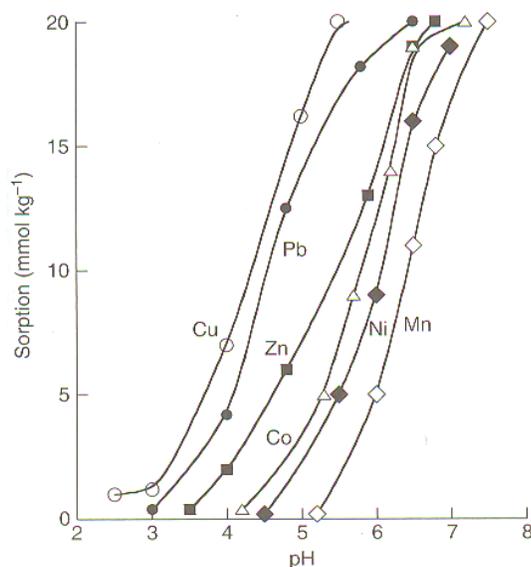


Figure 1.4 : Effet du pH sur l'adsorption des métaux par la goéthite. L'adsorption augmente de 0 % à 100 % dans une étroite fenêtre de 1 ou 2 unités de pH (Violante *et al.*, 2008).

#### 1.1.4.2. Difficultés analytiques et d'échantillonnage

Sposito mentionnait en 1989 que le problème d'isoler la « vraie » solution de sol n'avait pas encore été résolu. Aujourd'hui, le fait qu'il y ait beaucoup moins de données sur la phase dissoute que sur la phase solide des métaux traces dans la littérature laisse croire que ce problème persiste toujours. Pourtant, plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour acquérir des échantillons de solution de sol, notamment des méthodes basées sur des principes de pression, de vide, de déplacement et de centrifugation (Tiensing *et al.*, 2001; Hinsinger et Courchesne, 2008). Cependant, il existe un ensemble de preuves montrant que la composition chimique des solutions du sol est influencée par les techniques d'extraction utilisées (Ross et Bartlett, 1990; Tiensing *et al.*, 2001). Pour cette raison, les extraits qui sont représentatifs de la solution de sol ne sont pas faciles à obtenir (Stevenson et Cole, 1999). De plus, le dosage des métaux traces dans la solution de sol ajoute à la difficulté car les concentrations d'ions métalliques en solution sont normalement très faibles, souvent de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-9}$  M, valeurs qui s'approchent de la limite inférieure des capacités analytiques (Stevenson et Cole, 1999). Néanmoins, les méthodes basées sur la composition chimique de la solution de sol sont tout de même plus fiables dans le diagnostic de l'état des métaux traces disponibles que les méthodes basées sur les réservoirs d'éléments traces solubles ou extractibles en phase solide (Kenbata-Pendias & Pendias, 1992).

## **1.2. Un microenvironnement critique : la rhizosphère**

Les recherches sur la rhizosphère sont d'une importance cruciale pour l'évaluation des risques posés par les métaux traces car elles augmentent significativement notre capacité à estimer la spéciation et la biodisponibilité des métaux à l'interface sol-racine et leur absorption subséquente par les plantes (Courchesne *et al.*, 2008). La rhizosphère est une zone du sol biologiquement influencée par les plantes, elle relève donc entièrement des processus et facteurs qui déterminent la biodisponibilité des métaux traces pour différentes espèces de plantes (Hinsinger et Courchesne, 2008). Ainsi, cette section mettra en lumière l'importance de la rhizosphère au sein de l'écosystème terrestre en élaborant sur les raisons pour lesquelles nous croyons que la compréhension du devenir des métaux traces dans les écosystèmes terrestres passe par l'étude de ce compartiment du sol.

### **1.2.1. Description et caractère intrinsèque de la rhizosphère**

#### *1.2.1.1. Historique et définition*

Le concept de rhizosphère a maintenant plus d'un siècle. C'est un chercheur allemand, Hiltner, qui a introduit ce terme en 1904 lorsqu'il observa que l'activité des bactéries, qui absorbent et immobilisent l'azote disponible, était plus intense dans l'environnement proximal des racines : la rhizosphère. Il constata également que la rhizosphère crée un environnement propice au développement de telles activités et qu'ainsi les organismes de la rhizosphère peuvent partiellement influencer la disponibilité de ces nutriments (Hartmann *et al.*, 2008a).

Bien que Hiltner ait vu juste à propos de l'importance de cette zone du sol, l'intérêt de la recherche sur la rhizosphère ne s'est développé que tout récemment. Les premiers articles sur la chimie de la rhizosphère datent de la fin des années 1960 avec, notamment l'étude pionnière de Lewis et Quirk (1967), dans laquelle ils ont montré, à partir de phosphore radioactif, l'absorption du phosphate par les racines résultant en une zone de diminution de cet élément dans la rhizosphère (Hinsinger *et al.*, 2005). Néanmoins, la majorité de la littérature sur le devenir des métaux traces dans la rhizosphère s'est constituée dans les 10 dernières années. Ainsi peut-on dire que nous sommes encore au commencement de la compréhension du rôle des processus et des propriétés de la rhizosphère et que plusieurs processus restent encore à comprendre (Hinsinger et Courchesne, 2008).

Dès lors, plusieurs définitions se prêtent à la rhizosphère. Certains auteurs la définissent simplement comme l'interface sol-racine (Wenzel *et al.*, 2001). Parfois la racine est incluse dans la définition (Hartmann *et al.*, 2008b). À l'inverse d'autres présentent une définition plus technique qui inclut uniquement le sol en contact avec ou adhérent aux racines (Pierret *et al.* 1999). Également, des auteurs vont présenter la rhizosphère comme la portion du sol où les racines influencent seulement l'activité microbienne (Russell, 1982 ; Marschner 1991) alors que d'autres considèrent la rhizosphère comme étant au centre des interactions du trio plante-sol-microorganisme (Lynch, 1990). Néanmoins, la définition la plus juste pour cette étude serait le volume de sol entourant les racines des plantes vivantes et qui est soumis à l'influence directe de l'activité de ces racines (Hinsinger *et al.* 2005).

#### 1.2.1.2. *Microenvironnement et frontières*

Les frontières internes et externes de la rhizosphère sont vaguement définies. Opérationnellement, la rhizosphère correspond au sol adhérent aux racines après les avoir secouées avec la main (Séguin *et al.*, 2004). Toutefois, la limite entre la rhizosphère et la matrice de sol ne peut être définie aussi simplement car, en se fiant à la définition précédente, il ne peut y avoir une seule frontière (Hinsinger *et al.*, 2005). En effet, cette définition qui inclut le sol affecté par l'activité des racines, suggère que l'étendue spatiale de la rhizosphère est dépendante du processus considéré. À titre d'exemple, il a été établi que la zone de diminution du potassium s'étendait sur quelques millimètres alors que pour le nitrate cette zone s'étendait sur plusieurs centimètres (Hinsinger, 1998). Ainsi, la rhizosphère est un microenvironnement dont l'étendue radiale peut varier de l'échelle micrométrique à quelques centimètres (Hinsinger *et al.*, 2009). Également, la présence de poils racinaires ou d'hyphes mycorhiziennes associées aux racines, peut augmenter considérablement le volume de sol prospecté par les racines (la mycorrhizosphère), ce qui permet d'élargir le volume effectif de la rhizosphère (Courchesne *et al.*, 2008). À cet égard, l'étendue de la rhizosphère est fonction de l'élément chimique étudié, de l'espèce de plante et de l'architecture de son réseau racinaire, mais aussi des propriétés physiques, chimiques et minéralogiques du sol (Hinsinger *et al.*, 2005). L'ensemble de ces facteurs, qui rendent difficilement quantifiables les frontières latérales de la rhizosphère, combiné aux difficultés techniques associées aux manipulations d'un microenvironnement représentent des obstacles considérables à l'étude de la rhizosphère.

### 1.2.1.3. Une dynamique complexe

La rhizosphère est un microenvironnement qui est extrêmement dynamique dans le temps et l'espace (Hinsinger et Courchesne, 2008). En 1904, Hitner insistait déjà sur la dynamique spatiale et temporelle de la transformation de l'azote au niveau de la rhizosphère de légumes (Hartmann *et al.*, 2008a). En effet, l'écologie de la rhizosphère est régie par la distribution spatiale et temporelle des dépôts rhizosphériques, des protons, des gaz, en combinaison avec l'architecture physique de la matrice du sol et le rôle des racines en tant que puits pour l'eau et les nutriments (Hinsinger *et al.*, 2009). Cet amalgame de combinaisons a pour conséquence que chaque point dans le système racinaire d'une plante est susceptible d'avoir une rhizosphère chimiquement, physiquement et biologiquement unique, présentant alors un nombre presque infini d'écotypes de rhizosphère (Jones et Hinsinger, 2008). Ainsi, les récentes avancées technologiques ont montré qu'à l'instar de plusieurs communautés écologiques, la rhizosphère apparaît comme un écosystème incroyablement complexe (Watt *et al.*, 2006; Hinsinger *et al.*, 2005 et 2008; Pierret *et al.*, 2007).

Cette complexité vient du fait que les plantes ont besoin d'acquérir du sol une large gamme de ressources, et qu'elles doivent résister à beaucoup de stress biotiques et abiotiques (manque de nutriments et d'eau, attaque de pathogènes). Pour survivre, la plante interagit alors avec plusieurs membres de la communauté microbienne du sol, lesquels interagissent également entre eux de diverses façons suivant une cascade trophique (Jones et Hinsinger, 2008). De plus, dans la rhizosphère il est difficile de séparer l'effet de l'activité microbienne de l'effet de l'activité racinaire sur la chimie des métaux. À titre d'exemple, les exsudats libérés par les racines permettent à une variété de populations de bactéries, champignons, protozoaires et nématodes de coloniser la rhizosphère, créant dès lors une série d'interactions plantes-microorganismes résultant en d'intenses processus biologiques qui, en retour, affectent les réactions physico-chimiques dans la rhizosphère (Huang, 2008). L'environnement entier de la rhizosphère est donc gouverné par des boucles de rétroaction entre le sol, la plante et les microorganismes associés aux racines. Ainsi, de telles interactions combinées à une grande hétérogénéité spatiale et temporelle témoignent de la complexité de la rhizosphère, et constituent donc un défi majeur pour l'étude de la rhizosphère.

## 1.2.2. Différenciation entre la rhizosphère et la matrice du sol

### 1.2.2.1. Les propriétés

Les racines des plantes sont capables de modifier chimiquement, physiquement et biologiquement le sol dans leur proximité, la rhizosphère, créant alors un microenvironnement unique qui se distingue de la matrice de sol. Les changements qui s'observent dans la rhizosphère sont, notamment, une plus grande quantité de matière organique et de carbone organique, une augmentation de la population et de la diversité microbienne, une transformation du pH (acidification en milieu alcalin et acidification ou alcalinisation en milieu acide), des conditions oxydoréductrices différentes de la matrice de sol, l'accélération de l'altération minérale et de la formation de nouvelles phases solides ainsi que l'augmentation de la densité du sol (Marschner et Römheld, 1996; Gobran *et al.*, 1999; Lombi *et al.*, 2001; Hinsinger *et al.*, 2003; Huang, 2008). Quant aux concentrations en éléments traces et majeurs, la phase solide de la rhizosphère montre un enrichissement de ces éléments (Martin *et al.*, 2004; Séguin *et al.*, 2005). Toutefois, la phase dissoute présente des tendances plus nuancées, notamment, les études en laboratoire montrent une diminution en Cd, Cu, K, et Zn dans la rhizosphère, alors que dans les études de terrain, généralement, les concentrations de l'ensemble des éléments augmentent dans la solution de la rhizosphère (Hinsinger, 1998, 2001; Séguin *et al.*, 2004; Legrand *et al.*, 2005; Turpault *et al.*, 2005). Le tableau 1.1 résume la tendance des propriétés observées dans la rhizosphère comparativement à la matrice du sol.

Tableau 1.1 : Synthèse des différences observées au niveau des propriétés entre la rhizosphère et la matrice du sol (Cloutier-Hurteau, 2008).

	Propriétés de la rhizosphère	Augmentation <sup>a</sup>	Diminution <sup>a</sup>
Propriétés Physiques	Densité	X	
	Porosité		X
	Agrégation	X	
	Viscosité	X	
	Tension de surface		X
Propriétés biologiques	Biomasse microbienne	X	
	Activité microbienne	X	
	Diversité microbienne	X	
Propriétés Chimiques	pH	X	X
	Condition réductrice	X	X
	Matière organique (solide et liquide)	X	
	Macroéléments	X	X
	Métaux traces	X	X

a : Signale la tendance observée dans la rhizosphère comparativement à la matrice du sol

### 1.2.2.2. Les processus

Un large éventail de processus biochimiques, chimiques et physiques font de la rhizosphère un environnement unique. Les changements dans les propriétés de la rhizosphère résultent soit de processus racinaires et/ou indirectement de l'activité microbienne qui est stimulée par la libération de dépôts rhizosphériques provenant des racines (Hinsinger *et al.*, 2005). La figure 1.5 illustre la synthèse des processus élaborée par Hinsinger *et al.* (2005). En résumé, les principaux processus racinaires dans la rhizosphère qui permettent d'expliquer les différences chimiques et microbiennes observées sont l'absorption de nutriments, la respiration (libération de CO<sub>2</sub> dans le sol), et la libération par les racines de substances organiques (p. ex. acides organiques, polysaccharides, protéines), d'ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> et d'enzymes, ces dernières résultant également des processus microbiens (Hinsinger, 1998, Hinsinger *et al.*, 2005). Les activités racinaires qui affectent directement les propriétés physiques du sol sont la croissance des racines qui modifie la densité, la porosité et la résistance du sol, l'absorption d'eau qui agit sur le transfert radial de l'eau dans la plante et sur l'activité microbienne, puis la production de mucilage par les racines qui augmente la viscosité de la solution de sol et diminue la tension à la surface des particules de sol (Young, 1998; Hinsinger, *et al.*, 2005). Les processus physiques impliqués dans le transport des métaux dissous dans la solution de sol de la matrice de sol vers l'interface sol-racine ne sont pas négligeables dans la dynamique de la rhizosphère; les principaux sont le débit massique (*mass-flow*) et la diffusion (Barber, 1995). La production d'exopolysaccharides par les microorganismes est un exemple de processus microbien qui modifie les propriétés physiques de la rhizosphère puisqu'ils jouent un rôle clé dans l'agrégation du sol autour des racines (Amellal *et al.*, 1998).

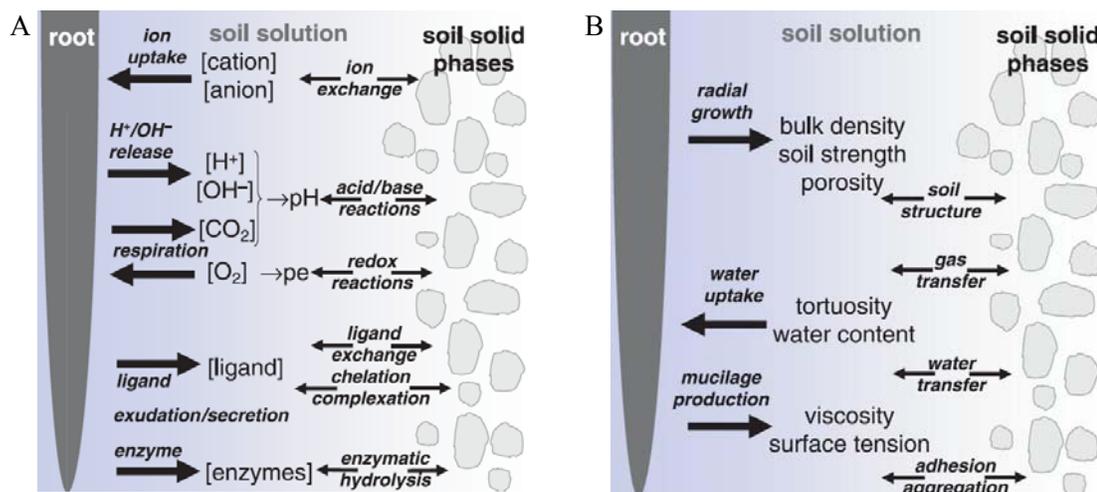


Figure 1.5 : Représentation schématique des fonctions racinaires qui induisent des changements dans les propriétés biochimiques, chimiques (A), et physiques (B) de la rhizosphère (Hinsinger *et al.*, 2005).

### 1.2.2.3. L'effet de la rhizosphère sur les métaux traces

Précédemment il a été vu qu'une gamme de processus physico-chimiques gouvernent la transformation des métaux traces dans les sols. L'impact de ces processus est spécialement important dans la rhizosphère (Huang, 2008). En effet, les propriétés affectées par l'activité racinaire contrôlent également la mobilité des métaux traces, et par conséquent, leur comportement biogéochimique dans la rhizosphère est largement différent de celui dans la matrice de sol (Lombi *et al.*, 2001). À titre d'exemple, la rhizosphère, qui est un environnement plus corrosif pour les minéraux que la matrice du sol, favorise la dissolution de particules solides en raison de son acidification, augmentant ainsi la mobilisation des métaux et leur absorption par les plantes (Hinsinger & Courchesne, 2008). Dans ce sens, plusieurs études ont également montré que la concentration et la spéciation des métaux dans la rhizosphère sont significativement différentes de celles observées dans de la matrice de sol. La rhizosphère a généralement une concentration significativement plus élevée en métaux traces (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) en comparaison à la matrice de sol et les formes biodisponibles, telles que les métaux solubles dans H<sub>2</sub>O et les métaux extraits au BaCl<sub>2</sub>, sont plus abondantes (Courchesne *et al.* 2001; Séguin *et al.*, 2004; Legrand *et al.* 2005; Courchesne *et al.* 2008). De plus, ces résultats ont pu être validés à partir d'une technologie utilisant un synchrotron, un accélérateur de particules élémentaires à haute énergie, montrant qu'Al, Fe et Mn se sont accumulés dans une microcouche entourant la surface immédiate de la racine alors que les macronutriments comme Ca, K et Mg étaient plus uniformément distribués dans la structure de la racine (Naftel *et al.* 2002).

### 1.2.3. La rhizosphère comme *hot spot* biogéochimique

McClain *et al.*, (2003) définissent les *hot spots* biogéochimiques comme des zones où le taux des réactions est plus élevé que celui de la matrice adjacente du sol. Dans les sols, les *hot spots* sont décrits comme de petites zones d'activité biologique accrue qui ont des propriétés physico-chimiques distinctes et qui se séparent spatialement du reste du compartiment du sol (Bundt *et al.*, 2001). Quelques exemples de ces *hot spots* sont les agrégats de sol, le fumier d'animaux, les zones avec une importante accumulation de matière organique et la rhizosphère (Bundt *et al.*, 2001).

La rhizosphère est largement reconnue comme un des plus fascinants *hot spots* d'activité et de diversité dans les sols (Jones et Hinsinger, 2008). Comme il a été décrit précédemment, la rhizosphère est un environnement extrêmement dynamique caractérisé par une gamme de processus rétroactifs liant les phénomènes dans la biosphère à ceux de la pédosphère (Gobran,*et*

*al.*, 1999). Ce microenvironnement agit donc comme une interface entre ces deux sphères. Une interface se définit comme une surface séparant deux milieux ayant des propriétés physiques ou chimiques distinctes (Office Québécoise de la langue française, 2009). De ce fait, ce type d'interface où deux écosystèmes se rencontrent a été reconnu pour être une zone où les flux et les réactions biogéochimiques sont grandement amplifiés (McClain *et al.*, 2003). Également, en raison de l'abondance des microorganismes et de l'intensité de leurs activités, la rhizosphère est considérée comme l'habitat microbien le plus actif du sol. Dès lors, ce qui différencie la rhizosphère de la matrice de sol, n'est pas seulement lié aux propriétés du sol en soi, mais également, à l'intensité élevée et à la vitesse des réactions biogéochimiques auxquelles elles sont soumises et, aussi, à la nature critique et unique de ces réactions.

L'existence des *hot spots*, telle que la rhizosphère, ainsi que leur importance dans la dynamique des écosystèmes est reconnue (McClain *et al.*, 2003). Il ne fait aucun doute qu'en contrôlant la distribution et le devenir des contaminants tels que les métaux traces, la rhizosphère est une interface critique pour les écosystèmes terrestres. Toutefois, une solide compréhension des mécanismes sous-jacents qui produisent les *hot spots* est encore manquante, malgré le fait qu'elle soit essentielle pour améliorer notre compréhension des cycles biogéochimiques qui supportent la vie et les activités humaines qui les affectent (McClain *et al.*, 2003). Aussi, les évaluations de risques écologiques seraient plus puissantes si elles étaient fondées sur des études menées à l'endroit spécifique du transfert des métaux du sol vers les organismes vivants (Courchesne *et al.*, 2008).

### **1.3. La microlysimétrie pour acquérir la solution de la rhizosphère**

Cette revue de littérature montre que le prélèvement de la solution de sol au niveau de la rhizosphère, puis l'analyse de sa composition chimique seraient une procédure optimale pour estimer la spéciation et la biodisponibilité des métaux traces dans le système sol : plante. Aussi, considérant que la littérature est pauvre en données sur la phase dissoute des métaux traces présents à l'interface sol-racine, acquérir cette solution de sol permettrait de mieux documenter, à l'échelle fine, l'environnement chimique auquel les racines sont exposées. Également, la compréhension de la biogéochimie des métaux traces dans les écosystèmes terrestres serait bonifiée en mettant l'accent sur le développement de protocoles d'échantillonnage à petite échelle et de techniques analytiques adaptées à l'environnement microscopique de la rhizosphère afin d'assurer le suivi *in situ* des processus (Gobran *et al.*, 1999).

### **1.3.1. Les contraintes liées au prélèvement de la solution de sol pour doser les métaux traces dans la rhizosphère**

Le manque de données dans la littérature concernant les métaux traces en solution dans la rhizosphère reflète les nombreuses contraintes et difficultés techniques rencontrées pour acquérir ce type de données. En effet, la rhizosphère étant un microenvironnement, les manipulations y sont difficiles et les risques de contamination y sont beaucoup plus élevés. De plus, dans la rhizosphère seulement des micro-volumes de solution sont disponibles, ce qui limite grandement le nombre et le choix des analyses chimiques. En outre, les concentrations en métaux traces, qui sont normalement très faibles, chevauchent souvent la limite de détection analytique des appareils de mesure. Également, l'effet d'adsorption peut être très important pour les éléments traces qui sont plus vulnérables aux interactions chimiques avec le matériel de l'instrument, biaisant alors la mesure des métaux traces (Grossmann et Udluft, 1991; Wenzel *et al.*, 1997). Ceci montre que les échantillons représentatifs des vraies conditions de la solution de sol ne sont pas facilement obtenus (Stevenson et Cole, 1999) car la composition chimique de la solution de sol est influencée par les techniques de prélèvement utilisées (Tiensing *et al.*, 2001; Di Bonito, 2005). Aucune méthode ne semble donc permettre d'échantillonner une solution de la rhizosphère qui soit non altérée.

Il n'y a aucun doute que l'étude des métaux traces dissous au niveau de la rhizosphère représente un défi méthodologique. Bien que le prélèvement de la solution de sol et l'analyse de sa composition aient leurs limites, il est indispensable de poursuivre dans cette voie. Cependant, l'importance de la méthode employée pour prélever la solution de sol ne doit pas être sous-estimée. Une analyse globale des avantages et des limites des techniques de prélèvement utilisées doit être réalisée pour être capable d'interpréter de manière adéquate la composition chimique de la solution de sol (Tiensing *et al.*, 2001).

### **1.3.2. Les méthodes de prélèvement existantes**

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour acquérir des échantillons de la solution de sol de la rhizosphère : déplacement par l'eau, extraction à l'eau, centrifugation, micro-tube à succion (Hinsinger et Courchesne, 2008). Ces méthodes sont dites *ex situ* puisqu'elles prélèvent une solution provenant d'un échantillon de sol perturbé soit quand la structure naturelle du sol est détruite. Elles sont dites *in situ* lorsque la solution de sol est prélevée au site et que l'environnement du sol reste intact. Les méthodes *in situ* peuvent être utilisées en laboratoire, par

exemple, lors d'expériences de croissance végétale sous conditions contrôlées (Lorenz *et al.*, 1994). Voici un bref aperçu des méthodes les plus courantes dans la littérature.

### 1.3.2.1. Méthodes *ex situ*

Les méthodes de prélèvement de la solution de sol *ex situ* se pratiquent en laboratoire. Ceci signifie que la récolte de l'échantillon de sol a nécessité la destruction du système sol-racine. Ces méthodes sont également dites destructrices car l'échantillon n'existe plus après l'extraction. Une première catégorie comprend les méthodes par déplacements. Ces méthodes consistent à déplacer la solution de sol par un autre liquide, soit un solvant organique ou de l'eau, par une force de pression exercée dans un tube dans lequel est l'échantillon de sol. Ces méthodes ne peuvent s'appliquer à l'étude des métaux traces dans la rhizosphère car elles requièrent beaucoup de volume de sol et parce que le déplacement par un solvant organique altère la composition chimique de la solution de sol (Tiensing *et al.*, 2001; DiBonito, 2005).

La méthode de prélèvement *ex situ* la plus largement répandue est la centrifugation (Adams *et al.*, 1980; DiBonito, 2005). Cette méthode est basée sur le drainage libre, par la force centrifuge, de l'eau des pores du sol à travers un disque poreux qui supporte l'échantillon. C'est une méthode bien établie qui est rapide, simple, qui minimise les risques de contamination et engendre de faibles coûts puisque le matériel requis est présent dans tous les laboratoires (Tyler, 2000; Tiensing *et al.*, 2001; Di Bonito, 2005). Toutefois, il a été montré que la vitesse de centrifugation influence significativement la composition de la solution prélevée, notamment par l'augmentation de la concentration en métaux (Pérez *et al.*, 2002). De plus, Lorenz *et al.* (1994), après avoir comparé les compositions chimiques des solutions de sol prélevées par centrifugation et par déplacement par l'eau, mentionnaient que la centrifugation récoltait la solution provenant de toutes les grandeurs de pores alors que le déplacement prélevait, en raison de la faible tension exercée, surtout la solution des plus gros pores, ce qui est possiblement la solution la plus accessible pour les plantes. Également, il semblerait que les réactions tampons entre les composantes de la solution de sol et les colloïdes du sol durant le processus de centrifugation causeraient des distorsions au niveau des propriétés de la solution. (Lorenz *et al.*, 1994).

En dernier lieu, l'extraction à l'eau est une méthode récente utilisée pour représenter la solution de sol. L'extrait à l'eau n'est pas une méthode de prélèvement en soi, mais correspond plutôt à une extraction douce des composantes chimiques les plus solubles du sol. En agitant de l'eau avec le sol, les ions liés moins solidement aux particules passent en solution. Ils sont

opérationnellement définis comme soluble à l'eau. Cette méthode simule en quelque sorte une solution de sol. Ces éléments solubles à l'eau sont perçus comme facilement disponibles pour les plantes. (Linehan *et al.*, 1985; Seguin *et al.*, 2004). L'extraction à l'eau est un substitut aux solutions de terrain, elle est facile à réaliser, peu coûteuse, demande peu de matériel et montre des résultats comparables à ceux des autres méthodes utilisées. Donc, lorsque la phase liquide ne peut être échantillonnée directement, ce qui est bien souvent le cas dans la rhizosphère, cette méthode offre une alternative qui permet d'approximer la composition chimique de la solution de sol.

### 1.3.2.2. Méthodes *in situ*

Les méthodes *in situ* consistent généralement à échantillonner la solution de sol sur le terrain en évitant la perturbation du sol. Cependant, lors d'expériences de croissance, certaines méthodes *in situ* peuvent s'appliquer en laboratoire. C'est le cas notamment du déplacement par l'eau. La solution de sol est obtenue par lessivage soit en ajoutant une petite quantité d'eau déionisée à la surface du sol de façon répétitive (par exemple 5 ml d'eau ajoutés à tous les 5 minutes jusqu'à l'obtention de 60 ml de solution) (Lorenz *et al.*, 1994). Toutefois, un traceur doit alors être utilisé pour s'assurer que la dilution due à l'écoulement de l'eau non équilibrée est négligeable. Selon Lorenz *et al.*, 1994 la solution obtenue par déplacement reflète mieux les changements qui ont lieu dans la rhizosphère comparativement à la solution obtenue par centrifugation, car cette dernière récolte une solution issue des pores de toutes les grandeurs alors que le déplacement prélève surtout la solution des macro-pores ayant une faible tension. Par conséquent, ces auteurs suggèrent que les futures expériences sur la biodisponibilité devraient échantillonner la solution du sol de la rhizosphère en utilisant une méthode non destructive, et de basse tension, comme le déplacement de l'eau, afin d'obtenir une véritable indication des conditions auxquelles les racines des plantes sont exposées. Néanmoins, le développement de nouveaux outils plus efficaces pour prélever la solution de sol, comme les microlysismètres ou les tubes poreux à tension, font du déplacement par l'eau une méthode contraignante et dépassée.

Les méthodes de terrain pour échantillonner la solution de sol sont groupées sous le terme général de lysimétrie (Di Bonito, 2005). Weihermüller, *et al.*, (2007) distinguent plusieurs types de dispositifs de prélèvement *in situ*: les plaques et les tubes poreux à tension, les lysimètres à gravité (ou zéro-tension), les lysimètres à mèche, les boîtes de résine et les lysimètres à tension. Ces échantillonneurs *in situ* recueillent la solution de sol, soit par gravité et

capillarité ou en appliquant une force de tension à l'aide d'une seringue, d'une pompe ou d'un tube à vide. Ces méthodes ont plusieurs avantages, notamment leur résolution temporelle et spatiale élevée qui permet le suivi du mouvement des solutés, leur facilité d'installation, leur faible coût et le fait que les sources possibles d'erreur soient largement documentées (Weihermüller, *et al.*, 2007). Ces méthodes ont également l'avantage d'être non-destructives, ce qui signifie que le même lieu peut être ré-échantillonné à répétition. Bien que ces systèmes d'échantillonnage soient tous fréquemment utilisés dans le suivi *in situ* de la solution de sol, les tubes poreux à tension sont de loin les instruments les plus populaires pour prélever la solution de sol (Di Bonito, 2005; Weihermüller, *et al.*, 2007). Une des raisons de leur popularité est que ces tubes poreux sont conçus pour imiter les fonctions des racines des plantes en appliquant une tension sur le sol (Di Bonito, 2005). Durant les deux dernières décennies, une large gamme de nouveaux matériaux a été développée et beaucoup de ces dispositifs d'échantillonnage *in situ* ont été modifiés pour satisfaire aux nouvelles approches scientifiques (Weihermüller, L. *et al.*, 2007). À titre d'exemple, des microlysimètres de 1 à 2.5 mm de diamètre ont été créés pour étudier des microenvironnements non accessibles aux lysimètres standards (2 à 4 cm de diamètres). Également, ces dispositifs existent dans une grande variété de matériaux: céramique, oxyde d'aluminium, verre fritté (borosilicate), polyamide ou nylon, acier inoxydable, polytétrafluoréthylène (PTFE ou téflon), polychlorure de vinyle (PVC), polyéthersulphone (PES), polyéthylène (PE) (Weihermüller, L. *et al.*, 2007; Rais *et al.*, 2006; Di Bonito, 2005; Wenzel et Wieshammer, 1995). En somme, parce que beaucoup d'innovations récentes sont disponibles pour l'échantillonnage *in situ* et parce que ces dispositifs offrent un moyen pratique de recueillir la solution du sol en permanence à un endroit donné avec un minimum de perturbation, ces méthodes *in situ* semblent toutes indiquées pour échantillonner la solution de sol de la rhizosphère.

### **1.3.3. La microlysimétrie**

#### *1.3.3.1. Justification du choix de la méthode*

Les microlysimètres font partie des innovations récentes en matière d'échantillonneur à tension. L'utilisation de micro-techniques pour prélever la solution de sol permet d'observer, de façon *in situ* et non-destructive, la chimie de la solution de sol à une résolution spatiale et temporelle élevée (Grossmann et Udluft, 1991). Considérant que le changement de géométrie de la rhizosphère et l'hétérogénéité spatiale et temporelle de ses propriétés constituent les principaux obstacles à l'étude de la rhizosphère (Lorenz *et al.* 1994; Hinsinger *et al.*, 2005), nous avons besoin d'un instrument qui permet de faire un suivi à moyen et long terme en plusieurs

points précis. Les lysimètres de terrain permettent de faire ce type de suivi, cependant, ils sont beaucoup trop volumineux pour l'échelle de la rhizosphère, c'est pourquoi les microlysimètres sont tout indiqués pour étudier l'évolution de la solution de sol au niveau de la rhizosphère. De plus, lorsque ces instruments sont combinés à un rhizotron (dispositif expérimentale permettant l'observation de la croissance des racines) leur potentiel pour étudier la chimie de la rhizosphère augmente considérablement, puisque un grand nombre d'échantillons peuvent être prélevés simultanément. (Dieffenbach *et al.*, 1997; Göttlein *et al.*, 1999, Tiensing *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2004; Dessureault-Rompré *et al.*, 2006). De cette façon, il est possible d'observer le développement du système racinaire et d'échantillonner la solution de sol à des distances définies à partir des racines, ce qui permet d'étudier l'hétérogénéité spatiale et temporelle des processus de la rhizosphère le long des racines avec une résolution spatiale de plus en plus fine (Puschenreiter *et al.*, 2005). Cette méthode flexible semble donc la plus prometteuse pour relever le défi méthodologique de l'étude de la rhizosphère.

Toutefois, pour échantillonner la solution de sol, les microlysimètres font face aux mêmes problèmes que les lysimètres standards mais à une échelle plus petite. La méthode nécessite donc des essais complets en fonction du système d'échantillonnage utilisé et selon le problème étudié (Luster *et al.*, 2009). Pour évaluer une méthode de prélèvement, les caractéristiques importantes sont : (a) le prélèvement d'une solution du sol représentative des vraies conditions du sol; (b) la préparation d'échantillons doit être rapide, reproductible et simple à gérer; (c) la méthode doit être fiable et peu coûteuse; et (d) il devrait y avoir un minimum d'adsorption d'ions sur les surfaces du matériel de l'équipement (Tiensing *et al.*, 2001). La microlysimétrie répond en partie à ces critères. En effet, elle: (a) prélève une solution représentative car c'est une méthode *in situ* qui ne perturbe pas la structure du sol, et, de plus, la provenance de la solution prélevée peut être contrôlée par la force de tension exercée, (b) nécessite un minimum de manipulation parce que la faible porosité de l'instrument élimine l'étape de filtration des solutions requise avant les analyses chimiques et (c) elle peut fonctionner durant au moins une saison de croissance parce que le volume mort interne est très petit (Meijboom et Van Noordwijk, 1991). Knight *et al.*, (1998) ont par ailleurs affirmé que les microlysimètres en polyéthersulphone n'avaient pas de capacité d'échange cationique (CEC) et donc pas de propriétés d'échange ionique avec les composantes de la solution. Toutefois, très peu d'études ont validé cette affirmation pour les métaux traces (Rais *et al.*, 2006; Shen et Hoffland, 2007). Également, une méthode de prélèvement idéale devrait permettre d'acquérir un volume suffisant

de solution de sol pour pouvoir réaliser les analyses chimiques et biologiques désirées (Tiensing *et al.*, 2001).

### 1.3.3.2. Description des microlysismètres de marque Rhizon©

Les microlysismètres sont disponibles en plusieurs matériaux : polyéthersulphone (Cabrera, 1998), céramique capillaire (Gottlein *et al.*, 1996), membrane de nylon avec tube de polyacrylique (Puschenreiter, 2005) et fibres creuses de polyvinyle d'alcool (Yanai *et al.*, 1993), de polysulphone (Jones and Edwards, 1993) ou de polyacrylonitrile (Menzies and Guppy, 2000). Seuls les microlysismètres faits de céramique et de polyéthersulphone sont commercialisés. Les microlysismètres faits de plastique ont reçu beaucoup d'attention car leur CEC est très faible comparativement à ceux constitués de céramique (Rais *et al.*, 2006). De plus, les plastiques sont de meilleurs matériaux car la céramique, sous des conditions acides, est un matériel chimiquement instable qui libère du Pb (Wenzel et Wieshammer, 1995; Rais *et al.*, 2006). De ce fait, les microlysismètres en polyéthersulphone de marque Rhizon© (figure 1.6) ont été récemment développés pour offrir une alternative aux microlysismètres en céramique (Eijkelkamp, 2003). Ainsi, ces microlysismètres ont été choisis pour le présent projet de recherche.

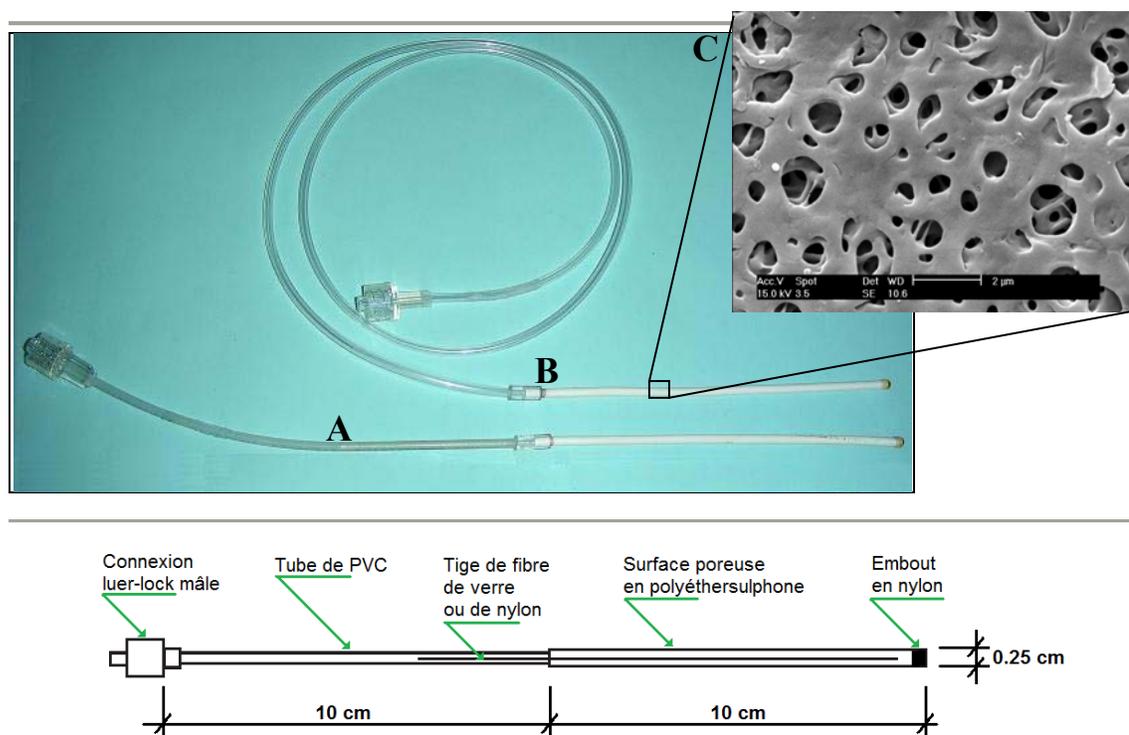


Figure 1.6 : Photographie et schéma (adapté Eijkelkamp, 2003) des microlysismètres en polyéthersulphone (PES) de marque Rhizon©, il existe deux modèles : avec tige en fibre de verre (A) ou tige de nylon (B) pour soutenir le matériel poreux (C) (Di bonito, 2005).

Les caractéristiques physiques et les dimensions des Rhizon© sont décrites au tableau 1.2. Les avantages de ces microlysismètres par rapport à ceux qui sont composés de céramique sont leur petite taille (diamètre 2.5mm), leur faible volume mort (0.5ml), leur prix compétitif et l'absence d'échange ionique avec les cations et les phosphates (Eijkelkamp, 2003; Grossmann et Udluft 1991). Toutefois, bien que ces microlysismètres soient de plus en plus utilisés pour mesurer des solutés à de faibles concentrations durant les expériences de terrain (Meers *et al.*, 2006a), très peu d'études ont montré s'ils étaient efficaces pour l'étude des métaux traces (Rais *et al.*, 2006; Shen et Hoffland, 2007). Néanmoins, la grosseur minimale des pores (diamètre des pores moyen : 0,1  $\mu\text{m}$ ) assure une solution exempte de contamination microbienne et colloïdale (Knight *et al.*, 1998). Di Bonito, (2005) a photographié la porosité et la distribution des pores d'un Rhizon© neuf à l'aide de la microscopie électronique à balayage, montrant ainsi que la porosité du matériel est inégale et que la grosseur maximale des pores se situe autour de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure 1.6 (C)). De plus, la composition chimique du matériel poreux a été validée à partir de l'analyse du spectre d'éléments chimiques. La composition chimique du matériel est dominée par C, O et S puisque la partie poreuse du microlysismètre est constituée de polyéthersulphone, un matériel plastique (Di Bonito, 2005). Par ailleurs, les Rhizon© fonctionnent seulement dans des conditions où le sol n'est pas trop sec, soit avec une force de tension inférieure à 20 – 50 kPa (Eijkelkamp, 2003). Selon Di Bonito (2005), le potentiel matriciel du sol doit être plus grand que 10 kPa pour que les microlysismètres fonctionnent, ce qui signifie que les conditions d'humidité du sol doivent être au-dessus de la capacité au champ. Pour ce qui est du rendement, le manufacturier mentionne qu'avec un tube sous vide de 10 ml environ 7 ml de solution est prélevé du sol au cours d'une période de 1 à 16 heures, selon les propriétés du sol.

Tableau 1.2 : Caractéristiques techniques des microlysismètres de marque Rhizon© (Eijkelkamp, 2003).

Point de bulle	> 200 kPa.
Rendement en eau	100 kPa de pression différentielle > 1 ml/min
Grosseur des pores	0,1 $\mu\text{m}$
Diamètre du tube poreux	2.5 mm externe 1.5 mm interne
Diamètre du tube de PVC	2.7 mm externe et 1.0 mm interne
Surface poreuse	7.90 $\text{cm}^2$
Volume interne	0,15 $\text{cm}^3$
Volume mort	0.5 ml
pH acceptable	3 à 12, dépend des propriétés corrosives de la solution de sol
Espérance de vie	6 mois

### 1.3.3.3. Facteurs influençant la microlysimétrie

Comme pour les méthodes de prélèvement à tension à macro-échelle, la composition chimique de la solution de sol prélevée par microlysimétrie peut dépendre d'une variété de facteurs techniques dont il faut tenir compte. Les principaux facteurs influençant l'échantillonnage sont le niveau de réactivité des matériaux du système de prélèvement avec la substance échantillonnée, la proximité du contact de l'instrument avec la matrice du sol, la texture et le contenu en eau du sol, et l'impact du prélèvement sur le régime hydrique du sol (Di Bonito, 2005; Weihermüller, L. *et al.*, 2007; Luster *et al.*, 2009).

#### a) L'effet des matériaux sur les métaux.

Les réactions qui peuvent se produire entre les composantes de la solution échantillonnée et le matériel de l'instrument sont l'adsorption, la précipitation ou la libération de substances chimiques (Di Bonito, 2005; Shen et Hoffland, 2007). Les biais potentiels associés aux métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) sont plus souvent liés à l'adsorption. Différents matériaux ont été testés pour minimiser l'adsorption des métaux traces et il en a résulté que les meilleurs sont le polyamide (p. ex. nylon), le polyéthylène (PE) et le polytétrafluoroéthylène (p. ex. teflon) (Weihermüller *et al.*, 2007). Rais *et al.*, (2006) après avoir testé divers matériaux sous diverses conditions de pH et de carbone organique dissous (COD), trouvent que le Zn et le Cd sont généralement moins fortement adsorbés que Pb et Cu, ce qui concorde avec Wenzel and Wieshammer (1995). Pour ce qui est des microlysimètres en polyéthersulphone (PES) de marque Rhizon®, Rais *et al.*, (2006) ont montré qu'ils performaient de façon satisfaisante pour le Zn, Cd et Pb, mais que, à l'opposé, le Cu était fortement adsorbé peu importe les conditions. Toutefois, ces derniers résultats proviennent de tests en solution, alors le comportement réactif des microlysimètres pourrait être variable dans les sols. Selon, Grossmann et Udluft, (1991) après plusieurs prélèvements dans les sols, les concentrations de métaux traces prélevées avec les échantillonneurs à tension devraient se rapprocher des concentrations réelles de la solution de sol en raison de l'équilibre qui s'établit entre la surface d'échange cationique de l'instrument et la solution.

Les tests de Rais *et al.*, (2006) ont également montré l'importance de l'effet du COD sur l'adsorption des métaux traces. En effet, le COD peut réduire la rétention des métaux en formant des complexes solubles avec eux. Par contre, le COD peut avoir l'effet contraire et augmenter la CEC suite à sa propre adsorption ce qui hausse la rétention en phase solide des métaux. Un système d'échantillonnage ne devrait donc pas adsorber ou libérer de COD en grande quantité

(Weihermüller *et al.*, 2007). Cependant, il a été montré que la surface poreuse des microlysismètres Rhizon© se recouvrait, malgré le nettoyage à l'acide, d'un film organique suite au premier échantillonnage dans les sols, posant de nouveau le problème de l'adsorption sur ces nouvelles surfaces (Di Bonito, 2005). Par ailleurs, la force ionique de la solution semble avoir un effet sur l'adsorption des métaux. Andersen *et al.*, (2002) montrent que la force ionique faible d'une solution augmente l'adsorption de Cd, Ni, Zn et spécialement celle de Cu après un instrument à tension fait de PTFE. De plus, Meers *et al.*, (2006) ont observé que l'absence, ou de faibles concentrations, de cations compétitifs (Ca, Mg, Na, K, Fe Mn, Al) augmentait la rétention de métaux traces par les Rhizon©, particulièrement Cu et Pb, Quand à l'effet du pH, il semblerait très significatif pour l'adsorption des métaux sur le PTFE en la diminuant à pH acide. Inversement, l'effet du pH sur l'adsorption des métaux par les microlysismètres Rhizon© ne semble pas déterminant (Rais *et al.*, 2006).

*b) L'effet du prélèvement sur l'eau dans le sol*

Le prélèvement de l'eau par le microlysismètre modifie les conditions hydriques du sol. La difficulté est d'avoir un impact minimal sur les conditions du milieu tout en obtenant une solution de sol représentative et ce, tout en prélevant un volume de solution suffisant. Toutefois, on ne peut mesurer directement l'influence des microlysismètres sur le régime de l'eau du sol en milieu naturel. De plus, certains auteurs affirment que les échantillonneurs à tension ont un biais inhérent en prélevant préférentiellement la solution des macropores au détriment de celles contenue dans les micropores du sol (Weihermüller *et al.*, 2007). Di Bonito, (2005) a évalué la provenance de l'eau en utilisant  $^{18}\text{O}$  comme traceur, et il a trouvé que l'échantillonnage avec un microlysismètre à tension n'était pas représentatif car il prélevait une solution de sol ne faisant pas partie de l'eau capillaire mais plutôt de l'eau gravitationnelle.

Le niveau optimal de tension à appliquer au microlysismètre et le mode d'opération optimal est encore sujet à débat (Weihermüller *et al.*, 2007). En général, la tension appliquée aux échantillonneurs à tension dépend du type de sol, du volume d'eau requis pour les analyses, du contenu du sol en eau, et de la durée de l'extraction sous tension. (Weihermüller *et al.*, 2007). La fenêtre d'opération des microlysismètres est donc limitée, car les Rhizon© fonctionnent seulement quand le sol n'est pas trop sec, soit lorsque le potentiel matriciel est plus grand que 10 kPa. Il faut également considérer que le prélèvement d'un trop grand volume peut causer une perturbation significative dans le sol (Grossmann et Udluft, 1991). De plus, il faut minimiser le temps de prélèvement afin d'avoir une mesure ponctuelle dans le temps et de respecter la vitesse

à laquelle l'eau diffuse vers les pores vidés. Shen et Hoffland (2007) suggèrent à cet égard un temps d'extraction de moins de deux heures pour la mesure du Zn et citrate. Pour évaluer l'impact du prélèvement sur les conditions hydriques du sol, la zone d'influence autour du microlysimètre peut être calculée. Contrairement aux échantillonneurs à tension conventionnels où la solution de sol est acquise d'un seul point à l'extrémité, la surface de drainage des Rhizon© est distribuée uniformément le long de l'entière section du filtre. Ainsi, une estimation de la surface d'influence est donnée en calculant le rayon du cylindre d'influence qui représente le volume de sédiment duquel l'eau est prélevée. Pour ce faire, Seeberg-Elverfeldt *et al.*, (2005) ont développé la formule suivante :

$$r = \sqrt{\frac{V_{sample}}{\Phi \cdot \pi \cdot l}}$$

$r$  = rayon du cylindre d'influence autour du microlysimètre (cm)

$V_{sample}$  = volume échantillonné (ml)

$l$  = longueur du cylindre poreux (cm)

$\Phi$  = porosité

Ces auteurs ont validé le calcul du rayon d'influence avec un traceur fluorescent. Le traceur apparaissait lorsque le volume prélevé était de plus de 4 ml dans les sédiments sableux et à grains fins. Dans le même ordre d'idée, Di Bonito (2005) a associé ce rayon d'influence avec le type de sol et la pression exercée sur celui-ci. Ces résultats sont affichés à la figure 1.7 où chaque type de sol ( $\alpha$ -value) est représenté par une courbe. Le diamètre des Rhizon© et les conditions optimales d'échantillonnage ont été assumés pour le calcul, et les valeurs de  $\alpha$  correspondent aux valeurs observées dans la littérature. Comme il était anticipé, le rayon d'influence est plus grand pour les sols à texture fine (argileux) et plus petit pour les sols à texture grossière. Les deux lignes verticales, représentent la capacité au champ (FC) et la tension exercée par une seringue, délimitant ainsi les conditions qui s'appliquent dans ce type d'échantillonnage.

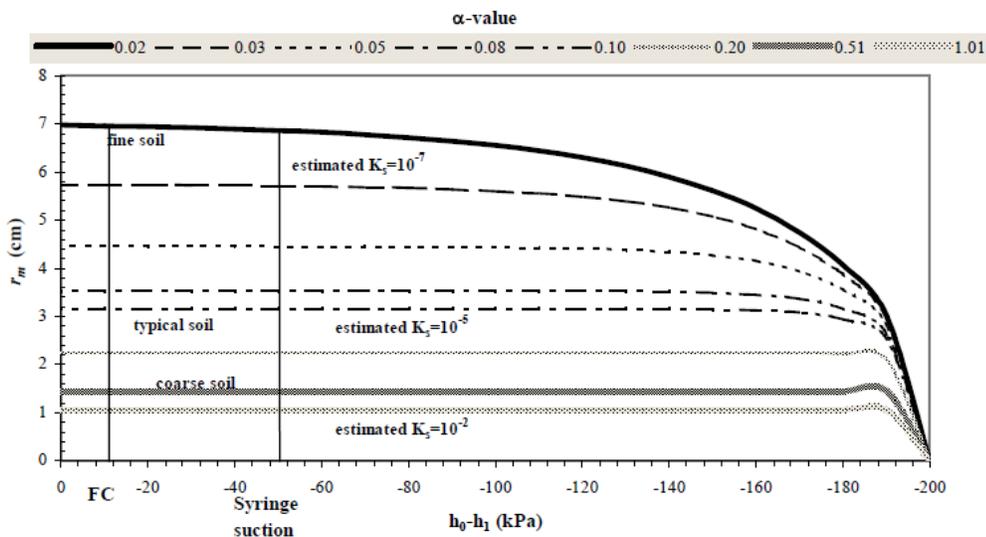


Figure 1.7 : Rayon d'influence des microlysismètres en fonction de la pression exercée et du type de sol (Di Bonito, 2005).

#### 1.3.3.4. Expériences préliminaires

Plusieurs auteurs (Nolan *et al.*, 2005; Meers *et al.*, 2006a) considèrent que les microlysismètres en polyéthersulphone Rhizon© sont appropriés pour étudier les métaux traces. Or, ils s'appuient sur l'étude de Knight *et al.*, (1998) qui affirment seulement que ces microlysismètres n'ont pas de CEC. En fait, très peu d'études ont réellement validé l'utilisation des microlysismètres en polyéthersulphone avec les métaux traces. Rais *et al.*, (2006) ont constaté l'adsorption de Cu à partir de solutions. Seulement Shen et Hoffland (2007) ont testé les microlysismètres dans les sols. Ils ont trouvé que les microlysismètres en polyéthersulphone n'affectaient pas les concentrations en Zn dans les solutions prélevées. Par contre, ils mentionnent que leur utilisation avec d'autres métaux traces nécessite une validation plus large.

Dans le but de valider le comportement des microlysismètres sur les métaux traces, nous avons mené des expériences préliminaires. Elles consistaient à comparer la concentration en métaux (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) d'une solution initiale avec celle de la solution prélevée par microlysismétrie. Les solutions tests provenaient de cinq compartiments biogéochimiques forestiers, soit les horizons organiques, les horizons minéraux, le pluviollessivat, les précipitations et le ruisseau. Pour chaque solution naturelle, il y avait cinq niveaux de concentrations en métaux. Si les concentrations des solutions initiales et des solutions prélevées avec les microlysismètres sont semblables cela signifie que les microlysismètres ne biaisent pas la

composition de la solution prélevée. Il en a été tout autrement des résultats obtenus (figure 1.8). En effet, les concentrations en métaux dans les solutions prélevées par les microlysismètres étaient beaucoup plus faibles, ce qui laisse supposer que les métaux ont été adsorbés par le matériel poreux des microlysismètres. Les métaux les plus adsorbés sont, dans l'ordre,  $\text{Cu} > \text{Pb} \gg \text{Ni} = \text{Zn} = \text{Cd}$  (Langlois, 2007). Ces résultats sont semblables à ceux obtenus avec divers matériaux de fabrication de lysimètres et microlysismètres (Wenzel and Whieshammer, 1995; Meers *et al.* 2006; Rais *et al.* 2006). Également, il a été observé que l'adsorption des métaux diminuait en présence de COD et que le pH n'avait aucun effet significatif sur les taux d'adsorption de métaux traces par les microlysismètres (Langlois, 2007). En somme, il est indispensable de poursuivre l'évaluation des microlysismètres avant de les utiliser dans des études sur la biodisponibilité des métaux traces.

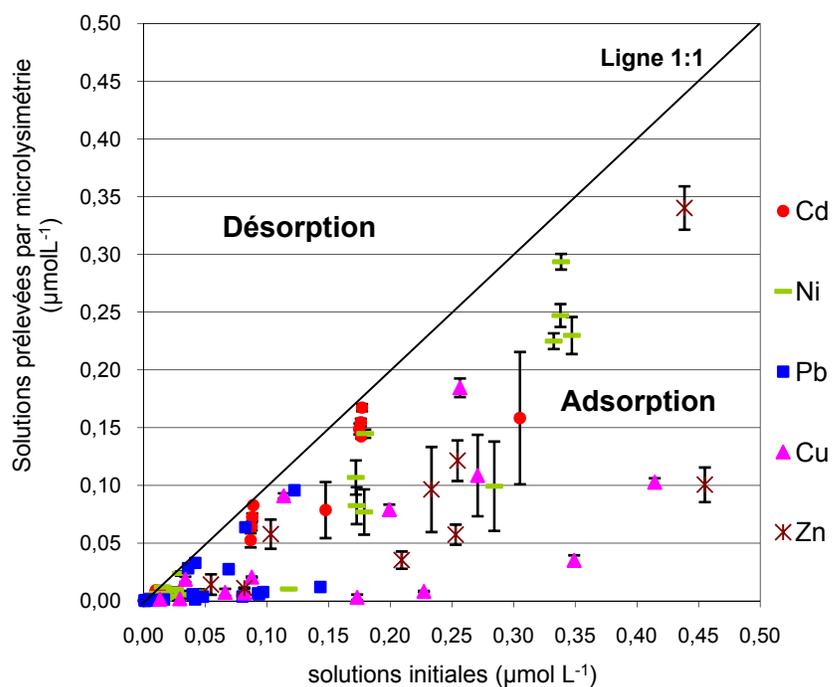


Figure 1.8 : Concentrations en métaux traces (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) dans les solutions naturelles versus les concentrations après le prélèvement par microlysismétrie (adapté de Langlois, 2007).

## CHAPITRE 2. OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE

### 2.1. Objectifs

Il a été montré que la chimie de la solution de sol est un outil de diagnostique plus puissant que le contenu élémentaire total du sol pour l'interprétation de plusieurs processus reliés au devenir des métaux traces dans l'environnement. Il existe toutefois, très peu de données dans la littérature sur les métaux traces en phase dissoute, comparativement aux métaux traces en phase solide, dans la rhizosphère. Cette lacune est principalement due aux nombreuses difficultés techniques associées à l'échantillonnage de cet environnement microscopique. En effet, la dimension microscopique de la rhizosphère permet difficilement de fournir un volume de solution suffisant pour les analyses. De plus, aucune méthode ne peut à ce jour prélever la solution de la rhizosphère sans en altérer, au moins en partie, la composition chimique (Wenzel et Wieshammer, 1995; Hinsinger et Courchesne, 2008).

Néanmoins, la microlysométrie semble une des méthodes les plus appropriées pour aborder les difficultés d'échantillonnage propres à l'échelle microscopique de la rhizosphère. En effet, cette micro-technique permet une observation non-destructive et *in situ* de la chimie de la solution de sol à une résolution spatiale correspondant à l'échelle de la rhizosphère (Dusserault-Rompré *et al.*, 2006). De plus, selon Knight *et al.*, (1998), les microlysomètres en polyéthylène (Rhizon® 2,5 mm de diamètre et 10 cm de long) seraient fiables pour les recherches sur les métaux traces car ils n'auraient pas de CEC et la taille minimale de leurs pores (0,2 µm) assurerait une solution exempte de contamination microbienne et colloïdale. En raison de ces avantages, l'usage des microlysomètres s'est répandu depuis une dizaine d'années dans les études sur la biodisponibilité des métaux traces (Farley *et al.*, 1999; Tiensing *et al.*, 2001; Luo *et al.*, 2003; Tye *et al.*, 2003; Seeberg-Elverfeldt *et al.*, 2005; Cattani *et al.*, 2006; Dusserault-Rompré *et al.*, 2006). Or, très peu d'études ont mesuré l'impact de cet instrument sur les concentrations en métaux traces et ce, malgré que le risque de biais lié à l'adsorption ou à la mise en solution des métaux par le matériel de l'instrument soit maintenant connu (Rais *et al.* 2006; Shen et Hoffland, 2007). De plus, des résultats préliminaires montrent que certains métaux sont considérablement adsorbés lorsqu'on utilise cet instrument (Langlois, 2007). Il est donc impératif d'étudier avec rigueur la fiabilité de ces microlysomètres avant de les utiliser afin d'entreprendre des recherches sur la biodisponibilité des métaux traces.

Ainsi, l'objectif principal de cette étude est d'évaluer la performance des microlysismètres lors du prélèvement de la solution de sol de la rhizosphère. Plus spécifiquement, nous évaluerons : 1) les conditions pédologiques optimales d'opération au plan de la texture, du contenu en eau et du contenu en C organique total des sols, 2) le temps nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations en métaux traces dissous par microlysismétrie et 3) la capacité des microlysismètres à préserver la composition chimique de la solution de sol, et ce, de façon reproductible.

## **2.2. Approche développée**

Pour atteindre ces objectifs, les microlysismètres seront soumis à une série d'expériences en présence de solutions et de sols. Dans le premier objectif qui concerne les conditions d'opération, nous comparons les volumes de solution prélevés par les microlysismètres sous différentes conditions de texture, d'humidité du sol et de contenu en matière organique. Pour effectuer cette comparaison, des essais seront fait sur cinq sols de texture et de contenu en matière organique différents, et auxquels différentes quantités initiales d'eau seront ajoutées. Pour le deuxième objectif, les expériences consistent à observer la variabilité de la chimie de la solution lors d'une série de prélèvements consécutifs, en solution et dans les sols, afin d'établir la durée nécessaire pour atteindre des concentrations stables dans les solutions prélevées. Cette durée correspond au temps que prennent les microlysismètres pour s'équilibrer avec leur environnement chimique immédiat. Puis, pour répondre au troisième objectif, les concentrations en éléments des solutions initiales (essais en solution) ou des solutions de références (essais dans les sols) seront comparées aux concentrations obtenues par microlysismétrie. Les essais en solution consistent à évaluer le comportement des microlysismètres dans un système simplifié, c'est-à-dire un système sans sol où les microlysismètres sont uniquement en contact avec une solution. De cette façon, la composition chimique exacte de la solution initiale est connue, ce qui permet alors de quantifier avec précision les différences de concentrations dans la solution prélevée avec les microlysismètres. Par contre, dans les essais en sols, il est beaucoup plus difficile de déterminer la concentration élémentaire réelle de la solution de sol étant donnée la complexité des interactions bio-physico-chimiques dans cet environnement. Pour palier ce problème, plusieurs méthodes de prélèvement de la solution de sol fourniront des valeurs de référence afin d'estimer la composition chimique « vraie » de la solution dans les sols

Les métaux traces sélectionnés pour cette étude sont le Cd, Cu, Ni, Pb et Zn. Ces métaux sont de loin les plus documentés dans la littérature en raison de leur potentiel toxique dans les

sols (McLaughlin, 2002). Ils ont donc été choisis pour leur niveau de toxicité élevé et pour leur récurrence comme contaminants dans les sols, notamment à proximité des grands centres urbains, des zones d'exploitation minière et des grands axes routiers. (Di Bonito, 2005, Manna 2003). Pour compléter l'évaluation des microlysismètres, les ions majeurs, le pH et la conductivité électrique (CE) seront également, mesurés. Ces éléments permettront d'expliquer le comportement des métaux traces dans les solutions prélevées par microlysismétrie.

### 2.3. Le système de prélèvement de la solution de sol

Le prélèvement de la solution de sol par microlysismétrie nécessite une force de tension. Dans les études antérieures, des seringues ou des tubes sous vide pour prélèvement sanguin (Vacuette®) ont été utilisés afin de produire cette succion. Or, la tension exercée par ces instruments est irrégulière (Vacuette® et seringue) et momentanément trop forte (seringue) de sorte que ce type de système se compare difficilement à l'action naturelle d'une racine. De plus, la capacité maximale de ces collecteurs, qui est d'environ 10 ml, limite le volume de solution disponible pour les analyses chimiques subséquentes. Pour cette étude, nous utilisons donc une pompe péristaltique multi-canaux comme moteur du système de prélèvement (figure 2.1 et figure 2.2). De cette façon, la tension à laquelle est soumise la solution de sol est constante et donc plus susceptible de simuler l'action des racines. Ce système ne limite par ailleurs pas le volume de solution qui peut être recueilli. Comme très peu d'études ont employé les microlysismètres avec une pompe péristaltique nous avons peu d'information quant au débit à employer. Selon le fabricant, le rendement des microlysismètres dans l'eau est d'au moins  $1 \text{ ml min}^{-1}$  avec une pression différentielle de 100 kPa. En revanche, Rais *et al.* (2006) ont utilisé un débit de  $0,042 \text{ ml min}^{-1}$  pour tester les microlysismètres en solution. Nous avons donc opté pour un débit se situant à mi-chemin entre ces deux exemples. Ainsi, les solutions sont prélevées à un débit constant de  $0,2 \text{ ml min}^{-1}$  pour tous les essais de notre étude.

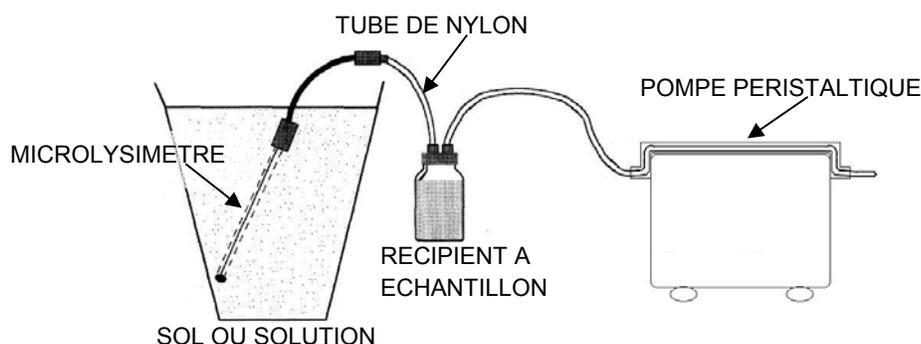


Figure 2.1 : Représentation schématisée du système de prélèvement de solutions par microlysismétrie (adapté de Knight *et al.* 1998).

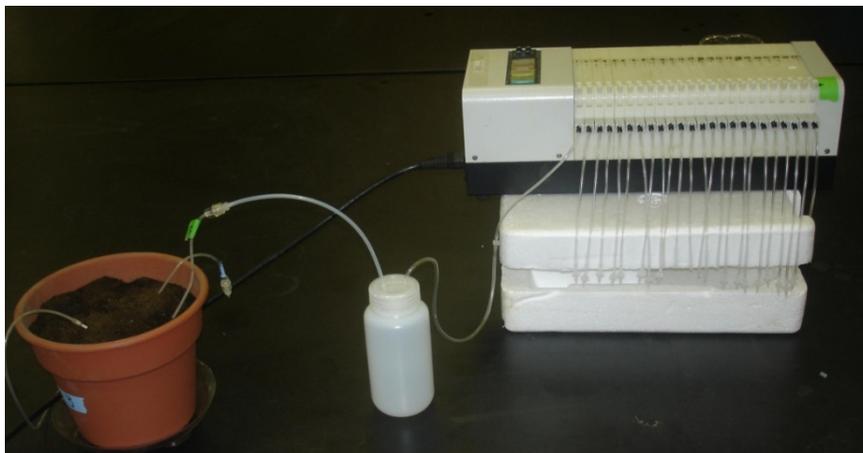


Figure 2.2 : Photographie du système de prélèvement de solutions par microlysométrie.

Le système de prélèvement est montré aux figures 2.1 et 2.2. La pompe péristaltique (ISMATEC SA, IPN-24) possède 24 canaux auxquels sont associés 24 tubes de PVC de 0,76 mm de diamètre interne. Pour éviter les risques de contamination, les tubes de la pompe ne sont pas en contact avec la solution échantillonnée; ils servent uniquement à faire le vide dans le récipient à échantillon. Seuls les tubes de nylon reliant les microlysomètres au récipient à échantillon sont en contact avec la solution, puisqu'il a été montré que le nylon a un effet négligeable sur les concentrations de métaux traces dissous (Wenzel et Wieshammer, 1995; Wenzel et al. 1997; Rais *et al.*, 2006). Néanmoins, pour s'assurer que l'effet mesuré est bien celui du microlysomètre, l'effet de chaque composante du système (tube de nylon, connexion *luer-lock* femelle, microlysomètre, seringue (utilisée pour ce test seulement)) a été mesuré individuellement. La comparaison entre les concentrations en métaux des solutions initiales (solutions naturelles ayant différents niveaux de concentrations en métaux) et les concentrations en métaux des solutions recueillies par chacune des composantes montre que les tubes en nylon ainsi que la seringue et les connecteurs n'interagissent pas avec les métaux alors que les microlysomètres semblent retenir des métaux (figure 2.3).

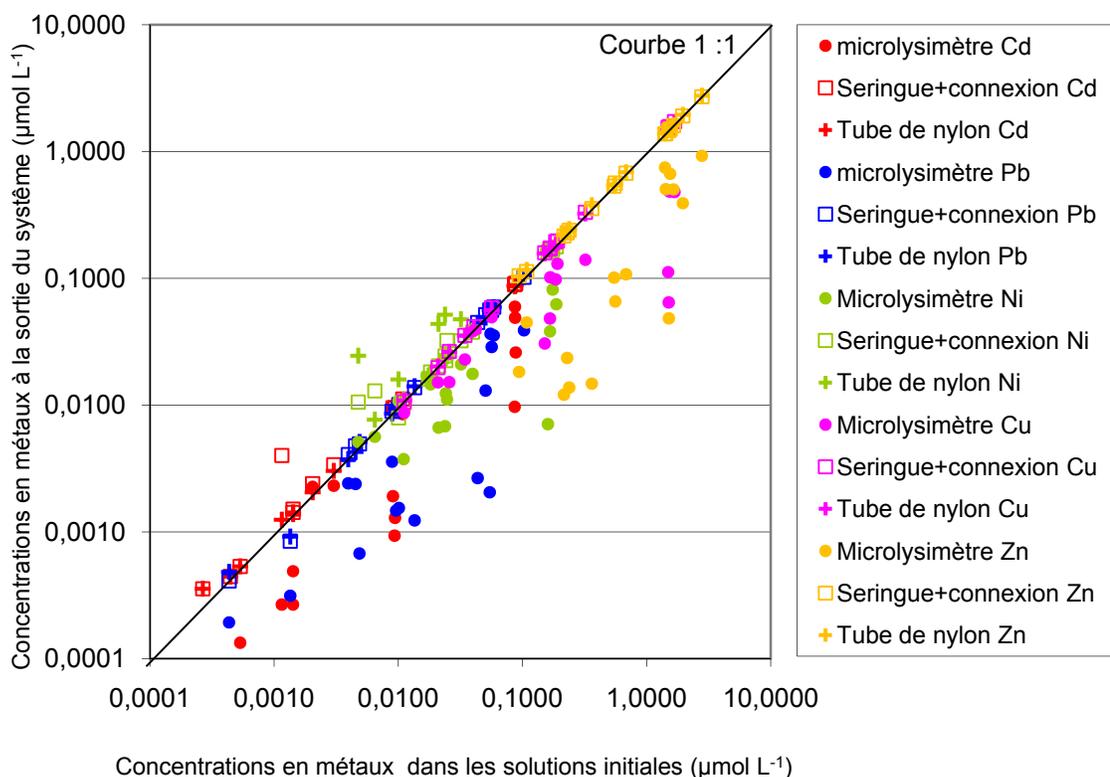


Figure 2.3 : Comparaison des concentrations en métaux avant et après le prélèvement pour chacune des composantes du système.

D'autre part, deux types de microlysimeètres sont utilisés, l'un ayant en son centre une tige de renforcement en fibre de verre et l'autre en nylon. Un test de Wilcoxon pour échantillon apparié (exécuté avec le programme SPSS 17.0 pour Windows ®) montre qu'il n'y a pas de différence statistique significative ( $p < 0,10$ ) des concentrations en métaux entre les solutions prélevées par les deux types de microlysimeètre (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Résultats du test de Wilcoxon pour échantillons appariés. Les concentrations en métaux provenant des solutions de microlysimeètre avec tige en fibre de verre sont comparées à celles des microlysimeètres avec tige de nylon.

	Cd nylon vs Cd fibre de verre	Cu nylon vs Cu fibre de verre	Ni nylon vs Ni fibre de verre	Pb nylon vs Pb fibre de verre	Zn nylon vs Zn fibre de verre
Z	-,170 <sup>a</sup>	-,421 <sup>a</sup>	-,981 <sup>b</sup>	-1,051 <sup>a</sup>	-,420 <sup>a</sup>
Signification asymptotique (bilatérale)	,865	,674	,326	,293	,674

a. Basée sur les rangs positifs.

b. Basée sur les rangs négatifs.

Avant et après chaque utilisation, les microlysimeètres sont nettoyés en faisant circuler à travers leur matériel poreux 17 ml d'une solution d'acide nitrique 1% pendant 1,5 heure (Rais *et*

*al.*, 2006; Shen et Hoffland, 2007). Ensuite, ils sont rincés en pompant de l'eau ultra pure (UP) pendant quinze heures, puis séchés avant d'être réutilisés. Également, tout le matériel en contact avec les solutions est trempé dans l'acide nitrique 20 % pendant 20 minutes, rincé six fois à l'eau UP, puis séché à l'air ambiant.

## 2.4. Expériences avec des solutions

### 2.4.1. Expérience 1 : Durée nécessaire à l'atteinte de la stabilité des concentrations en éléments dissous obtenues par microlysimétrie

La solution naturelle utilisée dans cet essai est la combinaison de solutions provenant de lysimètres sans tension situés dans les horizons organiques de surface du bassin versant de l'Hermine, soit un milieu forestier non contaminé par les métaux traces. Ce type de solution avec beaucoup de COD a été choisi car Rais *et al.*, (2006) ont observé que l'adsorption des métaux traces était grandement réduit en présence de COD. Afin d'obtenir des concentrations semblables à celles de sols contaminés, les cinq métaux traces étudiés ont été ajoutés à la solution sous forme de sels de Cl ( $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ), où les concentrations en Cu et Zn sont d'un ordre de grandeur plus élevé que celles de Cd, Ni et Pb. Les propriétés chimiques de la solution initiale sont décrites au tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Propriétés chimiques de la solution naturelle utilisée dans l'expérience #1

pH	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	COD $\text{mg L}^{-1}$	Cd	Cu	Ni $\mu\text{mol L}^{-1}$	Pb	Zn
4,53	28,0	16,9	0,011	0,213	0,041	0,064	1,65

Le but de cette première expérience est de déterminer la durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations en métaux traces dans les solutions prélevées par microlysimétrie. L'expérience consiste à observer l'évolution de ces concentrations lors d'un échantillonnage en continu. Pour ce faire, des échantillons sont prélevés après 1,5, 3, 6, 10, 24, 33 et 48 h de pompage. Le pas d'échantillonnage est distribué de cette façon puisqu'il est attendu que les plus grandes variations s'observeront au début de l'expérience, puisqu'elles s'estomperont rapidement. Chaque échantillon récolté (18 ml de solution) est constitué de l'ensemble de la solution prélevée au cours des 90 minutes précédentes, soit l'intervalle de temps minimum entre les échantillonnages qu'il est possible d'exécuter. Pour un temps de mesure donné, l'échantillonnage se fait en triplicata en utilisant les solutions récoltées par trois microlysimètres différents placés dans la même solution initiale (figure 2.4). La solution initiale

est échantillonnée en même temps que les solutions prélevées par les microlysismètres. Pour tous les échantillons, 3 ml sont destinés à la mesure du pH et de la conductivité électrique et 10 ml sont conservés pour doser les métaux traces. Au démarrage de la pompe, le vide d'air est fait avec une seringue dans les récipients à échantillon. Une membrane de Parafilm® recouvre le bécher contenant la solution initiale pour éviter la contamination de la solution au cours de l'expérience.



Figure 2.4. Échantillonnage en continu par microlysismétrie d'une solution initiale dont on connaît les concentrations en métaux trace.

#### **2.4.2. Expérience 2 : Capacité à préserver la composition chimique de la solution sous des conditions optimales de prélèvement**

Cette expérience consiste à comparer la composition chimique des solutions prélevées par microlysismétrie avec la composition chimique des solutions initiales. Ceci permet de vérifier si les microlysismètres altèrent la composition de la solution qu'ils prélèvent sous des conditions optimales. Ces conditions optimales d'opération en solution des microlysismètres ont été établies dans les travaux réalisés par Langlois (2007). Il a alors montré que les microlysismètres étaient efficaces pour échantillonner des solutions ayant de faibles et de fortes concentrations en Mn, Cd, Ni et Zn à un pH acide ( $< 5,5$ ) et à des concentrations de COD élevées (de l'ordre de  $16,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ainsi, afin de recréer ces conditions (pH acide et COD élevé), nous utilisons une solution provenant de lysimètres sans tension situés dans les horizons organiques du bassin-versant forestier de l'Herminie. À partir de cette solution-mère, sont produites quatre nouvelles solutions (S1 à S4) ayant des concentrations en métaux traces qui diffèrent d'un à quatre ordres de grandeur. Le tableau 2.3 indique les concentrations en métaux ajoutées pour chacune de ces

quatre solutions. Ces ajouts ont été faits selon la méthode présentée à la section précédente. Les propriétés chimiques de ces solutions après l'ajout de métaux sont détaillées au tableau 2.4. Ces nouvelles concentrations se rapprochent de celles observées par Séguin *et al.* (2004) pour un sol contaminé par une fonderie de cuivre et pour le sol de l'Hermine. L'échantillonnage se fait après la durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance qui aura été identifié suite à l'expérience précédente. Les échantillons sont faits en quadruplicate, c'est-à-dire que pour une solution donnée il y a deux béchers contenant chacun deux microlysismètres. Les béchers sont recouverts d'une membrane de Parafilm® pour éviter la contamination des solutions au cours de l'expérience.

Tableau 2.3 : Concentrations en métaux traces ajoutées aux solutions naturelles ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

	S1	S2	S3	S4
Cd	0	0,0009	0,0089	0,0890
Cu	0	0,0157	0,1574	1,5737
Ni	0	0,0017	0,0170	0,1704
Pb	0	0,0005	0,0048	0,0483
Zn	0	0,0153	0,1530	1,5295

Tableau 2.4 : Propriétés chimiques des solutions naturelles pour l'expérience #2.

	pH	CE $\mu\text{S cm}^{-1}$	COD $\text{mg L}^{-1}$	Cd	Cu	Ni $\mu\text{mol L}^{-1}$	Pb	Zn
S1	4,59	10,6	10,2 <sup>(1)</sup>	0,001	0,033	0,014	0,051	0,95
S2	4,59	11,4	10,2	0,002	0,045	0,015	0,051	0,96
S3	4,59	11,8	10,2	0,010	0,180	0,029	0,055	1,08
S4	4,58	13,3	10,2	0,089	1,533	0,175	0,097	2,38

(1) : le COD n'a pas été mesuré pour S2, S3 et S4, mais considérant que ces solutions proviennent toutes de la même solution-mère, le COD doit varier très peu d'une solution à l'autre.

## 2.5. Expériences avec des sols

### 2.5.1. Description des sols

Pour mener les différentes expériences sur les microlysismètres dans les sols, nous avons choisi cinq sols présentant une grande variabilité au niveau de leurs propriétés physico-chimiques (tableau 2.5). Trois d'entre eux ont été échantillonnés sur des terrains contaminés par les métaux alors que les deux autres proviennent du bassin-versant forestier de l'Hermine. Le premier des sols contaminés provient de Montréal, plus précisément, du jardin communautaire Baldwin. Les deuxième et troisième sols ont été prélevés sur des terrains contaminés dans la région de Valleyfield. Parmi ces deux derniers sols, l'un est un ancien sol agricole échantillonné sur une terre en friche et l'autre est un sol prélevé sous une forêt de feuillus. Les sols Baldwin,

Valleyfield agricole et Valleyfield forestier ont donc été choisis en raison de la nature et du niveau de contamination mais également pour leur variabilité au niveau de la texture et du contenu en matière organique. Les deux derniers sols proviennent du bassin versant expérimental de l’Hermine situé à St-Hippolyte dans les Laurentides. Ces sols ont été choisis en raison de la vaste documentation qui existe à leur sujet (Turgeon et Courchesne 2008; Courchesne *et al.*, 2005; Bélanger *et al.*, 2002. Biron *et al.*, 1999, Savoie *et al.*, 1988) et, également, en raison de la présence de lysimètres installés de façon permanente sur ce site. En effet, ces lysimètres peuvent fournir une solution de sol de référence qui servira à faire la comparaison avec les solutions prélevées par microlysométrie. Les deux sols recueillis correspondent aux horizons organiques de surface FH et à l’horizon B podzolique situé à une profondeur de 30 à 50 cm, soit au niveau où se situent les lysimètres de terrain. Des échantillons de sol ont été prélevés en duplicata en haut et en bas du versant instrumenté du bassin pour obtenir une variabilité dans les propriétés de sol (figure 2.5).

Tableau 2.5 : Propriétés physico-chimiques des sols utilisés pour l’ensemble des expériences.

Sols <sup>1</sup>	Densité kg m <sup>-3</sup>	C organique g kg <sup>-1</sup>	pH H <sub>2</sub> O	CEC cmol(+) kg <sup>-1</sup>	sable ----- % -----	limon ----- % -----	argile ----- % -----
Baldwin	1303	37	8.02	n.d	91	7	2
V. agricole	1127	25	4.90	4.3	40	47	13
V. forestier	1009	58	5.60	17.9	60	29	11
Hermine FH bas <sup>1</sup>	363	347*	4.26*	34.7*	n.a	n.a	n.a
Hermine FH haut <sup>1</sup>	340	357*	3.95*	50.2*	n.a	n.a	n.a
Hermine B bas	850	77	4.99*	3.3*	67*	23*	10*
Hermine B haut	1064	43	5.05*	2.7*	53*	31*	16*

1 : La lettre V. devant agricole et forestier signifie Valleyfield. Le terme *bas* fait référence au bas de versant de l’Hermine et le terme *haut* signifie le haut de versant

\* : Données de Courchesne *et al.*, (2005)

n.d : non disponible

n.a : non applicable

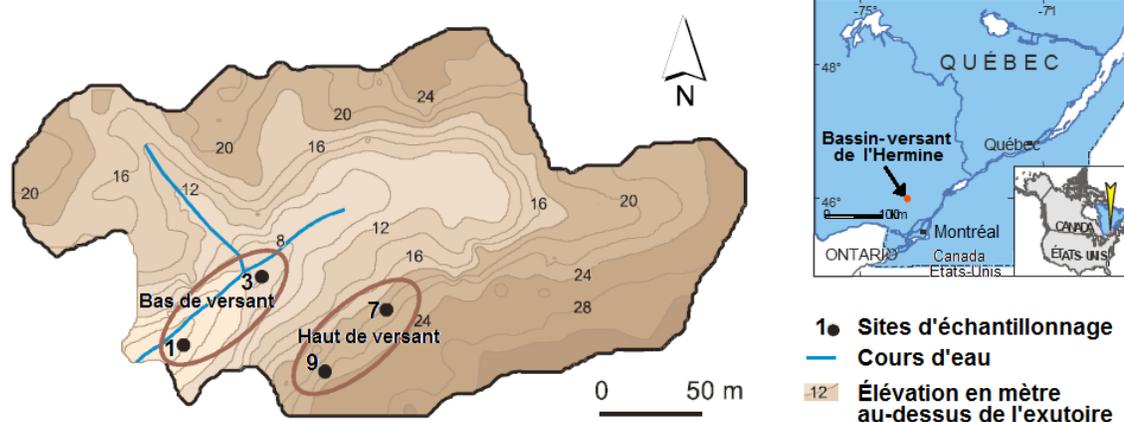


Figure 2.5 : Sites d’échantillonnage pour les horizons B et FH au bassin-versant de l’Hermine (carte adaptée de Turgeon, 2004).

### 2.5.2. Mode d'opération des microlysimètres dans les sols

Les sols échantillonnés sont placés dans des pots d'horticulture de forme circulaire de 20 cm de diamètre (figure 2.6). Un tissu fin de nylon est d'abord introduit dans le fond de chaque pot pour limiter la perte de sol par les trous du dessous suite à l'arrosage. La masse de sol à incorporer dans les pots est fonction du volume maximal que peut contenir un pot lorsque le sol est saturé en eau. La masse varie donc entre 400 (FH de l'Hermine) et 1500 g (Valleyfield agricole) pour l'ensemble des sols (tableau 2.5). Les sols sont compactés systématiquement en frappant 20 fois chacun des pots sur une surface rigide pour homogénéiser la densité. L'insertion des microlysimètres est facilitée en creusant un trou au préalable avec une tige de verre. Également, pour augmenter l'adhésion des particules de sol à l'instrument, le microlysimètre est recouvert d'une boue (ratio 1 :5 v/v) avant d'être enfoncé dans le sol (Knight *et al.* 1998). Chaque pot contient trois microlysimètres servant de répliques d'échantillonnage. Ceux-ci sont espacés d'environ 5 cm, ce qui est supérieur au rayon d'influence entourant chaque microlysimètre et calculé selon la formule de Seeberg-Elverfeldt *et al.*, (2005) (tableau 2.6). Au final, le sol est humidifié avec de l'eau UP afin d'atteindre le contenu en eau désiré. L'arrosage se fait par le haut et le bas du pot pour que la dispersion de l'eau, qui se fait par gravité et par capillarité, soit plus uniforme. Avant de débiter les expériences, le sol dans les pots repose pendant au moins trois jours pour permettre un bon contact entre le sol, la solution et le microlysimètre. Environ 16 heures avant chaque échantillonnage, le contenu en eau initial du sol est ajusté à la valeur désirée (Lorenz *et al.*, 1994). Pour l'ensemble des expériences, chaque solution récoltée est le résultat de huit heures de tension exercée sur les sols avec la pompe péristaltique. Le système de prélèvement utilisé est le même que celui des expériences avec les solutions (figure 2.1).

Tableau 2.6 : Rayon du cylindre d'influence (cm) d'un microlysimètre pour différents volumes de solution prélevée, calculé selon la formule de Seeberg-Elverfeldt *et al.*, (2005).

Sol <sup>1</sup>	f (Porosité)	Volume prélevé (ml)		
		10	30	50
Baldwin	0,51	0,79	1,37	1,77
V. agricole	0,57	0,74	1,29	1,66
V. forestier	0,62	0,72	1,24	1,60
Hermine FH bas	0,86	0,61	1,05	1,36
Hermine FH haut	0,87	0,60	1,04	1,35
Hermine B bas	0,68	0,68	1,19	1,53
Hermine B haut	0,60	0,73	1,26	1,63

1 : La lettre V. devant agricole et forestier signifie Valleyfield. Les termes *bas* et *haut* font référence au bas et au haut de versant de l'Hermine

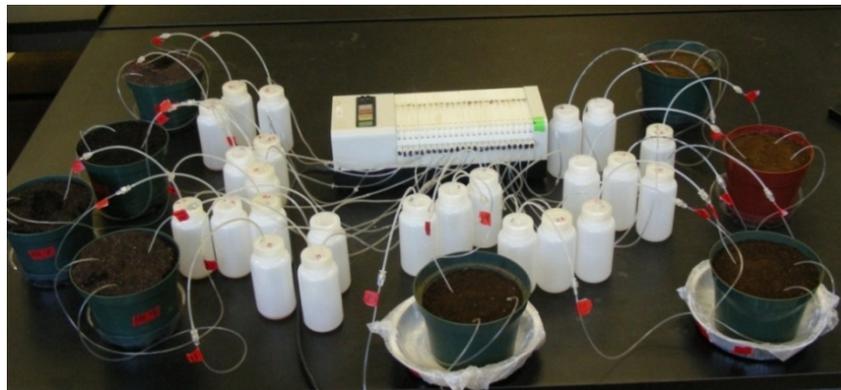


Figure 2.6 : Le système de prélèvement de la solution de sol pour les expériences de microlysimétrie avec les sols.

### 2.5.3. Expérience 3 : Conditions optimales d'opération des microlysimètres

Dans cette expérience, nous cherchons à déterminer sous quelles conditions le volume de solution prélevée est maximal. Ce volume doit être d'au moins 20 ml, et idéalement de 40 ml, afin d'analyser l'ensemble des composantes chimiques de la solution de sol (voir section 2.6). En effet, ces analyses sont toutes indispensables lorsque l'objectif de recherche est de déterminer la spéciation d'un élément en solution (Cloutier-Hurteau, 2008). L'efficacité des microlysimètres est évaluée pour les cinq sols décrits plus haut. Les microlysimètres sont alors soumis à une gamme de texture, de contenu initial en eau et de concentration en matière organique. Dans un premier essai, huit échantillonnages réalisés de façon subséquente avec un contenu initial en eau constant permettent d'évaluer l'efficacité des microlysimètres, soit leur capacité à prélever un grand volume de solution de sol, et leur durabilité, soit leur capacité à maintenir ce rendement, en fonction de la texture et du contenu en matière organique de différents sols. Dans un deuxième essai avec les mêmes sols, l'efficacité des microlysimètres est évaluée pour six contenus initiaux en eau différents. Contrairement à l'essai précédent, le contenu initial en eau est déterminé en fonction de la capacité de saturation de chaque sol. De cette façon, en utilisant le plein potentiel de rétention d'eau de chaque sol, il est possible d'obtenir le rendement maximal des microlysimètres. À l'inverse, en diminuant progressivement le contenu initial en eau, on trouve le contenu minimal en eau pour lequel les microlysimètres sont capables de fonctionner. Ainsi, la fourchette opérationnelle des microlysimètres est obtenue. Pour faciliter la comparaison entre les sols, les contenus en eau sont exprimés dans cet essai comme un pourcentage de la saturation du sol. Les six contenus initiaux en eau correspondent donc à 50, 60, 70, 80, 90 et 100 % de la saturation du sol. La saturation équivaut au pourcentage du volume

total des pores qui est occupé par la solution de sol. Ainsi, la capacité de saturation est trouvée à l'aide de la formule qui permet de calculer le volume total des pores:

Volume des pores = Porosité ( $f$ ) x Volume total du sol sec.

où  $f = 1 - \text{Densité du sol } (\rho_b) \text{ (g cm}^{-3}) / \text{Densité des solides } (\rho_s) \text{ (g cm}^{-3})$

$\rho_b = \text{Masse du solide (g) / Volume total du sol (cm}^3)$

$\rho_s = \sim 2,65 \text{ g cm}^{-3}$  pour les minéraux (Al – Si)

L'échantillonnage des six contenus initiaux en eau se fait simultanément pour un même type de sol. C'est-à-dire qu'il y a six pots contenant le même sol mais ayant des contenus en eau différents qui sont échantillonnés en même temps. Ceci permet de faire uniquement un prélèvement par microlysimètre. De cette façon, il n'y a pas de biais lié à la perte d'efficacité des microlysimètres qui serait causée par l'obturation de leur surface poreuse après plusieurs prélèvements.

#### **2.5.4. Expérience 4 : Durée nécessaire à la stabilisation des concentrations obtenues par microlysimétrie dans les sols**

Pour un même sol, les microlysimètres échantillonnent des solutions de sol de façon successive afin d'observer la variabilité temporelle des concentrations. La fréquence des échantillonnages et la durée de l'ensemble de l'expérience diffèrent entre les cinq sols en raison des difficultés opérationnelles rencontrées lors des premiers essais de prélèvement. Notamment, les deux premiers échantillonnages dans les horizons FH de l'Hermine ont été un échec dû à un contenu en eau du sol trop faible. Ainsi, ces deux premiers échantillonnages ne sont pas affichés dans les résultats. Il y a donc sept échantillonnages réussis sur une période de huit jours pour l'horizon FH, alors qu'il y a huit échantillonnages sur une période de 10 jours pour les sols Valleyfield, Baldwin et l'horizon B de l'Hermine. Le contenu initial en eau initial est ajusté la veille de chaque échantillonnage. Il est de 50 % (m/m) pour les sols Valleyfield et Baldwin et de 200 % (m/m) pour les horizons FH de l'Hermine. Par contre, le contenu en eau n'est pas le même pour les quatre échantillons de sols de l'horizon B de l'Hermine. Ce contenu a été modifié au cours de l'expérience pour les horizons B de bas de versant puisque trop peu de solution était prélevée avec un contenu initial en eau de 50 %. Dans l'horizon B, il est donc de 50 % pour les sites de haut de versant, mais il varie entre 50 % et 80 % pour les sites de bas de versant.

### **2.5.5. Expérience 5 : Capacité à préserver la composition chimique de la solution de sol**

Les concentrations de métaux obtenues à partir des microlysismètres doivent être comparées avec des solutions de référence. Puisqu'aucune méthode ne fait l'unanimité dans la littérature, ces valeurs de référence sont obtenues à partir de trois types de prélèvements de la solution de sol. Deux d'entre eux proviennent des lysismètres de terrain, l'un recueille la solution par gravité et l'autre par une tension exercée à partir d'une pompe manuelle. Ces lysismètres sont installés depuis une quinzaine d'année dans le sol de l'Hermine. Les lysismètres par gravité ont toujours été régulièrement utilisés alors que les lysismètres avec tension ont été réactivés deux mois avant l'échantillonnage. Afin d'obtenir une solution représentative, le premier échantillon a été rejeté. Les solutions de lysismètres ont été prélevées durant l'été 2008 soit à la même période que les sols servant aux expériences sur les microlysismètres. Les solutions de référence provenant de lysismètres à gravité sont disponibles pour les horizons B et FH de l'Hermine, alors que celles des lysismètres à tension sont uniquement accessibles pour les horizons B.

L'extraction à l'eau déionisée est la troisième méthode fournissant des valeurs de références permettant de baliser les résultats de la microlysismétrie. Cette méthode a été sélectionnée car elle permet d'extraire les formes chimiques des métaux les plus facilement disponibles (Courchesne *et al.*, 2006; Séguin *et al.*, 2004). La méthodologie détaillée est décrite par Séguin *et al.* (2004). En résumé, elle consiste à simuler une solution de sol en brassant pendant deux heures un mélange d'eau et de sol ayant un ratio de sol : solution de 1 :10. Ce mélange est ensuite centrifugé durant 15 minutes à 1400 g, puis filtré à 0,45 µm (filtre de nylon). Le pH et la CE sont mesurés à partir d'aliquotes de la solution non filtrée. Les métaux présents dans l'extrait à l'eau sont opérationnellement décrits comme étant solubles à l'eau (Séguin *et al.*, 2004).

## **2.6. Analyses physico-chimiques**

Les solutions naturelles utilisées pour les essais en solution sont filtrées à travers une membrane de nylon de 0,45 µm. Pour ce qui est des sols, ils sont séchés à l'air libre, broyés à l'aide d'un mortier en agate, tamisés à 2 mm puis mélangés pour homogénéiser la répartition des particules. Le sol utilisé pour les extractions à l'eau est tamisé à 0,5 mm.

### 2.6.1. Caractérisation des sols

Le contenu en carbone organique total du sol est mesuré à l'aide de la technique modifiée de Walkley-Black (Carter, 1993). Cette technique consiste à oxyder le carbone organique de l'échantillon avec du dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ). La portion de  $K_2Cr_2O_7$  résiduel, qui est titré avec du sulfate ferreux ( $FeSO_4$ ), permet de calculer la quantité de carbone organique initialement contenu dans le sol. Le pH dans l'eau est mesuré pour les sols par la technique décrite par Hendershot *et al.* (2008). Pour l'horizon B de l'Hermine et le sol Baldwin un ratio sol : solution de 1 :2 est utilisé, alors que pour les sols Valleyfield (agricole et forestier) c'est un ratio de 1 :1. Pour des horizons organiques FH de l'Hermine, ce ratio doit être beaucoup plus élevé en raison des particules de matière organique hydrophiles; il est donc de 1 :10. La capacité d'échange cationique (CEC), qui représente la somme des principaux cations échangeables (Ca, Mg, K, Na, Fe, Al, Mn, Zn et Cu), est mesurée en saturant les sites d'échanges cationiques des particules de sol avec une solution de chlorure de baryum ( $BaCl_2$ ). Le cation  $Ba^{2+}$  déplace alors les cations échangeables vers la solution de sol où ils seront dosés (Hendershot *et al.*, 1993).

La densité ( $\rho_b$ ) et la porosité ( $f$ ) des sols secs ont été calculées selon les formules décrites à la section 2.5.3. Afin de déterminer la texture, la distribution granulométrique des particules de sol est mesurée par la technique d'hydrométrie qui est basée sur la vitesse de sédimentation des particules et leur taille (Klute, 1986). Avant de procéder à l'analyse granulométrique, les échantillons subissent des prétraitements pour individualiser les particules de sol cimentées. Une solution de dithionite-citrate-bicarbonate et une solution d'hypochlorite de sodium (eau de Javel) permettent de dissoudre, respectivement, les sesquioxydes de Fe et Al et la matière organique qui sont des agents de cimentation. Par la suite, pour garder les particules séparées, une solution de métaphosphate de sodium est ajoutée à l'échantillon. Celui-ci est brassé énergiquement au moment de débiter l'analyse pour mettre toutes les particules en suspension.

### 2.6.2. Analyse de la composition chimique des solutions

Le pH et la conductivité électrique des solutions sont mesurés immédiatement après le l'échantillonnage. Ils sont dosés, respectivement, à l'aide d'une électrode de pH (Accumet) intégrée à un pH-mètre (Copenhagen radiometer, PHM82) et d'une cellule radiométrique (Copenhagen, CDC 314) combinée à un conductimètre (Copenhagen radiometer CDM 83). Une solution contrôle est utilisée tous les dix échantillons afin de valider la qualité des mesures.

Afin d'éviter l'adsorption des métaux aux parois du contenant, les échantillons de solution destinés à l'analyse des métaux sont acidifiés avec de l'acide nitrique 0,2 % (v/v) immédiatement après le prélèvement, puis sont gardés au froid. Les métaux sont analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) (Varian AA-1475). Les limites de détection sont affichées au tableau 2.7. Des blancs d'analyse et des solutions contrôles ont validé la qualité de ces analyses.

Tableau 2.7 : Limite de détection analytique des métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ).

Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
0,00009	0,0007	0,0014	0,00032	0,0012

Les concentrations en cations (K, Na,  $\text{NH}_4$ ) et en anions (Cl,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$ ) sont mesurées pour les solutions prélevées dans les sols par chromatographie ionique (Waters). Les concentrations de ces ions ne sont toutefois pas dosées pour les essais en solution puisque les travaux précédents de Langlois, (2007) ont montré que les microlysimètres ne modifiaient pas les concentrations des éléments majeurs en solution. Les concentrations en carbone organique dissous ont été obtenues avec un analyseur de carbone (Shimadzu).

## 2.7. Analyses statistiques

Les mesures de tendance centrale sont calculées sur l'ensemble des variables afin de caractériser et de quantifier leur distribution. Également les coefficients de variation (CV) sont calculés pour comparer la variabilité des distributions entre elles. Ce coefficient, qui est exprimé en pourcentage, correspond au rapport entre l'écart-type et la moyenne d'une même distribution. De plus, les CV sont utilisés pour évaluer la reproductibilité des microlysimètres, soit la variabilité entre trois microlysimètres servant de répliques pour un même sol. Par ailleurs, les postulats, tels que l'homogénéité des variances et la normalité des distributions, sont vérifiés pour toutes les variables. Si les distributions ne respectent pas ces postulats, un test non-paramétrique est alors choisi. En raison du faible nombre de données (n), deux niveaux de signification sont utilisés dans les analyses statistiques :  $\alpha = 0,10$  et  $\alpha = 0,05$ . Tous les tests statistiques sont réalisés avec le programme SPSS 17.0 pour Windows®, à l'exception des analyses en composantes principales et des analyses de redondance qui sont produites par le logiciel CANOCO 4.5 pour Windows® (ter Braak et Smilauer, 1998).

Les données manquantes ont été remplacées par une moyenne lorsque deux des trois données des répliques d'échantillonnage étaient disponibles. Ceci permet, à la fois, d'interpoler la donnée en tenant compte de la variabilité des microlysimètres pour un même sol et de limiter son impact sur la variabilité du reste de la distribution (Legendre et Legendre, 1998). Les variables sous la limite de détection ont été remplacées par la valeur de la limite de détection, ce qui, d'une part, élimine la fausse valeur de zéro, et d'autre part, conserve la variabilité et la distribution des variables. Les horizons B de bas de versant de l'Herminie ont été exclus des analyses statistiques puisque le contenu initial en eau a été modifié au cours de l'expérience, ajoutant alors un facteur indésirable à la variabilité.

### **2.7.1. Performance des microlysimètres en fonction des conditions d'opération (Objectif 1)**

Dans un premier temps les volumes de solution prélevés pour les cinq sols sont comparés dans un test de Kruskal-Wallis. Ce test est l'équivalent non paramétrique de l'ANOVA à un critère de classification. Le test de Kruskal-Wallis permet de déterminer si les rangs moyens des éléments des cinq groupes se révèlent trop différents pour retenir l'hypothèse d'homogénéité des distributions cumulées (Scherrer, 2007). Si le test est significatif, cela indique que la distribution de un ou plusieurs des sols se distinguent des autres. Ainsi, avec ce test nous pouvons observer si les microlysimètres ont la même efficacité dans cinq sols ayant des propriétés différentes.

Une analyse de régression linéaire simple est conduite pour chacun des sols afin de confirmer la tendance observée du volume prélevé soit, en fonction du nombre de prélèvements ou en fonction du contenu en eau initial. Parce que la variable explicative est contrôlée dans ces deux cas, l'analyse de régression est de modèle I. La pente de la droite de ces modèles de régression est testée à l'aide du test de F. Si la probabilité associée au F est plus petite que  $\alpha = 0,05$ , cela signifie que la variation expliquée par le modèle n'est pas due au hasard. Le  $r^2$  indique la portion des données qui sont expliquées par le modèle de régression et le  $\alpha$  indique le niveau de signification de l'analyse de régression entre les données observées et celles prédites par le modèle.

Pour mettre en relation les propriétés des sols et le volume prélevé, des corrélations de Spearman sont effectuées. Dans ce type de corrélation les deux variables sont dites corrélées lorsque le rang de toutes les observations est le même pour les deux variables (Legendre et

Legendre, 1998). Une observation correspond à un sol, ce qui signifie que  $n = 5$  pour cette analyse. Les corrélations sont effectuées entre les propriétés des sols, soit le contenu en C organique et le pourcentage de sable, limon et argile et les volumes prélevés lors d'un prélèvement (les deux premiers). Ces mêmes propriétés du sol sont également mises en relation avec les volumes prélevés pour les six contenus initiaux en eau. Pour représenter graphiquement de façon simple l'ensemble de ces relations une analyse en composante principale (PCA) est effectuée. Cette analyse permet de représenter dans un espace réduit l'ensemble des observations et des variables associées. L'angle et la longueur des vecteurs représentant les variables renseignent sur le niveau de corrélation.

### **2.7.2. Relations entre des éléments majeurs et l'abondance des métaux dans les solutions prélevées par microlysibilité (Objectif 2)**

Afin d'établir et de comprendre les relations entre les métaux et les éléments majeurs dans les solutions prélevées par microlysibilité, une analyse de redondance (RDA) est réalisée. La RDA est l'extension directe de la régression multiple, mais elle permet en plus d'expliquer plusieurs variables réponses en même temps. Elle permet de faire ressortir les relations linéaires entre des variables de plusieurs jeux de données (Legendre et Legendre, 1998). Dans ce cas-ci les variables réponses sont les métaux et les variables explicatives sont les éléments majeurs. L'analyse consiste à régresser chaque variable réponse sur l'ensemble des variables explicatives et d'y calculer les valeurs ajustées. Puis, une analyse en composante principale est exécutée sur cette matrice des valeurs ajustées afin d'obtenir les valeurs propres et les vecteurs propres. La somme de toutes les valeurs propres canoniques est la statistique qui est testée pour sa signification en utilisant un ratio de F. Le test est effectué par la méthode de permutation de Monte Carlo (10 000 permutations). Les tests par permutation protègent contre la non-normalité des données. L'hypothèse alternative de ce test signifie que la somme de toutes les valeurs propres canoniques est plus grande que ce qui pourrait être obtenu des matrices dont les lignes ou les résidus ont été permutés aléatoirement (Legendre et Legendre, 1998). La RDA est valide lorsque les axes canoniques sont significatifs. Les résultats obtenus informent sur la proportion de la variation des variables réponses (métaux) expliquée par les variables explicatives (éléments majeurs) ainsi que le pourcentage de la variation expliquée pour chaque variable réponse (métaux). Un graphique de double projection est produit pour illustrer les relations entre les vecteurs propres des variables réponses et ceux des variables explicatives. Pour cette analyse les données doivent être centrées-réduites pour avoir des dimensions homogènes entre toutes les variables.

### **2.7.3. Comparaison des valeurs obtenues par microlysométrie avec les valeurs de référence (Objectif 3)**

#### *2.7.3.1. Expérience avec des solutions*

Pour l'expérience en solution, il est possible de comparer les concentrations en métaux traces obtenues par microlysométrie avec les concentrations des solutions initiales qui agissent ici comme valeurs contrôles. Dans ce contexte les échantillons sont appariés puisque les solutions comparées proviennent du même récipient initial. Le test de Wilcoxon pour échantillons appariés (test de rang) permet d'établir les différences entre les moyennes de chaque paire (Scherrer, 2007). L'avantage du test de Wilcoxon sur les autres tests non paramétriques pour échantillons appariés est qu'il prend en compte l'ampleur des différences dans les appariements. Également, ce test donne le signe de la différence, ce qui permet d'établir quel membre de la paire est plus élevé que l'autre. Ainsi, ce test montre si les concentrations de métaux traces obtenues par microlysométrie sont significativement plus élevées ou plus faibles des concentrations de références.

#### *2.7.3.2. Expérience avec des sols*

Le test de Mann-Whitney est utilisé pour révéler des différences statistiques entre les concentrations des solutions prélevées par microlysométrie et les concentrations issues des autres méthodes de prélèvement. Ce test qui repose sur la statistique de  $U$  vérifie si les éléments de deux échantillons indépendants, classés par ordre croissant sur une même échelle ordinale, occupent des rangs équivalents (Scherrer, 2007). Ce test non paramétrique a été choisi car il n'a aucune condition d'application sur la forme des distributions qui, dans ce cas-ci, ont un  $n$  trop petit pour respecter les postulats de normalité et d'égalité des variances. En effet,  $n = 3$  pour les solutions des microlysomètres et des extraits à l'eau provenant des sols Valleyfield et Baldwin alors que  $n = 6$  pour les horizons B et FH des sols de l'Hermine. Également,  $n = 3$  pour les solutions de lysimètres de terrain (horizon B et FH seulement). Pour les solutions provenant de la microlysométrie, plusieurs prélèvements ont été faits dans le temps pour un même sol. Les données d'un seul de ces prélèvements sont utilisées pour cette analyse statistique, soit les données qui correspondent au premier échantillonnage dans le temps qui est commun à tous les sols, soit le troisième prélèvement. En effet, en raison de contraintes techniques mentionnées à la section 2.5.4, les deux premiers échantillonnages temporels ne sont pas disponibles pour l'ensemble des sols.

Pour compléter les informations obtenues par le test de Mann-Whitney, une analyse discriminante est produite sur le même jeu de données. Il y a cependant une différence dans l'organisation des données comparativement à l'analyse précédente. En effet, pour une même variable chimique, les données obtenues des différentes méthodes sont combinées en une seule variable dans l'analyse discriminante, ce qui augmente du même coup le nombre d'effectif et la force de l'analyse. Cette analyse étudie donc les relations entre une variable qualitative  $y$  ayant  $k = 4$  de modalités, soit une variable codée représentant les quatre méthodes de prélèvement, et un ensemble de variables quantitative, soit les variables chimiques (métaux et éléments majeurs). Par contre, les données de  $\text{HPO}_4$ , de  $\text{NO}_3$  et de  $\text{NO}_2$  ont été supprimées de l'analyse discriminante en raison de multiples données manquantes ou inférieures à la limite de détection. Cette analyse permet d'évaluer statistiquement si des différences marquées s'observent entre les méthodes de prélèvement de la solution en fonction des variables chimiques. Ces différences sont évaluées à partir du  $\chi^2$  de Wilks. L'analyse discriminante permet également une hiérarchisation du rôle de chacune des variables chimiques par rapport à l'explication du groupement des observations. Dans le cas où une différence significative est trouvée entre les groupes prédéfinis, l'analyse discriminante établit des fonctions linéaires de discrimination des variables (fonctions discriminantes). Ces fonctions, qui représentent la meilleure discrimination entre les groupes, permettent d'évaluer la contribution relative de chacune des variables chimiques à la différenciation de ce groupement (Legendre et Legendre, 1998). Les fonctions discriminantes sont alors reportées sur un graphique à double projection où elles représentent les axes. Les données correspondantes à chaque groupe sont regroupées par rapport à ces axes. Sur un second graphique, des vecteurs représentant chacune des variables  $y$  sont projetés afin de d'évaluer la contribution de chacune d'elles à l'explication de l'axe.

## CHAPITRE 3. RÉSULTATS

### 3.1. Conditions optimales d'opération des microlysismètres

#### 3.1.1. Expériences avec des sols

Pour répondre au premier objectif, le volume de solution prélevé par microlysismétrie est mis en relation avec les propriétés texturales et le contenu en carbone organique total des sols. Les conditions d'opération auxquelles sont soumis les microlysismètres, sont résumées à la figure 3.1. Le sol Baldwin possède deux fois plus de sable que le sol Valleyfield agricole qui est, en contrepartie, le sol ayant le plus de particules fines. Le sol Valleyfield forestier et l'horizon B du haut de versant de l'Hermine ont des classes texturales semblables, par contre le contenu en C organique total est plus abondant dans le sol Valleyfield forestier. Ce dernier, ainsi que l'horizon B du bas de versant, sont les sols minéraux ayant le plus de contenu en C organique, soit plus que le double du sol agricole. Néanmoins, les horizons FH de l'Hermine, étant des horizons de surface constitués principalement de matière organique en décomposition, possèdent sept fois plus de C organique que les autres sols qui proviennent d'horizons minéraux. Puisque les horizons organiques FH possèdent très peu de particules minérales, il n'est pas possible de mesurer la texture de ces horizons.

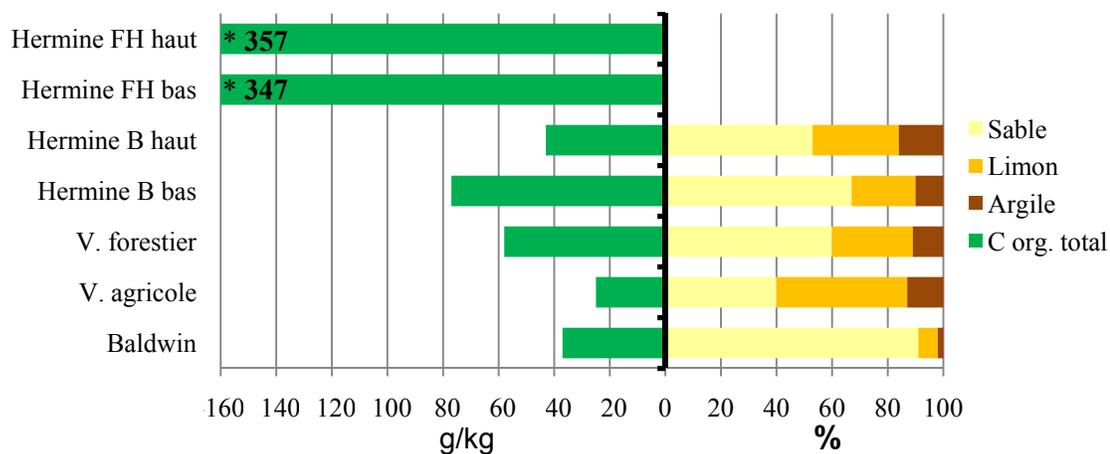


Figure 3.1 : Comparaison entre les propriétés texturales et le contenu en C organique total des sols. \*Le contenu excessif en C organique des horizons FH ne pouvait être montré à l'échelle dans ce graphique; les valeurs sont inscrites à l'extrémité gauche des bandes.

#### 3.1.1.1. Volume récolté en fonction du nombre de prélèvements

Dans un premier essai, huit échantillonnages réalisés de façon subséquente ont permis d'évaluer l'efficacité des microlysismètres, soit leur capacité à prélever un grand volume de solution de sol, et leur durabilité, soit leur capacité à maintenir ce rendement, pour différents

types de sol. Les statistiques descriptives montrent que Baldwin est le sol qui livre le plus de solution (moyenne de 32,04 ml) suivi de près par l'horizon B de haut de versant (tableau 3.1). À l'opposé, le Valleyfield forestier est le sol dont il est le plus difficile d'extraire de la solution, atteignant des minima autour de 0,5 ml. Les quatre autres sols, soit les horizons FH de bas et haut de versant, le sol Valleyfield agricole et l'horizon B de bas de versant, ont une valeur moyenne sous la valeur critique de 20 ml, établie à partir des besoins analytiques. Seulement, le sol Baldwin et l'horizon B de haut de versant ont obtenu, à au moins une occasion, un volume idéal de 40 ml.

Tableau 3.1 : Statistiques descriptives de la distribution temporelle du volume de solution prélevé (ml) pour chaque sol.

	n	Min	Max.	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Médiane
Baldwin	24	18,88	45,76	32,04	7,98	24,9	33,00
V. agricole	24	5,23	30,80	16,54	8,07	48,8	15,41
V. forestier	24	0,51	11,32	5,67	2,78	49,0	5,26
Hermine FH bas	42	7,25	31,02	17,91	6,13	34,2	17,18
Hermine FH haut	42	6,06	32,22	16,29	6,34	38,9	15,27
Hermine B bas*	45	1,10	35,20	18,07	8,60	47,6	18,74
Hermine B haut	47	10,37	53,97	30,74	10,66	34,7	31,51

\*Les données de l'horizon B de bas de versant de l'Hermine sont présentées seulement à titre indicatif puisqu'elles n'ont pas été intégrées dans les calculs statistiques.

Les volumes de solution prélevés pour les six sols<sup>1</sup> sont comparés avec un test de Kruskal-Wallis. L'hypothèse nulle, qui impliquait que les distributions étaient identiques, est rejetée ( $\alpha = 0,001$ ; ddl = 5, khi-carré obtenu (37,34) > valeur théorique (20,52)). Ce test indique donc que la distribution de la variable « volume prélevé » d'un ou de plusieurs sol est significativement différente des autres, ce qui signifie que les microlysimètres prélèvent des volumes de solution significativement différents entre les sols. Leur efficacité n'est donc pas la même pour des sols possédant des propriétés différentes.

Au cours de la série de prélèvements, la variabilité des volumes de solution prélevée pour un même sol est considérable, comme en font foi les coefficients de variation (CV) élevés (tableau 3.1). Baldwin, étant le sol qui prélève le plus de solution, a le moins de variation entre tous ces prélèvements (CV = 24,9). À l'inverse, le sol Valleyfield forestier qui a récolté le moins de solution a le CV le plus élevé. Également, la variabilité entre le volume de solution prélevée par trois microlysimètres d'un même sol est importante. Le tableau 3.2 montre, pour chacun des

<sup>1</sup>Les données de l'horizon B de bas de versant de l'Hermine ont été exclues du calcul statistique car le contenu initial en eau, normalement constant à 50%, a été modifié suite à des complications lors de la série d'échantillonnage.

prélèvements, les CV du volume prélevé par les trois microlysimètres échantillonnant un même sol. Les microlysimètres d'un même sol semblent prélever des volumes de plus en plus différents avec l'augmentation du nombre de prélèvements. La diminution de la reproductibilité des microlysimètres avec le nombre de prélèvements est particulièrement évidente pour le sol Baldwin, qui est celui qui performe le mieux au niveau du volume prélevé. Ceci révèle une durabilité déficiente chez les microlysimètres ainsi que leur difficulté à maintenir un rendement constant.

Tableau 3.2 : Coefficient de variation (%) entre les trois microlysimètres d'un même sol.

Prélèvement	Baldwin	Valleyfield Agricole	Valleyfield Forestier	Hermine FH bas	Hermine FH haut	Hermine B bas	Hermine B haut
1 <sup>er</sup>	12,9	17,3	42,4	26,3	37,3	46,7	11,9
2 <sup>e</sup>	12,4	25,8	17,9	27,0	23,3	73,5	28,4
3 <sup>e</sup>	25,2	59,9	4,0	37,3	29,0	48,6	25,6
4 <sup>e</sup>	22,8	36,8	16,1	39,0	18,9	57,2	42,8
5 <sup>e</sup>	30,9	32,2	12,7	43,9	34,2	60,8	35,1
6 <sup>e</sup>	29,2	25,7	37,4	43,7	58,8	49,4	21,7
7 <sup>e</sup>	33,3	51,5	25,0	20,1	40,7	35,3	35,2
8 <sup>e</sup>	29,6	47,8	67,9	n.d	n.d	20,2	35,1

L'évolution, au cours de la série de prélèvements, des volumes de solution récoltés par microlysimétrie ainsi que les écart-types représentant la reproductibilité des trois microlysimètres par sol sont présentés à la figure 3.2. L'axe des abscisses n'est pas exprimé en nombre de prélèvements, mais plutôt en heure afin de représenter le temps de résidence des microlysimètres dans les sols. La tendance générale montre une diminution du volume prélevé avec le temps, sauf pour l'horizon FH de haut de versant. Une analyse de régression linéaire simple a été effectuée sur la distribution temporelle de chacun des sols. Par contre, comme il a été expliqué à la section 2.7, l'horizon B de bas de versant de l'Hermine a été exclu de cette analyse. Les résultats de l'analyse de régression montrent effectivement que, pour tous les sols minéraux, le volume prélevé diminue de façon significative avec le temps et le nombre de prélèvements. Cette tendance est légèrement plus prononcée pour le sol Valleyfield agricole et l'horizon B de haut de versant de l'Hermine dont les taux de diminution (pentes) sont respectivement de -0,076 et -0,061. Pour ces deux sols, le volume prélevé a diminué de 60 % et 45 %, respectivement, entre le premier et le dernier prélèvement. C'est toutefois, le sol Valleyfield forestier qui a subi la plus forte diminution au cours de la série de prélèvements, les volumes prélevés ayant diminué de 74 %.

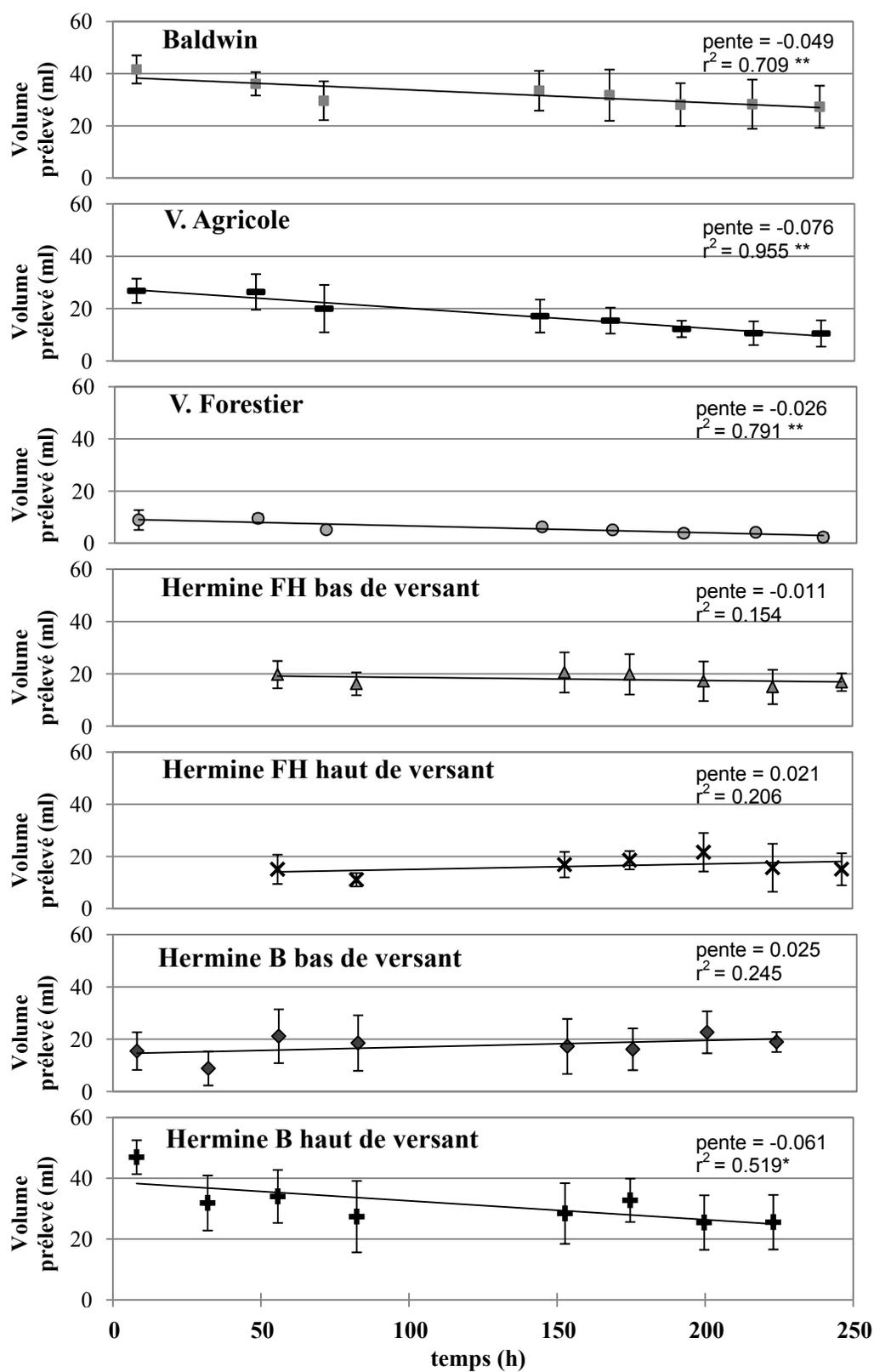


Figure 3.2 : Évolution temporelle du volume de solution prélevé pour six sols. Les valeurs de la pente et du coefficient de détermination ( $r^2$ ) sont affichées dans les graphiques. Leur niveau de signification est indiqué par \* pour  $\alpha = 0,05$  et par \*\* pour  $\alpha = 0,01$ .

### 3.1.1.2. Volume prélevé en fonction du contenu initial en eau

Dans un deuxième essai, les microlysismètres sont évalués pour six contenus initiaux en eau différents et pour les sols précédemment utilisés. Toutefois, la distinction entre les zones de haut et bas de versant pour les sols de l’Hermine n’a pu être faite car le volume de sol était insuffisant pour exécuter cette expérience; les sols des deux zones ont donc été combinés. Contrairement à l’essai précédent, le contenu initial en eau a été déterminé en fonction de la capacité de saturation de chaque sol (volume d’eau / volume total des pores). Dans le tableau 3.3, les valeurs maximales, obtenues avec un sol ayant 100 % de saturation en eau, représentent donc le rendement maximum qu’il est possible d’atteindre avec les microlysismètres. À l’opposé, les valeurs minimales s’approchant de zéro indiquent que le minimum de contenu initial en eau qu’il est possible d’appliquer avec les microlysismètres a été atteint. Ainsi, les volumes minimaux et maximaux affichés dans ce tableau montrent le plein potentiel de prélèvement des microlysismètres pour chacun des sols. Il était attendu que les CV seraient très élevés puisqu’il est logique de croire que les volumes prélevés diminueraient en fonction du contenu initial en eau. Les moyennes, à l’inverse, devraient être semblables puisque les sols sont soumis aux mêmes conditions de saturation en eau. Le test de Kruskal-Wallis confirme qu’il n’y a pas de différence significative entre les distributions de chaque sol (khi-carré : 2,145; ddl : 4 et  $\alpha = 0,709$ ). Ce qui signifie que, pour tous les sols, les volumes prélevés suivent sensiblement la même tendance en fonction du contenu initial en eau.

Tableau 3.3 : Statistique descriptive du volume de solution prélevé (ml) en fonction du contenu initial en eau pour chaque sol.

	n	Min.	Max	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Médiane
Baldwin	18	1,02	34,55	16,86	10,81	64,1	14,24
V. agricole	18	0,00	63,57	18,91	19,25	101,8	13,88
V. forestier	18	2,69	22,87	12,62	7,42	58,8	11,85
Hermine FH	18	0,05	27,57	11,24	8,44	75,1	9,36
Hermine B	18	0,00	43,94	12,78	15,11	118,2	6,98

Le tableau 3.4 montre pour chacun des contenus initiaux en eau les CV du volume prélevé pour les trois microlysismètres servant de répliques d’échantillonnage. Les CV élevés traduisent une faible reproductibilité des microlysismètres soumis à des conditions semblables (même sol et même contenu initial en eau). Bien qu’il n’y ait pas de corrélation significative entre le contenu initial en eau et les CV du volume prélevé (résultats non montrés), la variabilité entre les microlysismètres servant de répliques semble tout de même généralement plus élevée lorsque les contenus initiaux en eau sont moins élevés.

Tableau 3.4 : Coefficient de variation (%) entre les trois microlysismètres d'un même sol.

% saturation du contenu initial en eau	Baldwin	Valleyfield Agricole	Valleyfield Forestier	Hermine FH	Hermine B
100	57,0	56,2	4,0	61,5	35,6
90	36,9	71,2	13,8	37,9	114,5
80	18,1	41,3	17,3	11,5	45,1
70	90,8	43,4	52,4	44,6	57,2
60	70,9	173,2	43,4	29,2	163,7
50	95,3	n.d.	20,4	109,2	119,8

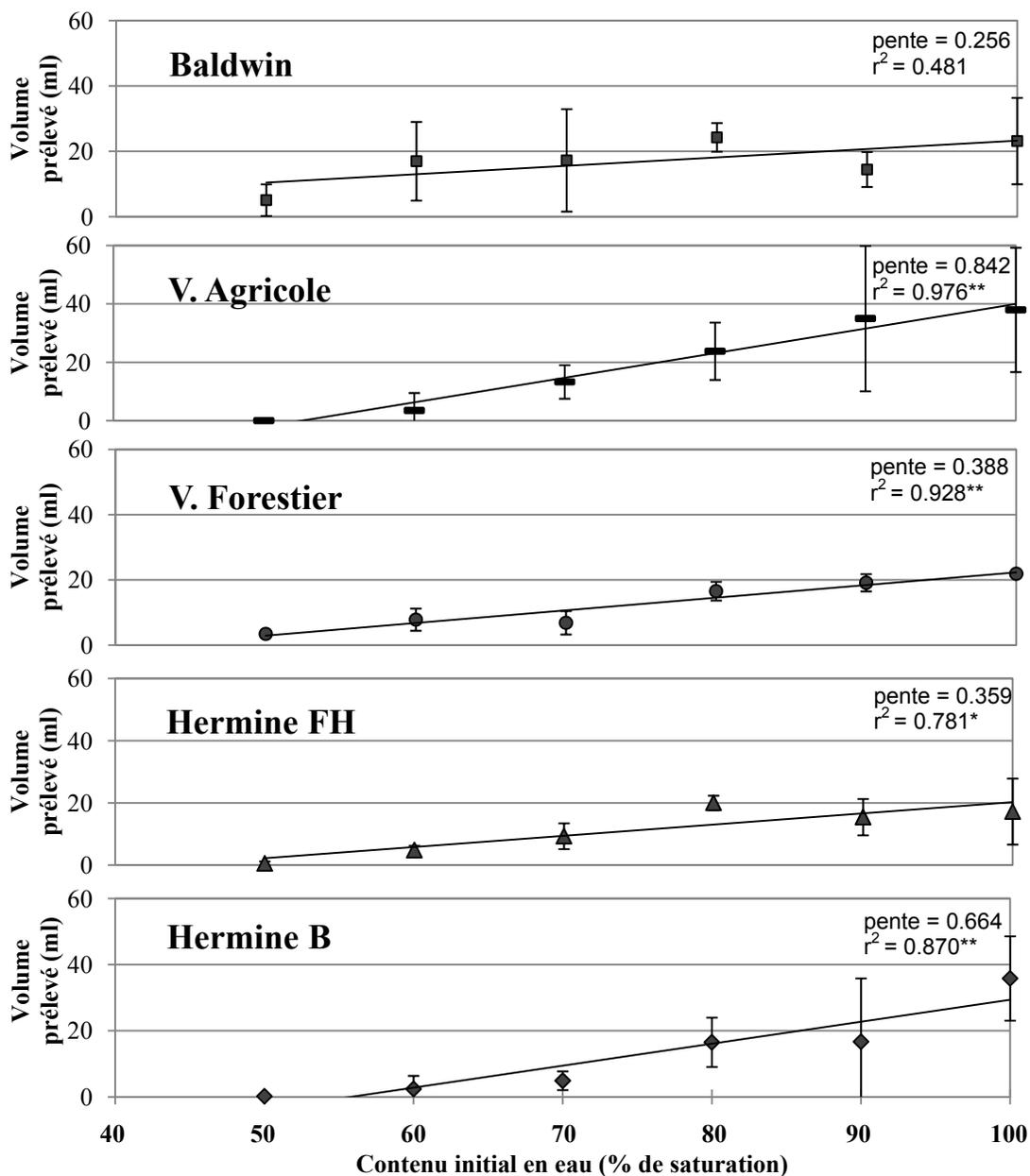


Figure 3.3 : Volume de solution prélevé par microlysismétrie en fonction du contenu initial en eau pour cinq sols. Les valeurs de la pente et du  $r^2$  sont affichées dans les graphiques. Leur niveau de signification est indiqué par \* pour  $\alpha = 0,05$  et par \*\* pour  $\alpha = 0,01$ .

Les volumes prélevés par les microlysismètres en fonction du contenu initial en eau sont présentés à la figure 3.3 pour chaque sol. Les résultats de l'analyse de régression linéaire simple, affichés sur les graphiques, montrent que les volumes prélevés augmentent avec le contenu initial en eau des sols. Cette tendance est significative pour tous les sols à l'exception du sol Baldwin. Ce dernier était pourtant le sol dans lequel les microlysismètres se comportaient le mieux dans le premier essai. Le sol Valleyfield agricole a le plus haut taux d'augmentation (0,842), suivit par l'horizon B de l'hermine (0,664).

### *3.1.1.3. Volume prélevé selon la texture et le contenu en C organique total*

Pour mettre en relation les propriétés des sols et le volume prélevé, des analyses en composante principale ainsi que des corrélations de Spearman ont été effectuées pour illustrer l'ensemble des relations. Ces analyses ont été exécutées sur les données du premier et du deuxième essai séparément. Les données provenant des horizons organiques FH de l'Herminie ont toutefois été écartées puisque l'analyse texturale n'y est pas pertinente.

Pour le premier essai, les analyses ont été faites sur les données du premier et du second prélèvement. Ceux-ci ont les CV entre les répliques d'échantillonnage les moins élevés, et, également, permettent d'intégrer les données de l'horizon B de bas de versant puisque ces prélèvements sont antérieurs aux complications qui ont menées à l'exclusion de ce sol dans les analyses statistiques précédentes. Une analyse en composante principale, qui permet de résumer l'ensemble des interactions dans un espace réduit, a d'abord été produite (tableau 3.5). Les deux premiers axes expliquent 87,4 % de la variance totale des variables. Un graphique de double projection montre les variables qui sont représentées par les vecteurs et les sols qui sont représentés par les points (figure 3.4). Il est possible de voir le lien entre les sols (les objets), et les variables (les vecteurs) en fonction de leur proximité sur le graphique. Notamment, les objets correspondant à l'horizon B de bas de versant et au sol Valleyfield forestier se situent près du vecteur C organique puisqu'ils sont les sols possédant le plus de C organique. De plus, l'angle des vecteurs renseigne sur le niveau de corrélation entre eux. L'opposition entre le C organique et le volume prélevé (Volume P. no1) indique qu'ils sont corrélés de façon négative, alors que deux vecteurs qui sont très rapprochés, comme l'argile et limon, indiquent une corrélation positive (figure 3.4). Le fait que les variables C organique et volume prélevé soient les seules dont la variance est principalement expliquée par l'axe principal 2 (77,7 % et 70,6 % respectivement) confirme le lien entre ces deux variables. D'autant plus que l'absence de

corrélation, représentée par l'angle droit entre deux vecteurs, est évidente entre le volume prélevé et les variables sable, limon et argile.

Tableau 3.5 : Résultats de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté lors du premier prélèvement.

	Axes				Variance totale
	1	2	3	4	
Valeur propre	0.576	0.298	0.121	0.005	1.000
Variance cumulée (%)	57.6	87.4	99.5	100.0	
Somme des valeurs propres					1.000
Variance cumulée (%) par variable					
Sable	99.8	99.9	99.9	100	1.00
Limon	96.3	96.6	99.3	100	1.00
Argile	80.9	81.5	99.0	100	1.00
C organique	4.8	82.5	99.5	100	1.00
Volume P.no1	6.0	76.6	99.7	100	1.00

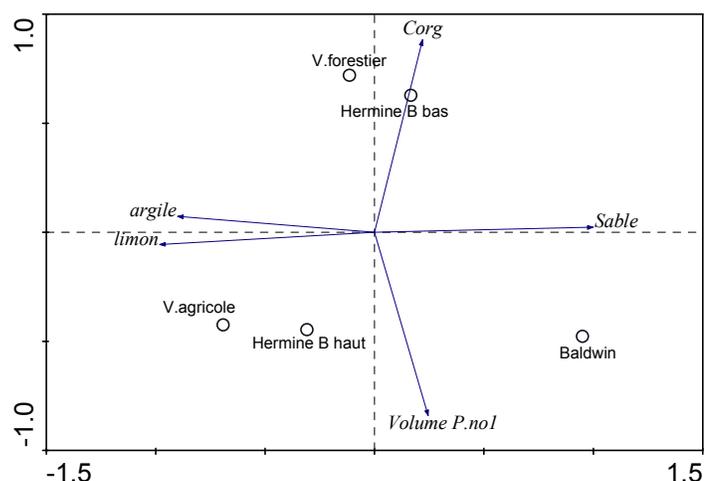


Figure 3.4 : Projection de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté lors du premier prélèvement, où l'axe principal 1 est en X et l'axe principal 2 est en Y.

Les résultats des corrélations de Spearman sont présentés au tableau 3.6. De nouvelles variables ont ici été créées en combinant certaines des quatre propriétés principales du sol afin d'observer la possible interaction de ces propriétés sur le comportement des microlysismètres. Aucune corrélation ne s'avère significative, le faible effectif ( $n = 5$ ) pouvant être en cause. Néanmoins, le sens de la relation nous renseigne tout de même sur la tendance que prend la récolte de solution selon les propriétés. Comme il a été observé dans l'analyse en composante principale, le C organique est la propriété qui a le coefficient de corrélation le plus élevé pour le premier prélèvement et le second. Ceci laisse croire, malgré un coefficient de corrélation non significatif, qu'il ne faut pas négliger cette variable lors de l'évaluation de la capacité des microlysismètres à prélever un volume de solution adéquat.

Tableau 3.6 : Coefficient de corrélation de Spearman ( $\rho_s$ ) entre les propriétés du sol et le volume récolté (n = 5 sols) au premier et au second échantillonnage.

$\rho_s$ ( $\alpha$ )	sable	limon	argile	C org.	argile + limon	C org. + argile	C. org. + argile + limon	C org. + sable
Volume (P.no1)*	-0,100 (0,873)	0,100 (0,873)	0,300 (0,624)	-0,500 (0,391)	0,100 (0,873)	0,000 (1,000)	0,100 (0,873)	-0,100 (0,873)
Volume (P.no2)*	0,200 (0,747)	-0,200 (0,747)	-0,100 (0,873)	-0,600 (0,285)	-0,200 (0,747)	-0,400 (0,505)	-0,200 (0,747)	0,200 (0,747)

\*P.no1 et no2 signifient prélèvement numéro 1 et 2

Les résultats de l'analyse en composante principale du deuxième essai montrent que la majorité de la variance des différentes variables est expliquée par le premier axe principal et que 94 % de la variance totale est expliquée par les deux premiers axes (tableau 3.7). Sur la projection graphique de ces résultats, les vecteurs représentant des particules fines (limon et argile) s'opposent au vecteur associé aux particules plus grossières (sable) (figure 3.5). Entre ces deux extrêmes se déclinent, en ordre, les différents contenus initiaux en eau, allant du contenu à 100 % de saturation du côté des particules fines jusqu'au contenu à 50 % de saturation qui semble fortement corrélé avec le contenu en sable. Notamment, dans cette ordination le vecteur du contenu initial en eau de 60 % s'oppose au vecteur argile, montrant une nette corrélation négative, alors que les vecteurs de 90 % et de 100 % de contenu en eau semblent liés au limon. Le vecteur C organique est, toutefois, isolé de cet ensemble. Il s'agit effectivement de la seule variable dont la variance est presque entièrement expliquée par l'axe 2 (99.6 %).

Tableau 3.7 : Résultats de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume récolté pour différents contenus initiaux en eau.

	Axes				Variance totale
	1	2	3	4	
Valeur propre	0.610	0.331	0.059	0.000	1,000
Variance cumulée (%)	61.0	94.1	100.0	-	
Somme des valeurs propres					1,000
Variance cumulée (%) par variable					
Sable	92.4	94.2	1.000	0.0000	1.00
Limon	85.6	92.2	1.000	0.0000	1.00
Argile	92.3	99.0	1.000	0.0000	1.00
C organique	00.2	99.8	1.000	0.0000	1.00
Volume 100%	65.1	75.3	1.000	0.0000	1.00
Volume 90%	48.0	91.8	1.000	0.0000	1.00
Volume 80%	10.4	99.6	1.000	0.0000	1.00
Volume 70%	31.1	99.9	1.000	0.0000	1.00
Volume 60%	95.3	99.0	1.000	0.0000	1.00
Volume 50%	89.4	90.1	1.000	0.0000	1.00

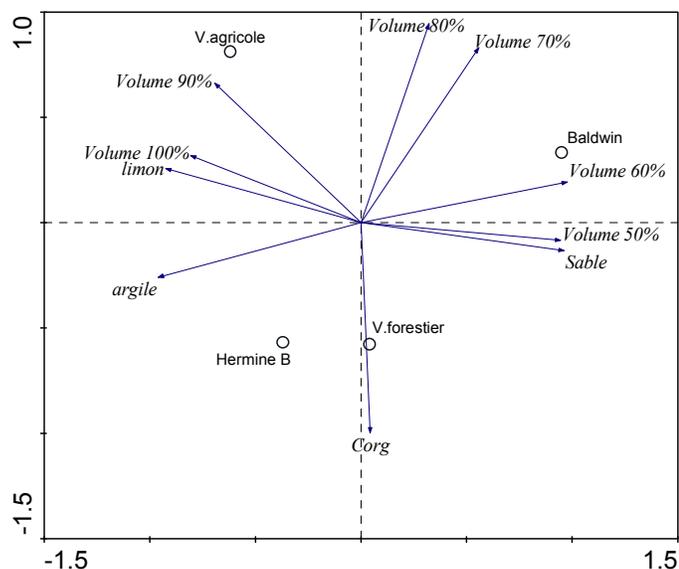


Figure 3.5 : Projection de l'analyse en composante principale des propriétés du sol et du volume prélevé pour différents contenus initiaux en eau, où l'axe principale 1 est en X et l'axe principale 2 est en Y.

Les résultats des corrélations de Spearman du deuxième essai portant sur les différents contenus initiaux en eau et leurs relations entre les propriétés du sol sont présentés au tableau 3.8. Lorsque le sol est à saturation, le volume de solution prélevé n'est influencé par aucune propriété du sol. Par contre, lorsque le contenu initial en eau diminue, les corrélations significatives ( $\alpha = 0,01$ ) observées avec l'analyse en composante principale apparaissent avec l'une ou l'autre des propriétés du sol. Notamment, les contenus en eau de 60 % à 80 % de saturation sont corrélés négativement avec l'argile et la combinaison argile et C organique. À l'opposé, une corrélation positive s'observe entre le contenu en eau à 50 % de saturation et la combinaison sable et C organique. Toutefois, le C organique seul n'est corrélé significativement avec aucun des volumes prélevés associés aux différents contenus en eau. Néanmoins, lorsque le C organique est combiné avec l'une ou l'autre des propriétés texturales, il y a quatre corrélations significatives qui sont obtenues, montrant de nouveau le rôle central du C organique sur la quantité de solution prélevée par les microlysismètres. En somme, lorsque le contenu initial en eau est minimal (50 %), les sols ayant le plus de sable produisent le plus de volume, puis, en augmentant le contenu initial de 60 % à 80 %, l'abondance d'argile et de C organique nuisent au prélèvement, tandis que les sols avec beaucoup de limon sont avantagés avec un contenu initial en eau de 90 %. Enfin, lorsque les sols sont à saturation (100 %) les propriétés du sol ne semblent pas influencer l'efficacité des microlysismètres.

Tableau 3.8 : Coefficient de corrélation de Spearman ( $\rho_s$ ) entre les propriétés du sol et le volume de solution prélevé variant selon le contenu initial en eau des sols (n = 4 sols).

$\rho_s$ ( $\alpha$ )	sable	limon	argile	C org.	argile + limon	C org. + argile	C. org. + argile + limon	C org. + sable
Volume 100% <sup>1</sup>	-0,632 (0,368)	0,400 (0,600)	0,600 (0,400)	-0,800 (0,200)	0,632 (0,368)	0,000 (1,000)	0,400 (0,600)	-0,800 (0,200)
Volume 90%	-0,949 (0,051)	1,00**	0,400 (0,600)	-0,200 (0,800)	0,949 (0,051)	0,200 (0,800)	1,00**	-0,800 (0,200)
Volume 80%	0,316 (0,684)	-0,200 (0,800)	-0,800 (0,200)	-0,600 (0,400)	-0,316 (0,684)	-1,00**	-0,200 (0,800)	0,400 (0,600)
Volume 70%	0,316 (0,684)	-0,200 (0,800)	-0,800 (0,200)	-0,600 (0,400)	-0,316 (0,684)	-1,00**	-0,200 (0,800)	0,400 (0,600)
Volume 60%	0,632 (0,368)	-0,400 (0,600)	-1,00**	0,000 (1,000)	-0,632 (0,368)	-0,800 (0,200)	-0,400 (0,600)	0,800 (0,200)
Volume 50%	0,949 (0,051)	-0,800 (0,200)	-0,800 (0,200)	0,400 (0,600)	-0,949 (0,051)	-0,400 (0,600)	-0,800 (0,200)	1,00**

1. Pourcentage de saturation du contenu initial en eau des sols.

\*\* Significatif à  $\alpha = 0,01$

## 3.2. Stabilisation des concentrations obtenues par microlysométrie

### 3.2.1. Expériences avec des solutions

#### 3.2.1.1. Évolution temporelle des concentrations en métaux et du pH

Le but de cette première expérience est de déterminer la durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations en métaux traces dans les solutions prélevées par microlysométrie. L'expérience consiste à observer l'évolution de ces concentrations lors d'un échantillonnage en continu et de les comparer aux concentrations de la solution initiale qui est la valeur de référence servant de contrôle. Les éléments majeurs n'ont pas été dosés dans cette expérience puisque Langlois (2007) a montré qu'en solution les microlysomètres n'avaient pas d'effet significatif sur les cations et anions majeurs, et ce pour cinq types de solutions naturelles ayant des concentrations en COD (1,2 à 17,7 mg L<sup>-1</sup>) et des valeurs de pH (4,5 à 6,5) différentes.

Le tableau 3.9 présente la description statistique des valeurs de pH et des concentrations en métaux traces obtenues par microlysométrie lors de cette série de prélèvements. Notamment, la moyenne et la médiane de chaque métal sont très semblables. Pour Cd, Cu et Zn, les valeurs minimales sont extrêmes, soit trois fois plus petites que leur écart-type respectif. Le Pb a un comportement inverse avec une valeur maximale cinq fois plus élevée que son écart-type. Quant au pH, il varie très peu entre le début et la fin des prélèvements (CV de 4,9 % pour les concentrations en H<sup>+</sup>).

Tableau 3.9 : Statistiques descriptives des concentrations en métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) et du pH dans les solutions prélevées par microlysométrie.

	n	Min.	Max.	Moyenne	Écart-type	CV (%)	Médiane
pH	20	4,32	4,40	4,37	0,02	4,9	4,37
Cd	21	0,0065	0,0104	0,0097	0,0009	9,7	0,0100
Cu	21	0,118	0,207	0,187	0,022	12,0	0,196
Ni	21	0,026	0,059	0,039	0,008	20,5	0,037
Pb	21	0,050	0,178	0,070	0,036	50,8	0,056
Zn	21	0,440	1,671	1,454	0,313	21,6	1,582

Afin d'identifier la durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance de concentrations, des graphiques montrant l'évolution des concentrations pour chaque métaux en fonction du temps (fonctionnement du système de pompage en continu) ont été produits (figure 3.6). Les coefficients de variation des valeurs des solutions initiales sont sous les 4 % pour Cd, Cu, Pb, Zn et de 7 % pour Ni, et montrent la stabilité de ces concentrations qui servent de références dans les graphiques (ligne tiretée) pour les valeurs obtenues par microlysométrie. Comme il a été vu précédemment, les tendances des concentrations de Cd, Cu Zn et, dans une moindre mesure, Ni, des solutions prélevées par microlysométrie sont très semblables. C'est-à-dire que les concentrations du premier prélèvement effectué après 1,5 heure de fonctionnement sont très basses par rapport aux concentrations de la solution de référence, puis elles augmentent rapidement pour atteindre un plateau correspondant aux valeurs de référence après environ 10 heures de prélèvement. Pour le Pb un comportement inverse est observé, c'est-à-dire que la valeur du premier prélèvement est très élevée par rapport à la concentration initiale, mais, dès le deuxième prélèvement le Pb atteint son plateau autour de cette valeur de référence. Ainsi, dans les solutions obtenues par microlysométrie, tous les métaux atteignent rapidement un état stable, bien que, vers la fin de la série de prélèvements, leurs concentrations tendent à s'éloigner de nouveau des valeurs de référence rompant alors tranquillement l'équilibre. Le pH a également été mesuré afin de refléter l'état général des solutions. La même tendance que pour les métaux s'observe pour le pH. La solution du premier prélèvement montre un pH considérablement plus faible que les autres valeurs, mais dès le deuxième prélèvement le pH devient stable et similaire à la valeur de référence.

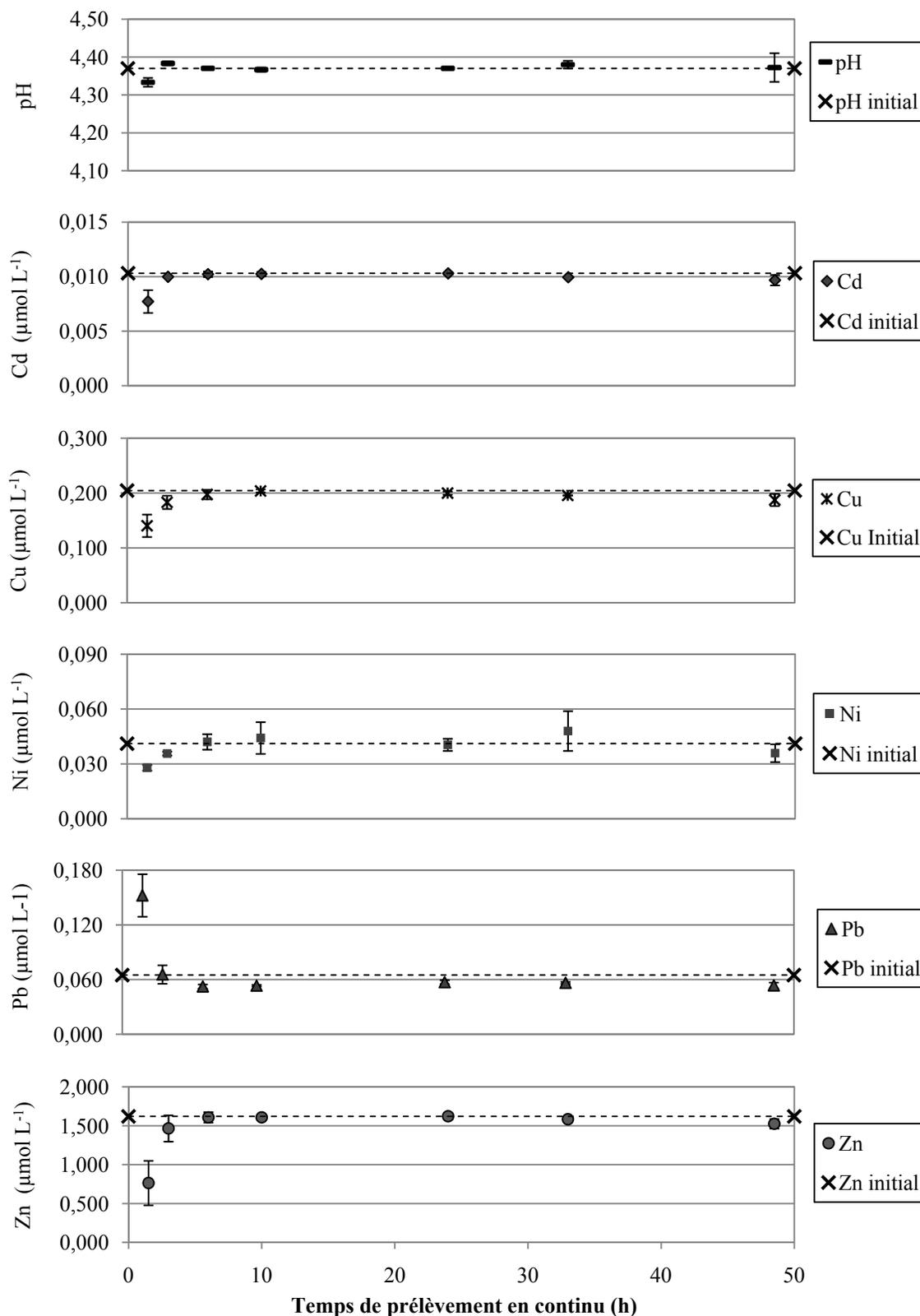


Figure 3.6 : Durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations de métaux et du pH dans les solutions prélevées par microlysométrie. La ligne tiretée représente la valeur à atteindre, soit celle de la concentration de la solution initiale.

Afin de caractériser la capacité de sorption (adsorption et désorption) des microlysismètres, la figure 3.7 présente le ratio de la différence de concentration entre la solution initiale et la solution prélevée par microlysismétrie sur la valeur de référence, soit la concentration de la solution initiale. De cette façon, le pourcentage de métaux adsorbés ou désorbés au cours de cette série de prélèvements est obtenu. Ce graphique met en évidence le fait que le matériel des microlysismètres interagit avec les métaux lors des premiers échantillonnages, puis qu'un équilibre s'établit par la suite entre ces composantes. Une appréciation qualitative basée sur les critères fixés par Rais *et al.* (2006) permet d'évaluer le comportement de sorption des microlysismètres pour chaque métal (tableau 3.10). Ainsi, pour le premier prélèvement les microlysismètres ont une adsorption forte (Zn) à modérée (Cd, Ni, Cu) et une forte désorption pour le Pb. Par contre, pour la fourchette de temps entre 3 h et 24 h, la capacité de sorption pour tous les métaux est de négligeable à faible. Les futurs échantillonnages en solution avec les microlysismètres devraient alors se faire à l'intérieur de cet intervalle de temps.

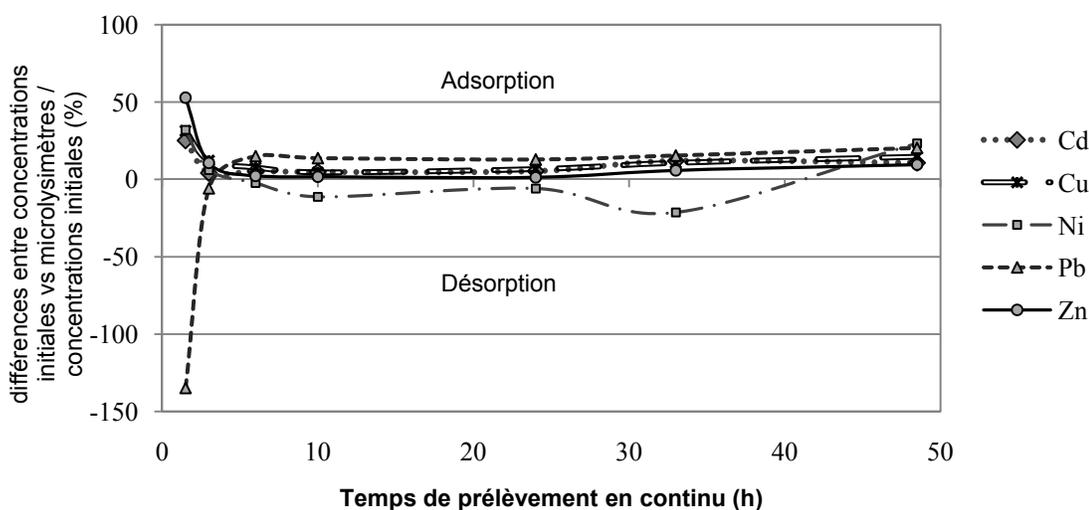


Figure 3.7 : Pourcentage des concentrations de métaux qui ont été adsorbés ou libérés par les microlysismètres en fonction des concentrations en métaux dans la solution initiale.

Tableau 3.10 : Évaluation qualitative<sup>1</sup> du comportement de sorption<sup>2</sup> des microlysismètres.

Temps	Cd	Ni	Pb	Cu	Zn
1,5	++	++	---	++	+++
3	0	+	-	+	+
6	0	0	+	+	0
10	0	-	+	0	0
24	0	-	+	+	0
33	+	--	+	+	+
48,5	+	++	++	+	+

1. Les critères qualitatifs fixés par Rais *et al.* (2006) sont: < 5 % = sorption négligeable (0), [5 à 20 %] = faible sorption (+), [20 à 40 %] = sorption modérée (++), > 40 % = forte sorption (+++).

2. Le signe + représente l'adsorption et le signe - représente la désorption

### 3.2.2. Expériences avec des sols

#### 3.2.2.1. Évolution temporelle des concentrations en métaux et du pH.

La durée nécessaire à la stabilisation des concentrations en métaux traces dans les solutions prélevées par microlysométrie sera déterminée cette fois-ci à partir d'expérience en sol. Cette évaluation permet notamment de vérifier si les microlysomètres sont durables pour des études de suivi sur le terrain. Les microlysomètres ont été utilisés lors d'une série de prélèvements de solution de façon successive dans différents sols. Les statistiques descriptives des concentrations en métaux et des valeurs de pH des solutions prélevées par microlysométrie pour l'ensemble des sols sont décrites au tableau 3.11. Les sols de l'Hermine sont divisés entre bas et haut de versant et, pour chacune de ces zones, il y a deux sites d'échantillonnage dont les résultats ont été combinés. En comparant les concentrations moyennes des métaux entre les différents sols, il en ressort que le sol Valleyfield forestier obtient les concentrations en Cd, Cu et Zn les plus élevées alors que l'horizon FH de bas de versant de l'Hermine a le plus haut niveau de Ni et de Pb dans sa solution de sol. Notamment, les concentrations en Pb dans les solutions des horizons FH (bas et haut de versant) sont deux ordres de grandeur plus élevées que les concentrations rencontrées dans les autres sols. Le sol Valleyfield forestier obtient des concentrations en Zn également supérieures d'au moins deux ordres de grandeur par rapport aux sols de l'Hermine et celui de Baldwin. À l'opposé, les solutions des horizons B ont les plus faibles concentrations pour tous les métaux. Étrangement, le sol Baldwin, qui était considéré comme potentiellement contaminé, obtient également de faibles concentrations en métaux dans ses solutions. La solution prélevée de ce dernier sol a le pH le plus basique (8,08) alors que celle de l'horizon FH de haut de versant de l'Hermine a le plus acide (4,32).

La variabilité temporelle des concentrations en métaux pour chacun des prélèvements et pour chaque sol sont présentés aux figures 3.9 à 3.13. La valeur de l'axe X associée à chaque point du graphique représente la fin de la période d'un prélèvement ayant une durée de huit heures, tandis que la valeur de l'axe Y correspond à la moyenne des concentrations obtenues par trois microlysomètres servant de répliques d'échantillonnage. Le nombre de prélèvements et leur position temporelle sont différents selon les sols en raison de problèmes rencontrés avec le système de prélèvement et parce que cette expérience s'est réalisée en deux essais, chacun incorporant des sols différents. Également des valeurs de référence correspondant aux autres méthodes de prélèvement de solution de sol ont été ajoutées à titre indicatif. Dans le but d'alléger la présentation des résultats, un seul des quatre sites de l'Hermine (deux en bas de versant et deux en haut de versant) est présenté pour les horizons B et FH. Les résultats pour les

autres sites sont présentés en Annexe I. Cette décision a été prise puisque les quatre sites présentent des tendances similaires. Pour valider ce fait, la tendance temporelle des concentrations en Cd pour les quatre sites, et pour les horizons B et FH, est présentée à la figure 3.8.

Tableau 3.11 : Statistiques descriptives des concentrations en métaux ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) et du pH dans les solutions prélevées par microlysibilité.

Sols	n	Min.	Max.	moyenne	Ecart-type	CV (%)	médiane
<b>pH</b>							
Baldwin	24	7,96	8,27	8,08	0,09	20,4	8,09
V. agricole	24	5,37	5,93	5,65	0,18	43,4	5,76
V. forestier	24	5,89	6,29	6,00	0,09	18,0	5,99
Hermine FH bas	42	4,47	5,40	4,79	0,34	67,8	4,89
Hermine FH haut	42	4,05	4,53	4,32	0,10	25,5	4,34
Hermine B bas	43	4,91	5,99	5,45	0,26	67,6	5,55
Hermine B haut	47	5,39	6,04	5,69	0,15	35,6	5,72
<b>Cd</b>							
Baldwin	21	0,0003	0,0011	0,0006	0,0002	37,5	0,0005
V. agricole	20	0,0120	0,0316	0,0224	0,0055	24,5	0,0216
V. forestier	5	0,0656	0,1382	0,0888	0,0293	33,0	0,0751
Hermine FH bas	50	0,0034	0,0276	0,0115	0,0080	69,7	0,0067
Hermine FH haut	50	0,0035	0,0119	0,0071	0,0022	31,2	0,0068
Hermine B bas	45	0,0000	0,0111	0,0009	0,0016	169,	0,0007
Hermine B haut	48	0,0002	0,0011	0,0005	0,0002	37,8	0,0005
<b>Cu</b>							
Baldwin	21	0,028	0,175	0,067	0,036	54,3	0,063
V. agricole	20	0,184	0,451	0,323	0,071	22,0	0,320
V. forestier	5	0,519	0,961	0,665	0,177	26,6	0,597
Hermine FH bas	50	0,096	1,960	0,447	0,412	92,1	0,268
Hermine FH haut	50	0,086	0,318	0,163	0,050	30,4	0,160
Hermine B bas	45	0,026	0,443	0,061	0,082	134,	0,037
Hermine B haut	48	0,011	0,167	0,031	0,022	71,3	0,026
<b>Ni</b>							
Baldwin	21	0,068	0,129	0,099	0,019	19,0	0,098
V. agricole	20	0,050	0,095	0,078	0,014	17,6	0,079
V. forestier	5	0,081	0,198	0,124	0,046	37,4	0,107
Hermine FH bas	50	0,067	0,741	0,188	0,126	66,8	0,134
Hermine FH haut	50	0,054	0,131	0,094	0,021	22,1	0,095
Hermine B bas	45	0,011	0,169	0,024	0,028	117,	0,016
Hermine B haut	48	0,006	0,084	0,014	0,011	78,7	0,011
<b>Pb</b>							
Baldwin	21	0,0014	0,0093	0,0050	0,0026	51,4	0,0046
V. agricole	20	0,0034	0,0124	0,0070	0,0020	29,1	0,0067
V. forestier	5	0,0061	0,0101	0,0076	0,0018	23,4	0,0065
Hermine FH bas	50	0,0653	0,6220	0,2475	0,1583	64,0	0,1686
Hermine FH haut	50	0,0866	0,2699	0,1619	0,0387	23,9	0,1570
Hermine B bas	45	0,0008	0,0140	0,0019	0,0021	110,	0,0012
Hermine B haut	48	0,0002	0,0071	0,0009	0,0010	114,	0,0006
<b>Zn</b>							
Baldwin	21	0,063	0,169	0,106	0,030	28,0	0,107
V. agricole	20	5,055	11,547	9,001	1,745	19,4	9,024
V. forestier	5	34,488	66,171	45,503	12,434	27,3	41,148
Hermine FH bas	50	0,421	4,395	1,589	1,193	75,1	0,929
Hermine FH haut	50	0,862	2,471	1,574	0,433	27,5	1,592
Hermine B bas	45	0,076	1,174	0,203	0,166	81,9	0,189
Herrmine B haut	48	0,020	0,097	0,054	0,020	36,3	0,050

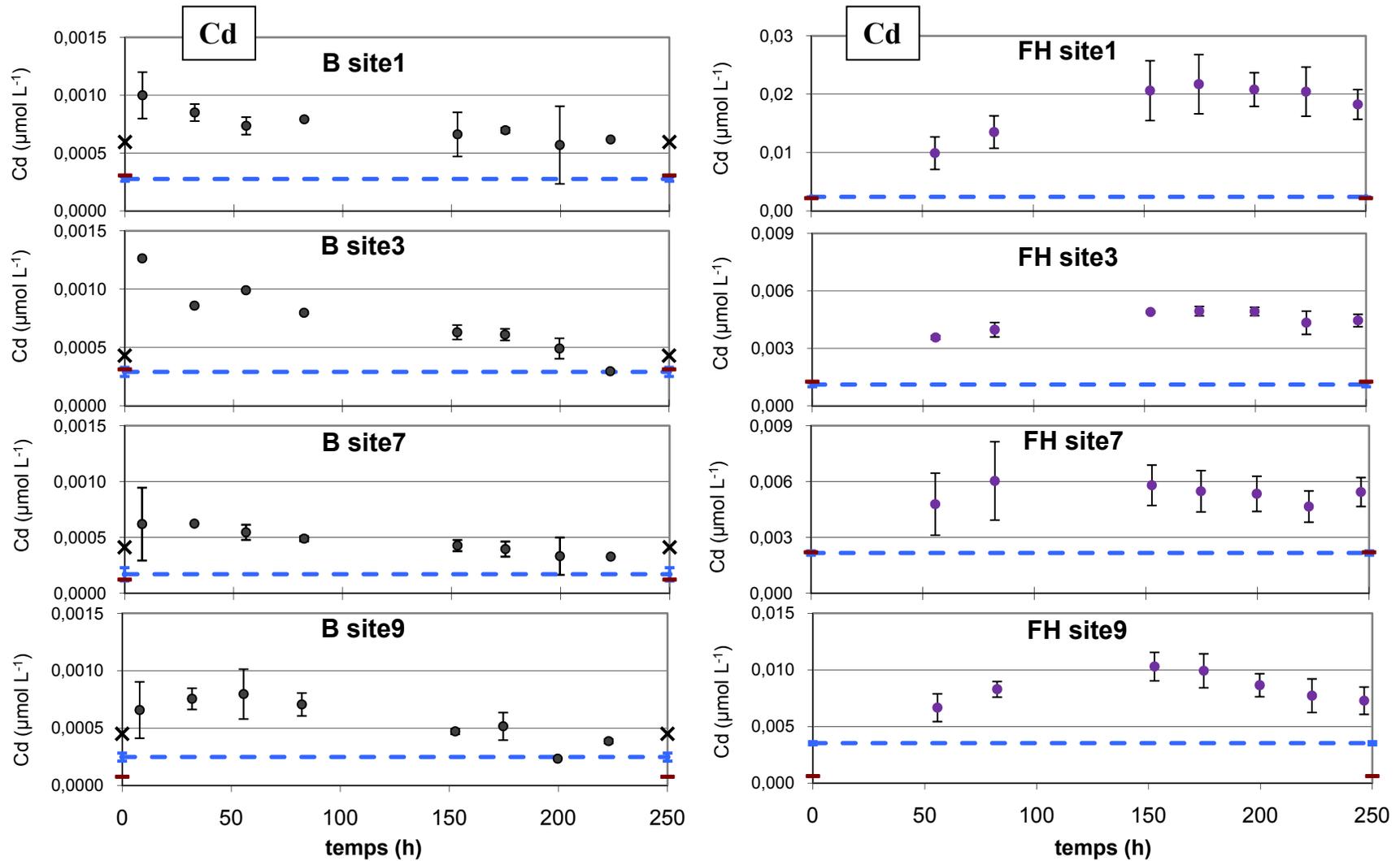


Figure 3.8 : Tendence temporelle des concentrations en Cd pour les horizons B et FH provenant des quatre sites de l'Herminie. Les sites 1 et 3 sont situés en bas de versant et les sites 7 et 9 en haut de versant (voir figure 2.5). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un x alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y.

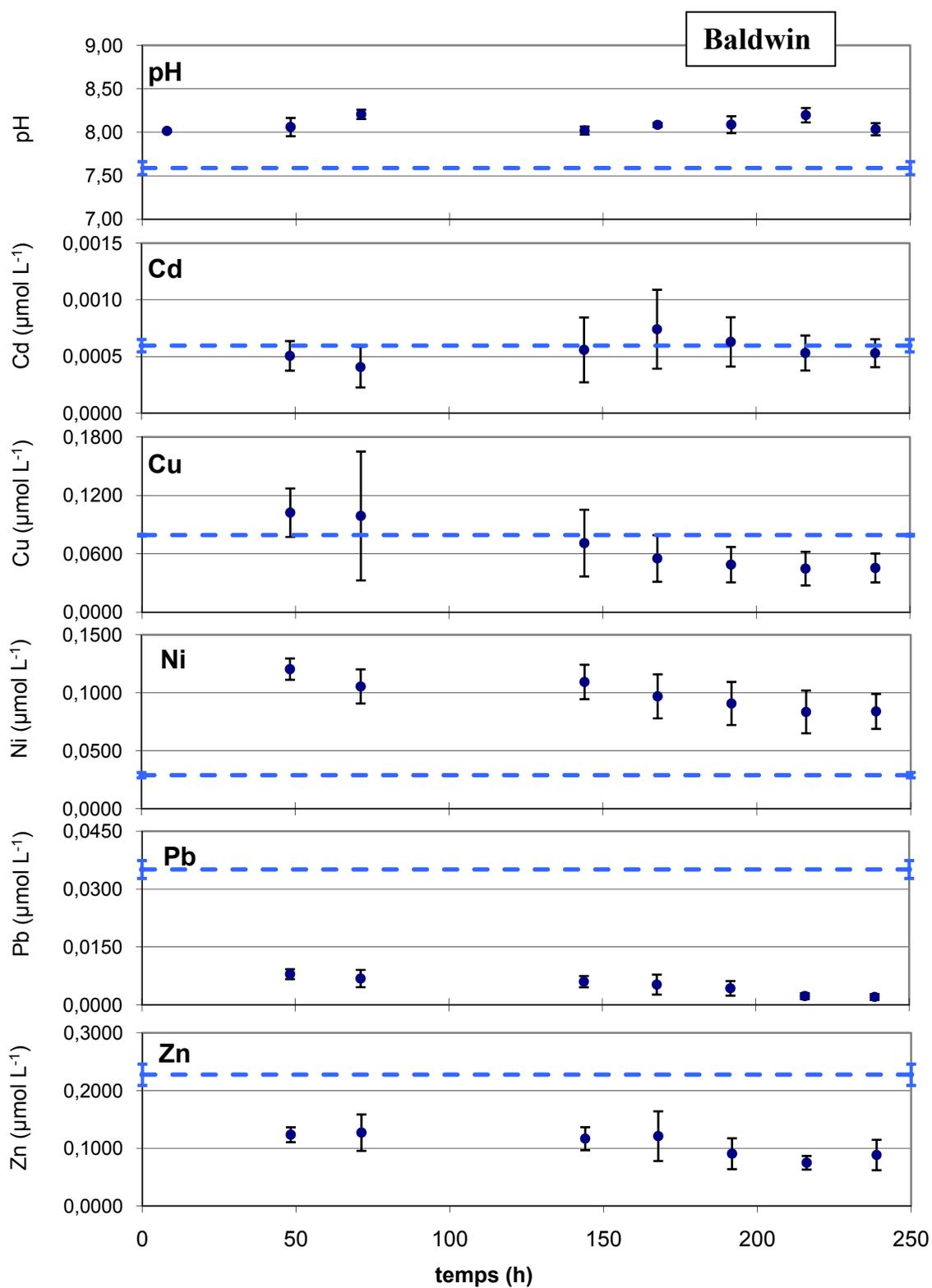


Figure 3.9 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Baldwin. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y.

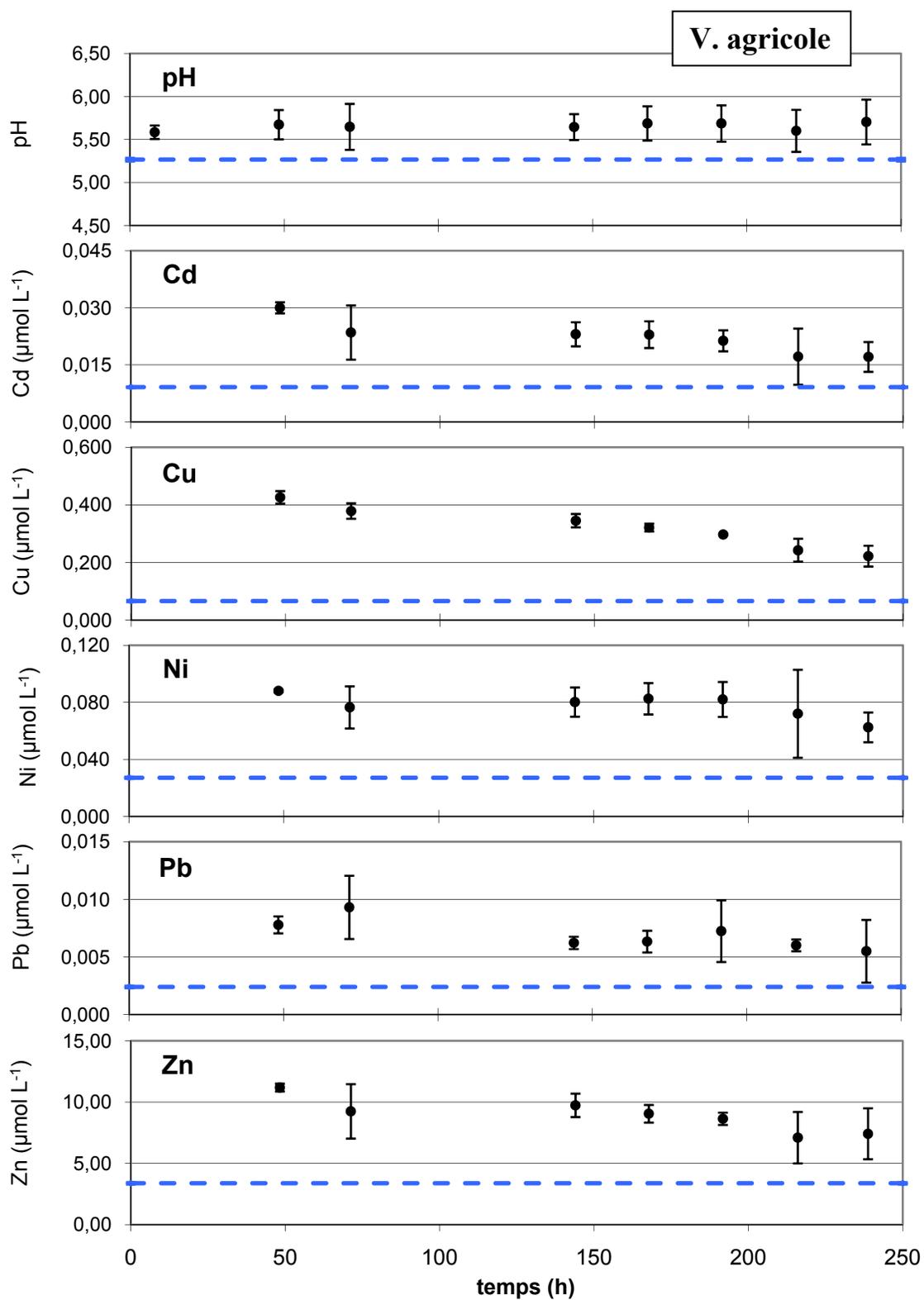


Figure 3.10 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield agricole. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y.

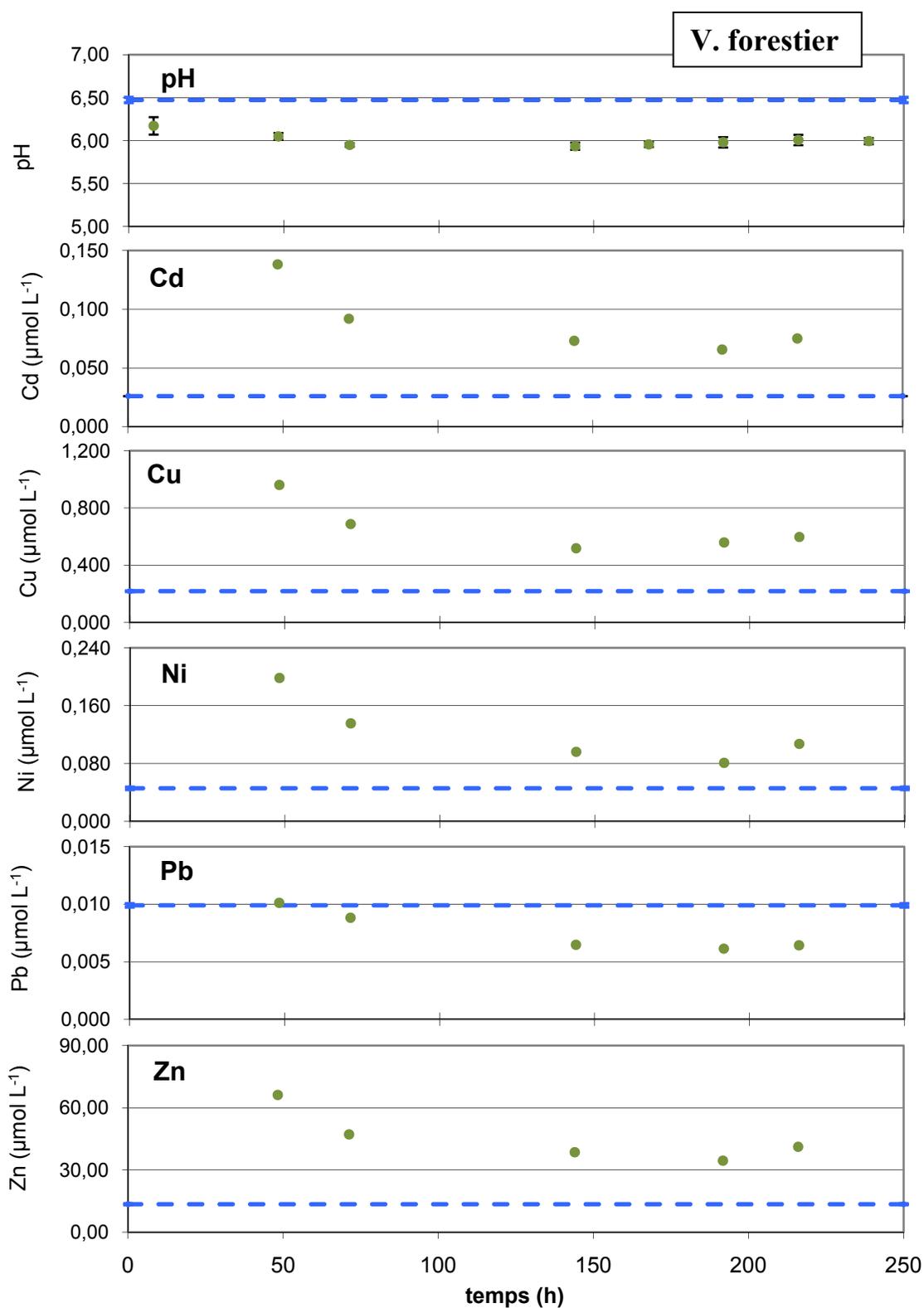


Figure 3.11 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield forestier. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y.

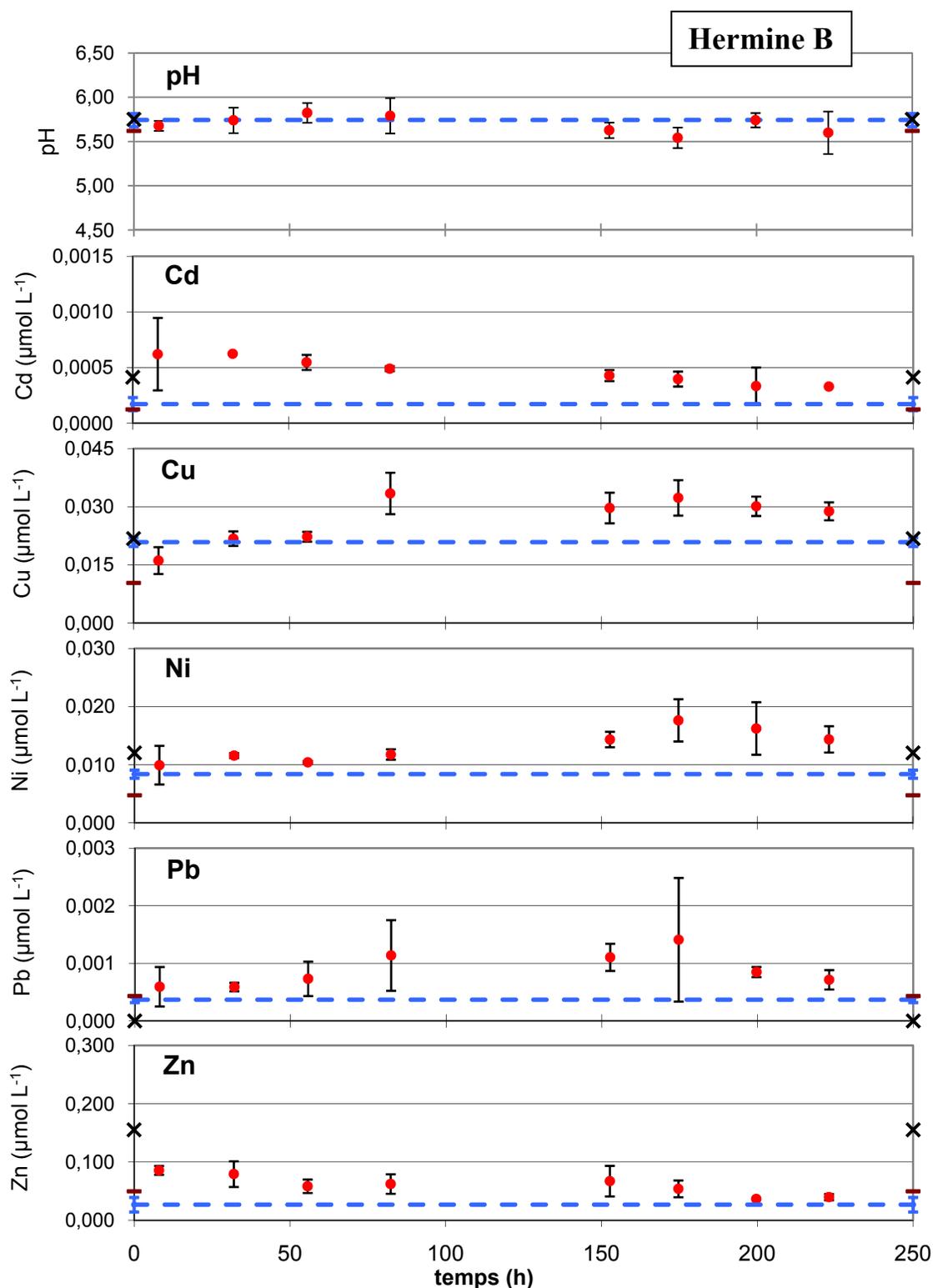


Figure 3.12 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysimétrie dans l'horizon B de l'Hermine (site 7 haut de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y.

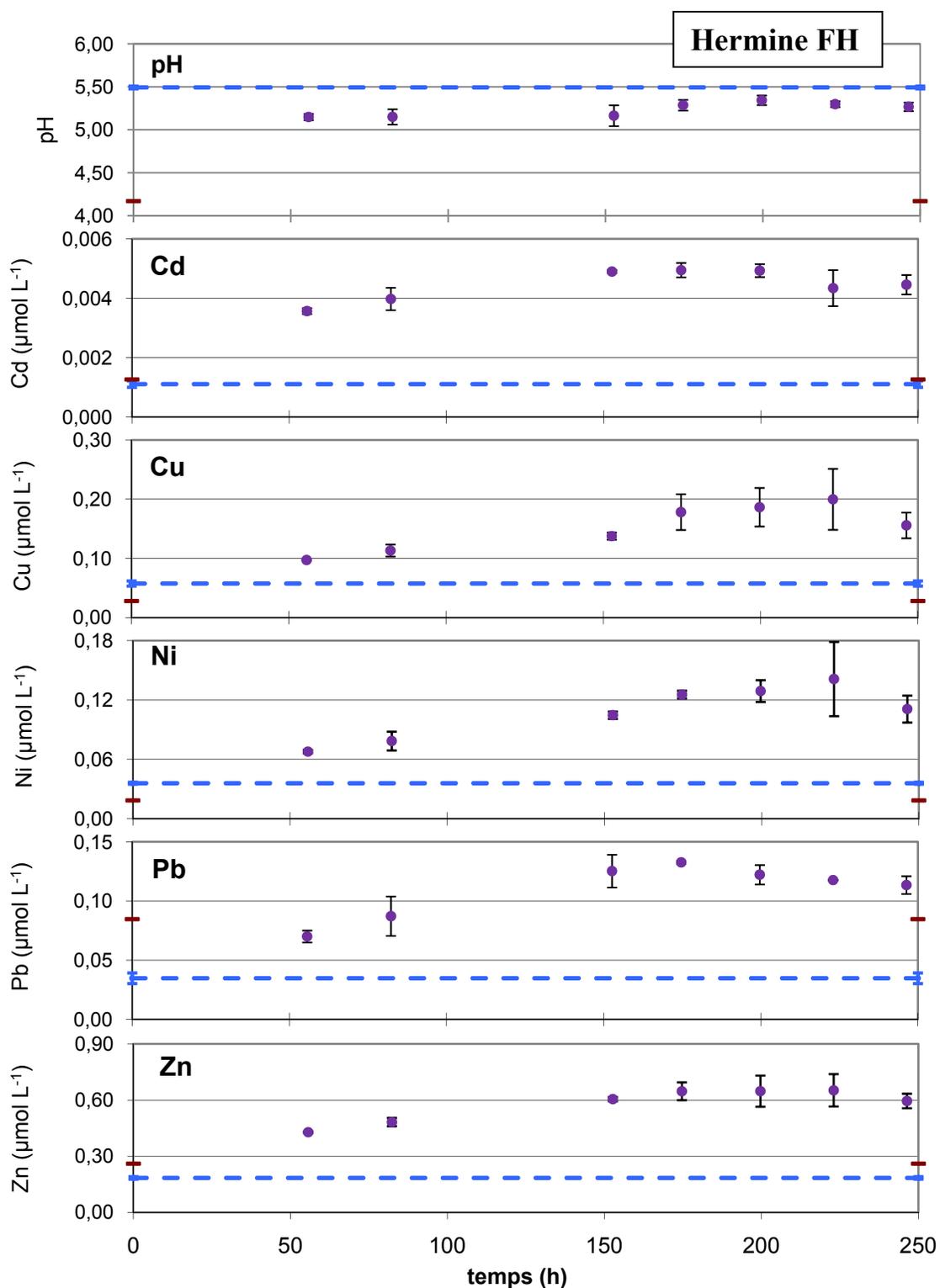


Figure 3.13 : Évolution des concentrations en métaux et du pH lors d'une série de prélèvements par microlysimétrie dans l'horizon FH de l'Hermine (site 3 bas de versant). La ligne tirée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y.

Le pH est relativement stable pour tous les sols. Il est également très près des valeurs de l'extrait à l'eau, soit environ 0,5 au dessus (Baldwin, Valleyfield agricole) ou 0,5 en dessous (Valleyfield forestier, Hermine FH) ou même égale (Hermine B). D'ailleurs, le pH des solutions de l'Hermine B est le même pour toutes les méthodes. Les concentrations de tous les métaux des solutions de l'horizon FH sont au-dessus des valeurs de l'extrait à l'eau et du lysimètre à gravité et tendent à s'en éloigner avec le nombre de prélèvements. Le premier prélèvement semble donc le plus représentatif des autres méthodes pour les horizons FH, bien que les concentrations des derniers prélèvements semblent atteindre une certaine stabilité notamment pour Cd, Pb et Zn. Les tendances observées pour le sol Valleyfield forestier sont les mêmes pour tous les métaux. Le sol Valleyfield agricole et l'horizon B de l'Hermine ont des tendances semblables, soit que les concentrations en Cd, Zn de ces deux sols et le Cu du Valleyfield agricole diminuent avec le nombre de prélèvements en se rapprochant des concentrations des valeurs de références. Le Ni, le Pb et le Cu de l'horizon B sont similaires aux valeurs de l'extrait à l'eau au début de la série, puis, légèrement, leurs concentrations augmentent à partir du 4<sup>e</sup> prélèvement. Pour le sol Baldwin, le Cd obtient le meilleur résultat en obtenant des valeurs équivalentes à l'extrait à l'eau et stables tout au long des prélèvements. Les concentrations des autres métaux du sol Baldwin tendent plutôt à diminuer légèrement avec le nombre de prélèvements tout en s'éloignant de la valeur de référence. Néanmoins, pour l'ensemble des sols, les concentrations des métaux tendent généralement à se stabiliser vers la fin de la série de prélèvements.

La reproductibilité des microlysismètres est évaluée en fonction des coefficients de variation (CV) entre les concentrations obtenues par les trois microlysismètres d'un même sol servant de répliques d'échantillonnage (tableau 3.12). Malheureusement, il n'y a pas de données de CV pour les métaux du sol Valleyfield forestier car les solutions répliques ont dues être combinées afin d'obtenir un volume de solution suffisant pour les analyses chimiques. Les moyennes des CV pour l'ensemble des prélèvements montrent que les concentrations de l'horizon FH se reproduisent mieux que celles des autres sols pour Cd, Ni, Pb et Zn. À l'inverse, la moyenne des CV est plus élevée pour Baldwin (Cd, Cu, Zn) et pour Valleyfield agricole (pH, Ni).

Tableau 3.12 : Coefficient de variation (%) entre les concentrations en métaux provenant des microlysismètres d'un même sol (trois microlysismètres / sol) pour chaque prélèvement.

Prélèvement		Baldwin	Valleyfield agricole	Valleyfield forestier	Hermine FH (site 3)	Hermine B (site 7)
pH	P 1	2,6	18,8	22,4	8,2	13,0
	P 2	24,5	42,4	9,2	19,3	35,7
	P 3	11,8	66,8	4,6	29,3	23,8
	P 4	10,9	37,2	9,8	14,8	41,3
	P 5	5,8	49,9	7,0	12,7	19,3
	P 6	23,0	52,9	14,0	8,2	28,3
	P 7	19,8	61,0	13,8	11,5	18,9
	P 8	16,1	65,4	8,1	n.d	53,8
Cd	P 1	n.d	n.d	n.d	2,8	52,6
	P 2	25,8	4,8	n.d	9,5	0,8
	P 3	44,2	30,3	n.d	1,0	12,3
	P 4	51,2	13,7	n.d	4,9	4,5
	P 5	47,0	15,3	n.d	4,5	11,7
	P 6	34,6	12,9	n.d	14,0	17,0
	P 7	29,0	43,0	n.d	7,3	50,2
	P 8	23,3	22,9	n.d	n.d	0,2
Cu	P 1	n.d	n.d	n.d	1,1	21,5
	P 2	24,3	5,1	n.d	9,0	8,6
	P 3	66,9	7,1	n.d	4,5	5,6
	P 4	48,2	6,7	n.d	16,9	16,0
	P 5	43,3	4,2	n.d	17,5	13,3
	P 6	37,2	1,1	n.d	25,8	14,2
	P 7	38,5	16,4	n.d	13,9	8,3
	P 8	32,5	16,3	n.d	n.d	8,1
Ni	P 1	n.d	n.d	n.d	2,6	33,4
	P 2	7,6	1,1	n.d	12,0	3,6
	P 3	14,0	19,3	n.d	3,6	2,1
	P 4	13,6	12,7	n.d	3,1	7,6
	P 5	19,6	13,3	n.d	8,6	9,3
	P 6	20,5	14,9	n.d	26,5	20,6
	P 7	22,0	42,7	n.d	12,3	27,8
	P 8	17,9	16,6	n.d	n.d	15,8
Pb	P 1	n.d	n.d	n.d	7,2	57,5
	P 2	16,1	9,5	n.d	19,0	12,5
	P 3	32,8	29,5	n.d	11,1	40,9
	P 4	24,2	8,6	n.d	0,8	53,9
	P 5	49,2	14,8	n.d	6,7	21,3
	P 6	43,8	37,0	n.d	0,2	76,1
	P 7	33,2	8,5	n.d	6,6	10,3
	P 8	36,1	49,5	n.d	n.d	23,6
Zn	P 1	n.d	n.d	n.d	0,8	8,9
	P 2	10,4	2,8	n.d	4,6	27,8
	P 3	24,7	24,0	n.d	1,8	19,8
	P 4	17,1	9,8	n.d	7,4	26,9
	P 5	35,5	7,9	n.d	12,8	39,1
	P 6	29,4	5,8	n.d	13,3	26,7
	P 7	15,8	29,6	n.d	6,5	4,2
	P 8	29,8	28,0	n.d	n.d	13,2

n.d : les données sont non disponibles en raison du volume limité de solution disponible pour les analyses chimiques

Généralement, la variabilité des répliques de laboratoire est considérée acceptable lorsque le CV est plus petit ou égal à 10 %. Par contre, les CV des répliques de terrain peuvent varier grandement selon le type d'expérience (Patel *et al.* 2001). Dans ce cas, la limite supérieure permise de 33 % a été proposée lorsque la distribution est normale (Johnson et Welch, 1939). Considérant ceci, deux critères ont été établis pour évaluer la reproductibilité des microlysimètres : soit un  $CV \leq 10\%$  signifiant une excellente reproductibilité et un CV entre 10 % et 30 % signifiant une reproductibilité acceptable entre les microlysimètres. Un CV au-dessus de 30 % dénote donc une mauvaise reproductibilité des microlysimètres. En ce sens, l'horizon FH obtient la meilleure reproductibilité avec presque les deux tiers des CV sous 10 % et aucun des CV ne dépassant la limite de 30 %. À l'opposé, les microlysimètres ont une reproductibilité déficiente dans le sol Baldwin avec seulement 7 % des CV sous le seuil de 10 % et 37 % des CV qui dépassent la limite supérieure. La reproductibilité des microlysimètres est moyenne pour le sol Valleyfield agricole et l'horizon B de l'Hermine, où chacun de ces sols obtient environ 25 % des CV sous le seuil de 10 %, de sorte que 75 % des CV sont acceptables. En revanche, pour les métaux Cd, Cu, Ni et Pb, de 34 % à 41 % de leur CV indiquent une variabilité négligeable entre les microlysimètres. Par contre, les concentrations de Pb et de  $H^+$ , représentant le pH, sont les plus variables avec un peu plus du tiers de leurs CV au-dessus de la limite de 30%.

#### 3.2.2.2. *Évolution temporelle des concentrations en ions majeurs*

Les éléments majeurs ont également été mesurés dans les solutions prélevées par microlysimétrie afin de fournir une explication complémentaire aux comportements des métaux traces. Les statistiques descriptives des concentrations en cations et en anions sont présentées au tableau 3.13. En consultant les moyennes des concentrations, on note que le sol Baldwin obtient la CE la plus élevée, suivi de près par le sol Valleyfield forestier. La CE de ces deux sols est environ deux fois plus élevée que celle des horizons FH de l'Hermine et cinq fois plus élevée que celle du sol Valleyfield agricole et de l'horizon B de l'Hermine. Les solutions du sol de Baldwin ont également les concentrations en Na les plus élevées, alors que les plus fortes concentrations en K sont observées dans le sol Valleyfield forestier. Le  $NH_4$  est le plus abondant dans les solutions de l'horizon FH de bas de versant, où les concentrations maximales dépassent les  $4000 \mu\text{mol L}^{-1}$ . À l'opposé, les horizons B de l'Hermine obtiennent les concentrations les plus faibles en K et la CE la moins élevée. Le sol Valleyfield agricole a les plus faibles concentrations en Na, tout comme l'horizon FH de haut de versant, et a également les concentrations les plus faibles en  $NH_4$  avec l'horizon B haut de versant. Quant aux

concentrations anioniques, leur moyenne la plus élevée s'observe dans la solution du sol Valleyfield forestier où le Cl y est deux fois plus élevé, et le SO<sub>4</sub> et le NO<sub>3</sub> y sont trois fois plus élevés que les autres sols. Au contraire, la concentration moyenne la plus faible s'observe pour le Cl dans le sol Valleyfield agricole, pour le SO<sub>4</sub> dans le sol Baldwin et pour le NO<sub>3</sub> dans l'horizon B de haut de versant de l'Hermine. Les concentrations en NO<sub>2</sub> sont au-dessus de la limite de détection analytique seulement pour les sols Baldwin et Valleyfield, il en est de même pour HPO<sub>4</sub> qui est seulement dosé dans les horizons FH de l'Hermine.

Tableau 3.13 : Statistiques descriptives des concentrations en cations (A) et anions (B) majeurs ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) dans les solutions prélevées par microlysométrie.

**A)**

Sols	n	Min.	Max.	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Médiane
<b>CE</b>							
Baldwin	24	395,0	760,0	553,9	90,0	16,2	539,5
V. agricole	24	83,0	147,0	114,2	15,5	13,6	113,5
V. forestier	22	356,0	479,0	427,7	33,0	7,7	430,0
Hermine FH bas	42	157,0	408,0	267,6	71,6	26,8	258,5
Hermine FH haut	42	127,3	419,0	213,2	62,4	29,3	207,0
Hermine B bas	43	70,2	123,0	90,5	9,4	10,4	88,7
Hermine B haut	47	36,4	60,0	47,1	6,2	13,3	46,4
<b>Na</b>							
Baldwin	21	137,5	336,5	248,6	60,6	24,4	256,7
V. agricole	21	47,5	122,1	96,1	19,5	20,3	100,2
V. forestier	9	105,8	215,5	142,6	46,1	32,4	114,4
Hermine FH bas	37	71,0	190,1	108,5	26,2	24,1	108,8
Hermine FH haut	33	38,4	133,7	80,2	23,4	29,2	78,3
Hermine B bas	33	121,8	238,8	170,7	32,5	19,0	169,9
Hermine B haut	47	56,6	214,6	113,0	36,6	32,4	104,9
<b>NH<sub>4</sub></b>							
Baldwin	21	415,9	724,0	578,4	95,0	16,4	568,9
V. agricole	21	102,1	248,1	195,1	39,0	20,0	202,5
V. forestier	9	886,1	1645,2	1145,7	282,5	24,7	1001,6
Hermine FH bas	37	105,8	4164,6	2106,7	744,4	35,3	1992,8
Hermine FH haut	33	478,4	2102,8	1220,6	395,5	32,4	1143,9
Hermine B bas	33	338,3	548,6	457,3	54,0	11,8	474,8
Hermine B haut	47	82,5	247,5	175,3	34,9	19,9	172,4
<b>K</b>							
Baldwin	21	65,4	184,4	118,1	27,3	23,1	121,4
V. agricole	21	61,3	163,6	134,7	28,3	21,0	141,1
V. forestier	9	125,0	253,0	166,8	57,1	34,2	131,3
Hermine FH bas	37	---1	348,5	132,3	85,3	64,5	111,6
Hermine FH haut	33	---1	267,9	129,7	60,5	46,7	129,3
Hermine B bas	33	35,3	98,2	63,1	21,2	33,5	62,7
Hermine B haut	47	34,7	92,9	52,5	12,7	24,1	50,2

1: --- signifie que les concentrations sont sous la limite de détection de la méthode

**B)**

Sols	N	Min.	Max.	Moyenne	Ecart-type	CV (%)	Médiane
<b>Cl</b>							
Baldwin	21	49,9	330,6	158,4	74,8	47,2	156,9
V. agricole	21	24,5	164,9	99,4	34,6	34,8	89,7
V. forestier	10	338,6	522,2	441,7	60,1	13,6	454,7
Hermine FH bas	38	53,7	399,4	216,5	78,7	36,4	205,0
Hermine FH haut	33	36,5	479,2	217,0	111,2	51,2	199,2
Hermine B bas	32	208,8	710,8	348,0	102,0	29,3	327,5
Hermine B haut	47	47,1	265,9	129,2	60,3	46,6	118,1
<b>SO<sub>4</sub></b>							
Baldwin	21	5,1	122,1	33,4	29,2	87,4	28,5
V. agricole	21	145,6	302,8	263,6	31,6	12,0	266,7
V. forestier	10	492,1	839,1	709,8	122,1	17,2	734,6
Hermine FH bas	38	---	441,5	235,5	90,9	38,6	245,5
Hermine FH haut	33	73,8	466,5	222,7	94,6	42,5	213,2
Hermine B bas	32	8,7	121,4	73,4	29,4	40,1	77,7
Hermine B haut	47	9,6	80,0	42,5	16,8	39,4	40,8
<b>NO<sub>3</sub></b>							
Baldwin	21	---	180,7	26,1	45,1	173,	2,0
V. agricole	21	4,9	277,5	54,2	72,6	134,	23,4
V. forestier	10	548,1	1061,1	900,7	145,7	16,2	942,4
Hermine FH bas	38	---	221,9	72,1	70,4	97,6	48,9
Hermine FH haut	33	---	66,4	10,5	13,7	130	6,2
Hermine B bas	32	208,8	710,8	348,0	102,0	29,3	327,5
Hermine B haut	47	---	38,6	9,1	10,7	118,	7,9
<b>*NO<sub>2</sub></b>							
Baldwin	21	---	136,0	39,7	52,5	132,	---
V. agricole	21	---	2,2	0,2	0,6	282	---
V. forestier	10	---	4,2	0,4	1,3	316	---
<b>'HPO<sub>4</sub></b>							
Hermine FH bas	38	---	214,5	38,7	51,6	133,	11,9
Hermine FH haut	33	---	129,7	54,8	48,7	88,8	56,8

\* : NO<sub>2</sub> n'est pas détecté pour les sols Hermines FH et B

' : HPO<sub>4</sub> n'est pas détecté pour les sols Hermine B, Baldwin et Valleyfield

Le but de cette expérience est de déterminer si les concentrations dans les solutions prélevées dans les sols par microlysétrie atteignent un état d'invariance. Les tendances temporelles des éléments majeurs sont montrées aux figures 3.14 à 3.18. Pour faciliter la comparaison avec les résultats de la section précédente, les graphiques des cations et anions sont présentées de la même façon. Ainsi, les résultats des horizons B et FH de l'Hermine correspondent aux sites utilisés pour l'évaluation temporelle des métaux, soit le site 7 pour l'horizon B et le site 3 pour l'horizon FH. La CE, qui est nettement plus élevée que les valeurs de référence pour tous les sols, diminue très légèrement et tend à se stabiliser pour les sols Baldwin, Valleyfield agricole et l'horizon B, mais elle varie très peu pour le sol Valleyfield forestier. Les tendances observées dans l'horizon FH de Hermine pour la CE et les cations (Na, NH<sub>4</sub> et K) sont toutes semblables et sans phase de stabilisation apparente. Ces concentrations sont également au-dessus des valeurs de références, à l'exception du K qui atteint ces valeurs lors des deux derniers prélèvements. Néanmoins, la tendance générale pour les cations majeurs

des autres sols est de diminuer avec le nombre de prélèvements, tout en étant toujours bien au-dessus des valeurs de référence, parfois jusqu'à deux ordres de grandeur. Le  $\text{NH}_4$  fait exception dans les sols Baldwin et Hermine B, où sa tendance est inverse, de sorte que le 1<sup>er</sup> prélèvement est le plus près des valeurs de références. Les cations dosés dans le sol Valleyfield forestier ont également une tendance distincte où la stabilité semble atteinte après le 3<sup>e</sup> prélèvement (le 1<sup>er</sup> prélèvement n'étant pas montré).

Dans les solutions de l'horizon FH de l'Hermine, un scénario identique à celui des cations s'observe pour les anions ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$ ), soit des tendances similaires entre eux sans atteindre de stabilité. Par contre, le  $\text{HPO}_4$ , qui a seulement pu être dosé dans ce sol, fait exception en ayant une tendance à la diminution avec le nombre de prélèvements. Les tendances observées pour le sol Valleyfield forestier sont les mêmes pour tous les anions majeurs car aucune stabilité n'est apparente. Tout comme les cations, les concentrations anioniques tendent généralement à diminuer avec le nombre de prélèvements en se rapprochant des valeurs de référence. Notamment, le  $\text{Cl}$  et le  $\text{SO}_4$  atteignent souvent les valeurs de référence vers la fin de la série de prélèvements. Cependant, le  $\text{NO}_3$  et le  $\text{NO}_2$  dans les sols Baldwin et Valleyfield agricole sont des cas particuliers où les concentrations d'abord très faibles, voire sous la limite de détection, au début de la série, augmentent rapidement et conjointement vers la fin de la séquence de prélèvements. Ceci laisse voir dans ces sols un processus en lien avec le cycle de l'azote qui émerge après quelques prélèvements. En somme, les éléments majeurs tendent à diminuer en se rapprochant des valeurs de référence et certains d'entre eux comme le  $\text{SO}_4$  et le  $\text{Cl}$  se stabilisent en atteignant ces valeurs. Puisque les solutions du sol Valleyfield agricole et de l'horizon B obtiennent les concentrations en éléments majeurs les plus stables au cours de la série de prélèvements et les plus près des valeurs de référence, les propriétés de ces sols semblent donc les plus adéquates pour l'utilisation des microlysismètres pour des suivis sur le terrain.

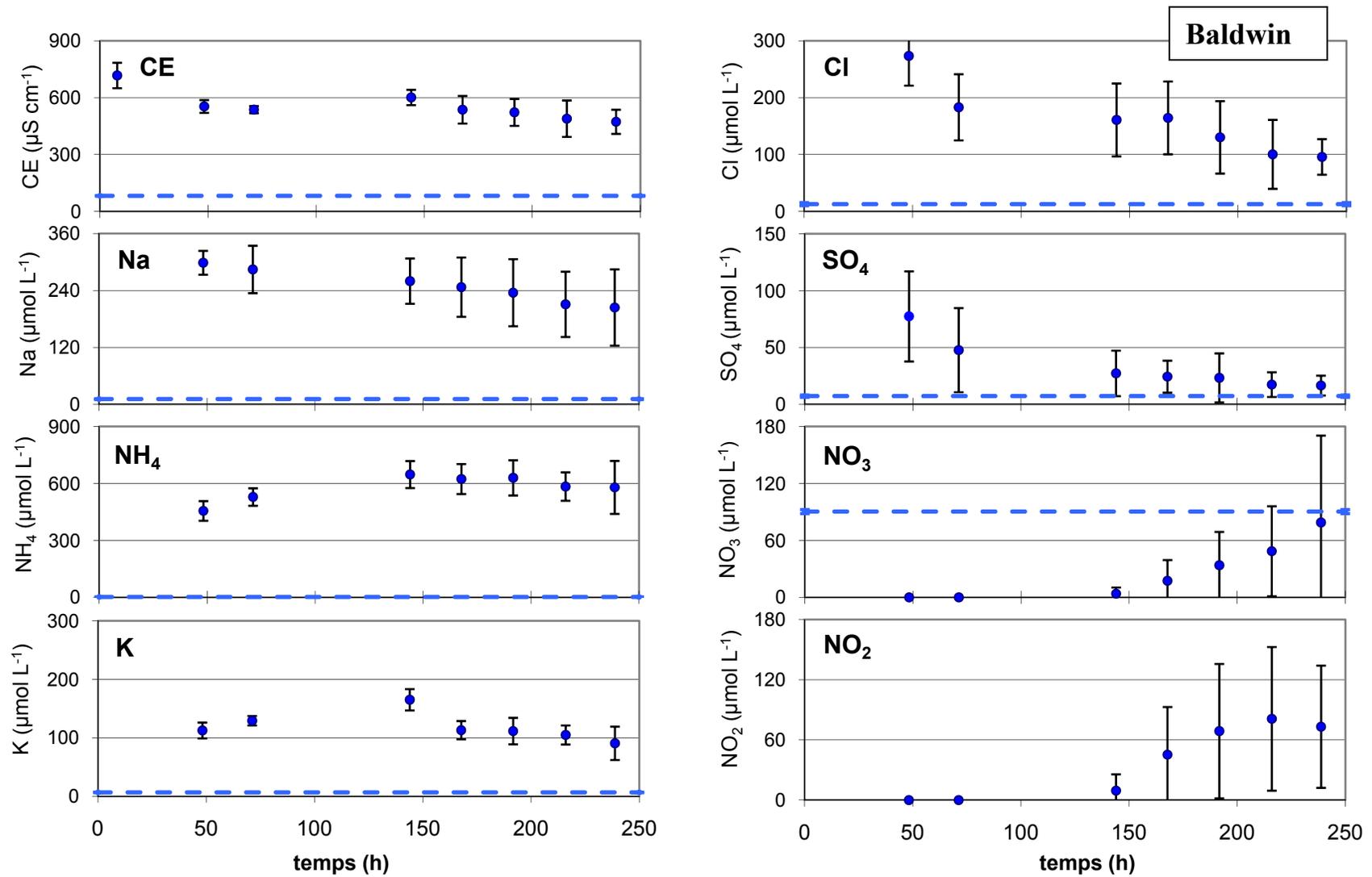


Figure 3.14 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Baldwin. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y.

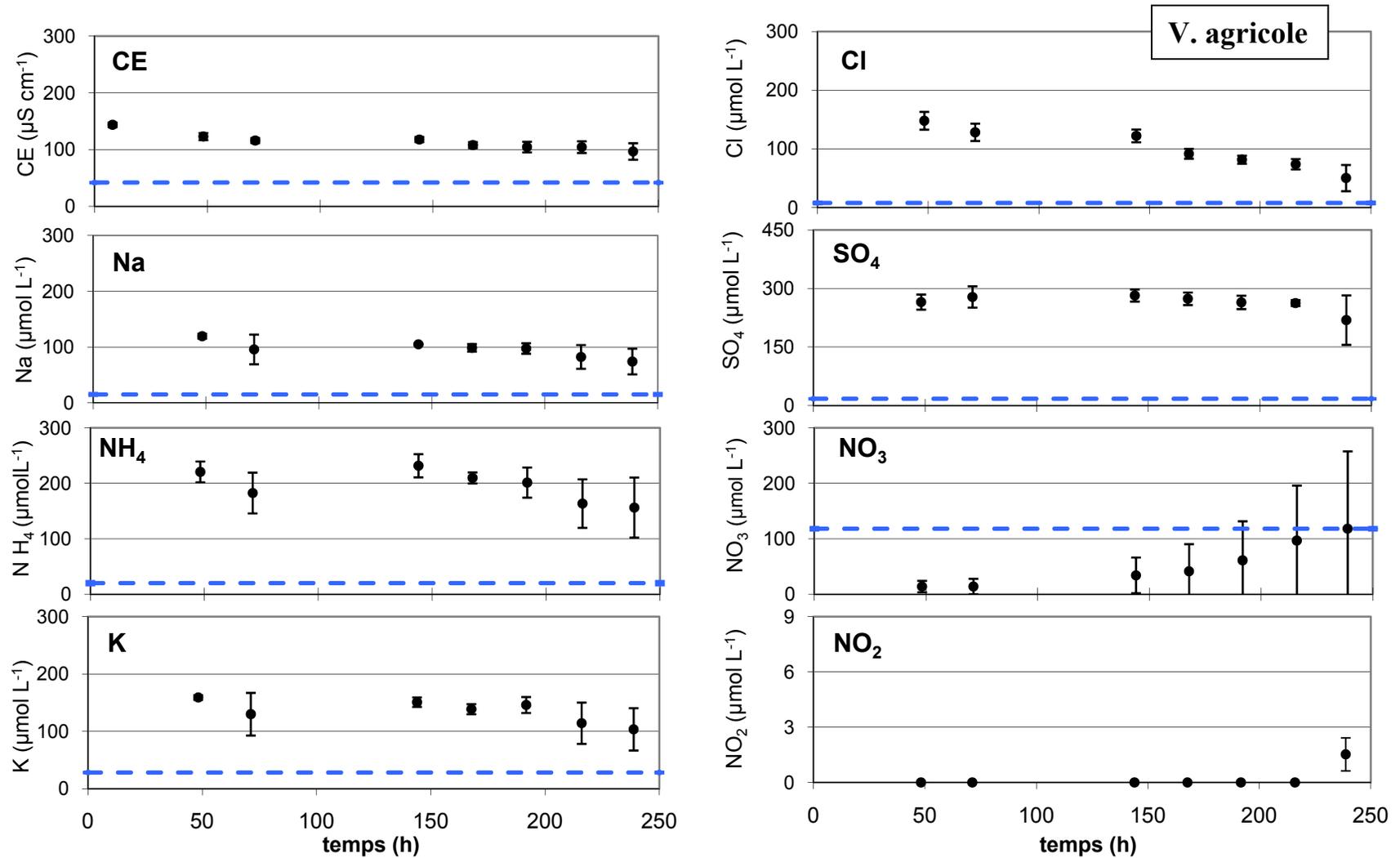


Figure 3.15 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans le sol Valleyfield agricole. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y.

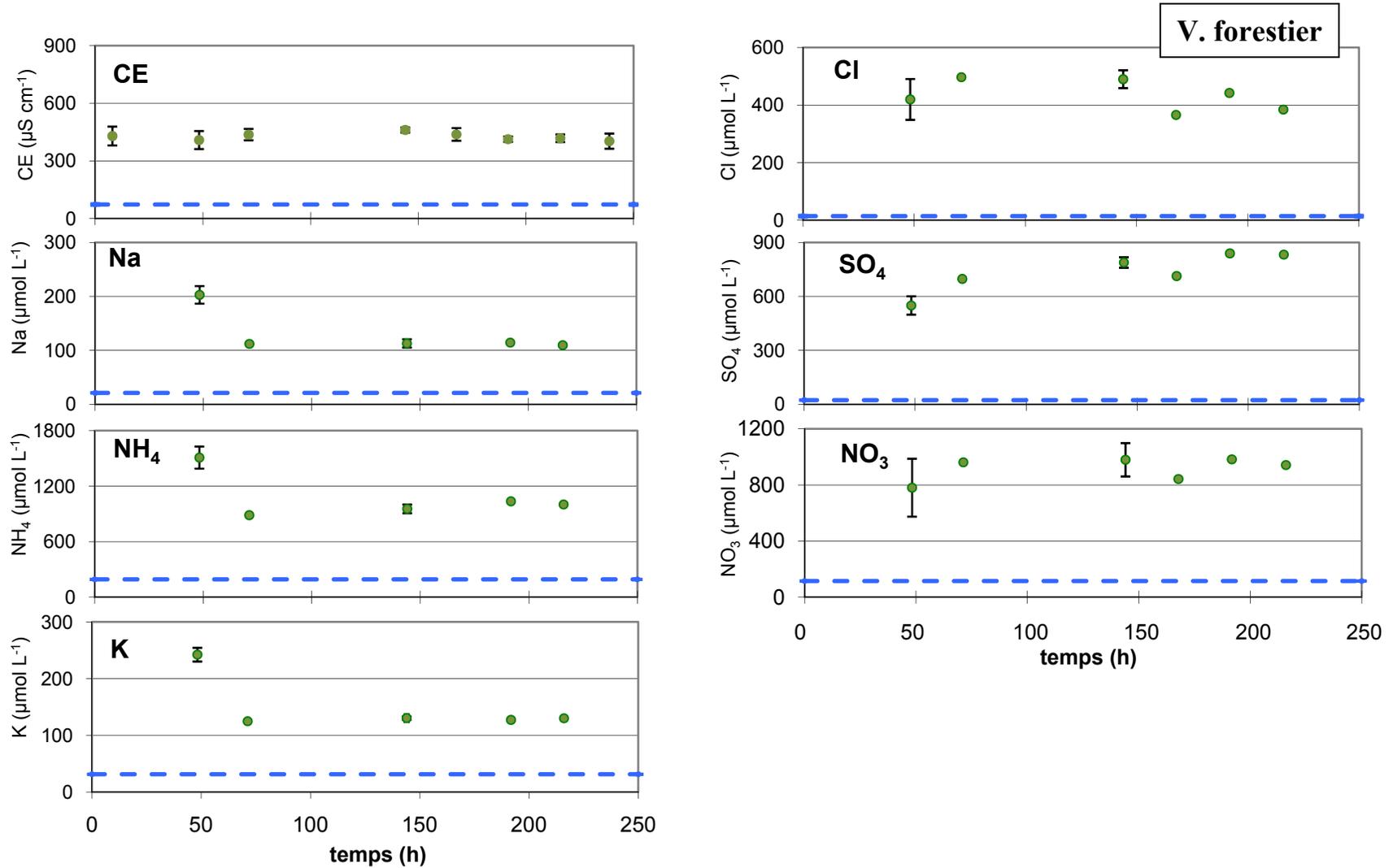


Figure 3.16 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysémie dans le sol Valleyfield forestier. La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y

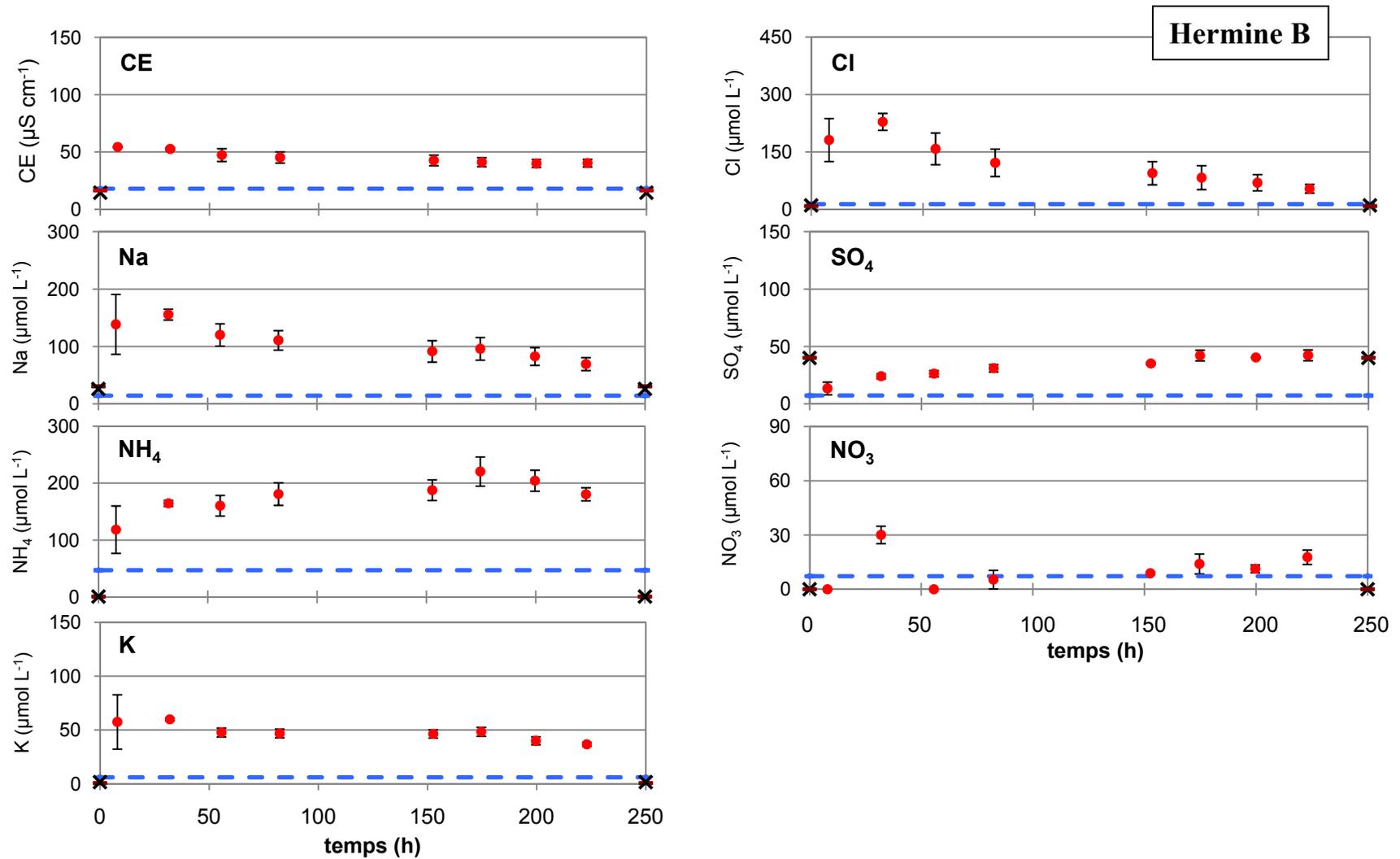


Figure 3.17 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysométrie dans l'horizon B de l'Hermine (site 7 haut de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y.

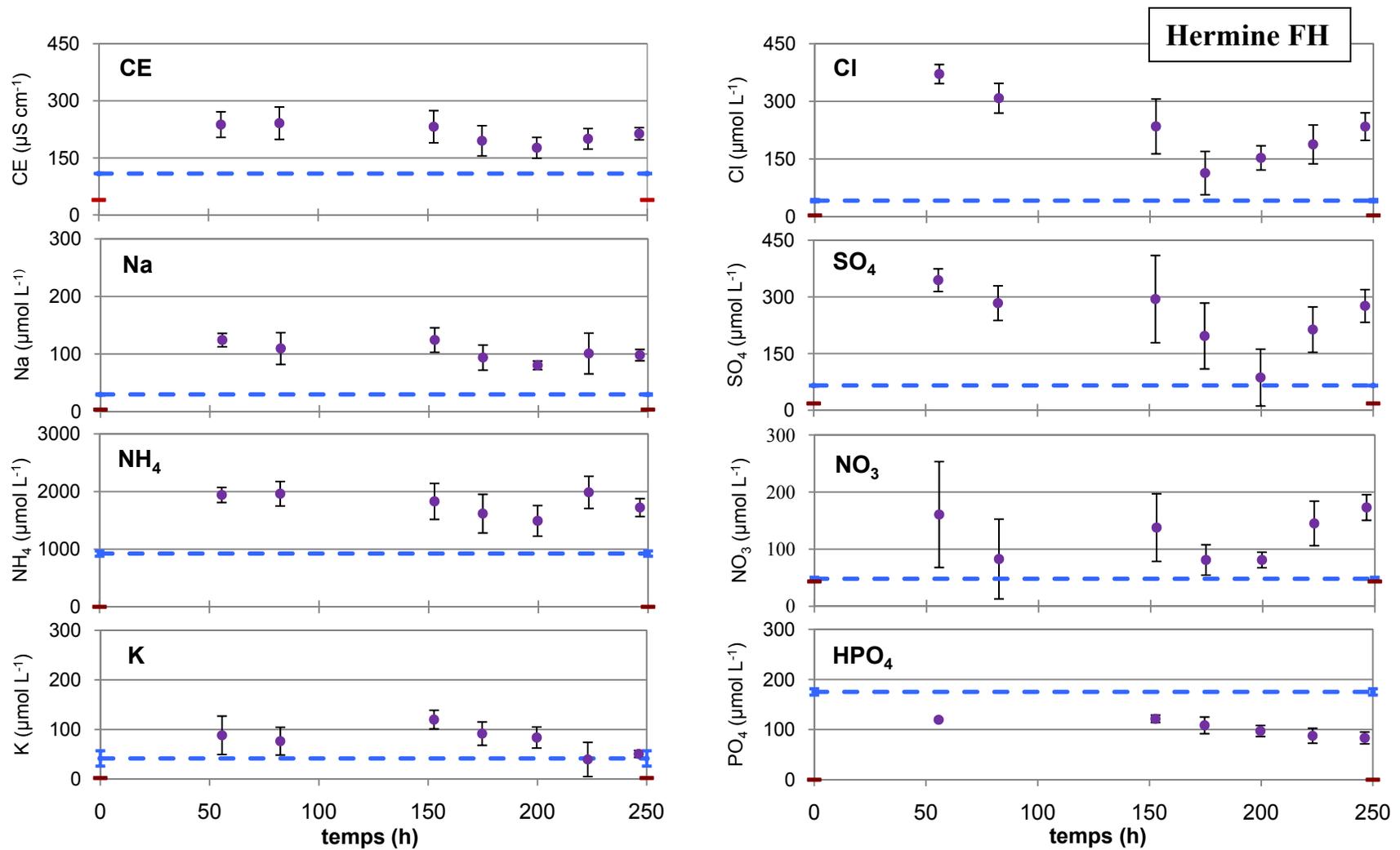


Figure 3.18 : Évolution des concentrations en éléments majeurs et de la CE lors d'une série de prélèvements par microlysémie dans l'horizon FH de l'Hermine (site 3 bas de versant). La ligne tiretée représente la valeur moyenne de l'extrait à l'eau et l'écart-type est représenté par la barre d'erreur sur l'axe des Y. Les concentrations obtenues avec le lysimètre à tension sont présentées par un **x** alors que le tiret représente les valeurs du lysimètre à gravité sur l'axe des Y.

Comme à la section 3.2.2.1, les valeurs de CV entre les concentrations obtenues par les trois microlysismètres servant de répliques d'échantillonnage sont évaluées afin de déterminer la capacité des microlysismètres à reproduire des résultats similaires lorsqu'ils sont soumis aux mêmes conditions d'échantillonnage (tableau 3.14). Le sol Valleyfield forestier a été écarté de cette évaluation en raison de données manquantes de CV pour les éléments majeurs. En considérant l'ensemble des éléments majeurs, la moyenne des CV pour tous les prélèvements montre que le sol Valleyfield agricole et l'horizon B se répliquent mieux que les autres sols. À l'inverse, la moyenne élevée des CV pour le sol Baldwin et l'horizon FH montre une faible reproductibilité. Une évaluation plus approfondie de ces observations est réalisée à partir des critères établis précédemment pour évaluer la reproductibilité des microlysismètres ( $CV \leq 10\%$  : Excellente reproductibilité; CV entre 10 % et 30 % : reproductibilité acceptable;  $CV > 30\%$  : mauvaise reproductibilité). Ainsi, les microlysismètres dans le sol Baldwin ont une mauvaise répliquabilité, avec seulement 15 % des CV sous le seuil de 10% et près de la moitié des CV au-delà de la limite supérieure de 30 %. Également, dans l'horizon FH de l'Hermine, peu de CV montrent une excellente reproductibilité, par contre près des trois quarts des CV sont dits acceptables. Néanmoins, les microlysismètres obtiennent une meilleure reproductibilité dans le sol Valleyfield agricole et l'Horizon B où, respectivement, 54 % et 43 % des CV représentent une excellente reproductibilité. Pour ce qui a trait à chacun des éléments majeurs, la CE obtient le moins de variation entre les répliques de microlysismètres avec 59 % d'excellente reproductibilité et aucun CV au dessus du seuil de 30 %. Également, les cations répliquent généralement bien avec 35 % à 45 %, des CV sous le seuil de 10 %. Parmi les anions, le  $SO_4$  se comporte bien avec 42 % d'excellente reproductibilité, contrairement au Cl et  $NO_3$  qui ont, respectivement, 42 % et 70 % des CV considérés comme inacceptables.

Tableau 3.14 : Coefficient de variation (%) entre les concentrations en cations (A) et anions (B) majeurs provenant des microlysimètres d'un même sol pour chaque prélèvement.

A)							B)						
Prélèvement		Baldwin	V. agricole	V. forestier	Hermine FH (site 3)	Hermine B (site 7)	Prélèvement		Baldwin	V. agricole	V. forestier	Hermine FH (site 3)	Hermine B (site 7)
CE	P 1	9,4	2,9	11,4	14,1	0,6	Cl	P 1	n.d	n.d	n.d	6,7	31,0
	P 2	6,1	5,1	11,5	17,6	2,1		P 2	19,1	10,3	16,9	12,6	9,7
	P 3	3,5	3,8	6,7	18,2	11,8		P 3	31,8	11,6	n.d	30,3	26,2
	P 4	6,7	3,8	2,8	20,5	10,7		P 4	39,8	8,9	6,4	49,8	29,4
	P 5	13,6	4,9	7,5	15,5	10,8		P 5	38,9	9,2	n.d	20,7	32,0
	P 6	13,6	9,0	3,4	13,5	9,6		P 6	48,8	8,5	n.d	26,9	37,6
	P 7	19,6	9,8	4,7	7,5	8,8		P 7	60,4	12,0	n.d	15,3	30,6
	P 8	13,5	15,1	9,8	n.d	8,1		P 8	32,6	44,5	n.d	n.d	20,9
Na	P 1	n.d	n.d	n.d	9,4	37,6	SO <sub>4</sub>	P 1	n.d	n.d	n.d	8,7	40,8
	P 2	8,4	3,7	8,1	25,2	6,0		P 2	51,2	7,3	9,3	16,1	8,9
	P 3	17,6	27,9	n.d	17,2	16,1		P 3	77,6	9,8	n.d	39,2	10,3
	P 4	18,4	1,4	6,9	23,2	15,3		P 4	73,3	5,5	3,7	44,3	10,6
	P 5	25,3	6,9	n.d	9,4	20,3		P 5	57,7	5,9	n.d	86,7	2,8
	P 6	30,0	9,6	n.d	35,1	20,5		P 6	92,4	6,5	n.d	28,1	11,1
	P 7	32,6	25,9	n.d	10,0	18,7		P 7	62,6	2,9	n.d	15,7	0,7
	P 8	39,4	31,1	n.d	n.d	16,2		P 8	52,7	29,0	n.d	n.d	11,2
NH <sub>4</sub>	P 1	n.d	n.d	n.d	6,7	35,2	NO <sub>3</sub>	P 1	n.d	n.d	n.d	57,7	n.d
	P 2	11,4	8,5	7,9	10,8	3,3		P 2	n.d	73,9	26,5	84,4	16,0
	P 3	8,7	20,1	n.d	17,0	11,3		P 3	n.d	100,7	n.d	43,0	n.d
	P 4	11,0	9,0	4,9	20,8	10,9		P 4	173,2	94,7	12,1	32,9	96,4
	P 5	12,7	4,8	n.d	17,8	9,6		P 5	126,2	117,6	n.d	16,9	7,1
	P 6	14,7	13,5	n.d	14,1	11,6		P 6	103,9	115,2	n.d	26,9	39,4
	P 7	12,8	26,8	n.d	9,0	9,1		P 7	97,6	102,7	n.d	13,0	18,8
	P 8	24,1	34,7	n.d	n.d	6,4		P 8	116,2	118,0	n.d	n.d	22,5
K	P 1	n.d	n.d	n.d	43,8	44,0							
	P 2	12,1	2,5	5,0	36,6	2,0							
	P 3	6,3	28,6	n.d	15,7	8,6							
	P 4	11,0	5,6	2,4	25,7	8,7							
	P 5	13,9	6,3	n.d	25,3	8,4							
	P 6	20,3	9,5	n.d	87,1	8,6							
	P 7	15,5	31,5	n.d	13,8	9,3							
	P 8	31,5	35,7	n.d	n.d	4,7							

n.d : les données sont non disponibles, notamment, en raison du volume limité de solution disponible pour les analyses chimiques et également parce que certaines données sont sous la limite de détection de la méthode

### 3.2.2.3. Relations entre les éléments majeurs et les métaux dans les solutions prélevées par microlysométrie

Afin d'établir et de comprendre les relations entre les métaux et les éléments majeurs dans les solutions prélevées par microlysométrie, une analyse de redondance (RDA) est réalisée pour chacun des sols présentés à la section précédente. Les résultats sont affichés dans le tableau 3.15 et à la figure 3.19 où les vecteurs bleus représentent les métaux, les vecteurs rouges les éléments majeurs significatifs et les vecteur gris les éléments majeurs qui ne participent pas au modèle, soit des variables passives. En effet, toutes les variables explicatives ne peuvent pas être intégrées dans la RDA puisqu'elles sont plus nombreuses que le nombre d'effectif ( $n = 7$ ). Alors, avant de procéder aux analyses, certaines variables explicatives ont dues être éliminées. Pour ce faire, une sélection pas-à-pas ascendante de ces variables a été faite sur les métaux en utilisant un test de Monte Carlo avec 10 000 permutations sur le modèle complet. De cette façon, les variables qui contribuent le plus au modèle sont identifiées. Par contre, étant donnée le nombre d'effectif réduit, la totalité de la variabilité est souvent expliquée par une seule variable. Par conséquent, une deuxième sélection a été exécutée en enlevant la variable la plus explicative, afin de dévoiler d'autres variables pouvant contribuer au modèle. Ceci est possible puisque rien ne garantit avec cette sélection que la meilleure combinaison des variables ait été trouvée (Legendre et Legendre, 1998). Également, et pour cette même raison, les variables qui jouent un rôle important dans les sols, comme le pH et la CE, ont été ajoutées à l'analyse, malgré qu'elles n'aient pas toujours été sélectionnées. Par ailleurs, les graphiques intègrent également les effectifs (visible par un point numéroté) qui représentent le nombre de prélèvements.

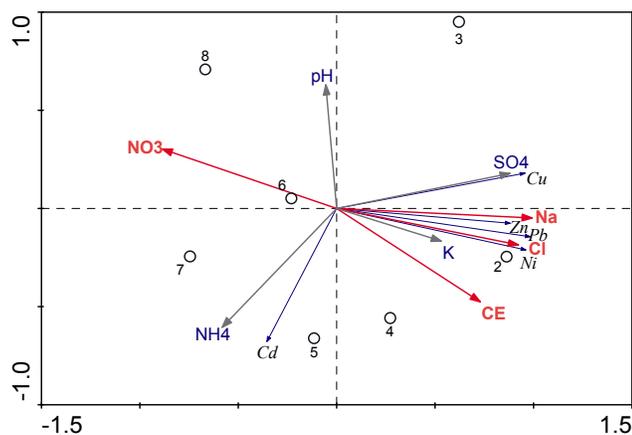
Les résultats du test de significations des axes canoniques présentés à la droite des graphiques montrent que l'analyse est statistiquement significative pour les cinq RDA (figure 3.19). Les résultats présentés au tableau 3.15 montrent que les éléments chimiques expliquent de 87 (Baldwin) à 99 % (Valleyfield forestier) de la variance totale des métaux pour l'ensemble des sols. Également, la distribution des métaux est fortement expliquée par l'axe canonique 1, soit de 72 % de la variance totale pour l'horizon B de l'Hermine à 98 % pour le sol forestier de Valleyfield. Puisque l'axe 1 et l'axe 2 expliquent plus de 94 % de la variance associée aux relations entre les métaux et les éléments majeurs pour tous les sols, seulement une infime portion de la variance totale du modèle n'est pas présentée sur les graphiques de la figure 3.19. Dans ces graphiques, la position des vecteurs par rapport aux axes indique le pourcentage de variation expliqué par l'axe en question pour chacune des variables.

Tableau 3.15 : Résultats de l'analyse de redondance pour l'explication de la distribution des métaux par les éléments majeurs pour les cinq types de sol

	Axes				Variance totale
	1	2	3	4	
<b>Baldwin</b>					
Valeurs propres	0.743	0.113	0.007	0.004	1.000
Corrélations métaux-variables explicatives	0.992	0.759	0.499	0.591	
Pourcentage de variance cumulée					
-des métaux	74.3	85.6	86.2	86.6	
-des relations métaux – var. explicatives	85.8	98.8	99.5	100.0	
Somme des valeurs propres					1.000
Somme des valeurs propres canoniques					0.866
<b>Valleyfield agricole</b>					
Valeurs propres	0.825	0.115	0.016	0.003	1.000
Corrélations métaux-variables explicatives	0.998	0.972	0.599	0.826	
Pourcentage de variance cumulée					
-des métaux	82.5	93.9	95.5	95.8	
-des relations métaux – var. explicatives	86.1	98.0	99.7	100.0	
Somme des valeurs propres					1.000
Somme des valeurs propres canoniques					0.958
<b>Valleyfield forestier</b>					
Valeurs propres	0.976	0.017	0.002	0.005	1.000
Corrélations métaux-variables explicatives	1.000	0.978	0.820	0.000	
Pourcentage de variance cumulée					
-des métaux	97.6	99.3	99.5	100.0	
-des relations métaux – var. explicatives	98.1	99.8	100.0	0.0	
Somme des valeurs propres					1.000
Somme des valeurs propres canoniques					0.995
<b>Hermine B</b>					
Valeurs propres	0.722	0.139	0.033	0.020	1.000
Corrélations métaux-variables explicatives	0.999	0.918	0.929	0.582	
Pourcentage de variance cumulée					
-des métaux	72.2	86.1	89.4	91.4	
-des relations métaux – var. explicatives	78.9	94.1	97.7	99.9	
Somme des valeurs propres					1.000
Somme des valeurs propres canoniques					0.915
<b>Hermine FH</b>					
Valeurs propres	0.848	0.052	0.004	0.059	1.000
Corrélations métaux-variables explicatives	0.969	0.764	0.863	0.000	
Pourcentage de variance cumulée					
-des métaux	84.8	90.0	90.4	96.4	
-des relations métaux – var. explicatives	93.8	99.6	100.0	0.0	
Somme des valeurs propres					1.000
Somme des valeurs propres canoniques					0,904

Pour le sol Baldwin, le graphique de double projection montre que les métaux, à l'exception du Cd, sont fortement expliqués par l'axe 1, tout comme les éléments majeurs Na et Cl. L'angle entre ces vecteurs étant très faible, il traduit une forte corrélation entre ces variables. Inversement, le vecteur NO<sub>3</sub> étant dans la direction complètement opposée à ce groupe de vecteurs montre une forte corrélation négative avec ces variables. Le même scénario se produit pour le sol Valleyfield agricole où les métaux, à l'exception de Pb, s'associent à l'axe 1 et aux éléments majeurs Na, Cl et CE. Il y a toutefois, une opposition marquée entre le NO<sub>3</sub> et ces variables, particulièrement Cu, suggérant une corrélation négative. On constate dans le sol

Valleyfield forestier que seuls les anions apparaissent comme variables significatives pour expliquer la variabilité des métaux. Tous les métaux sont fortement influencés par l'axe 1 ainsi que  $\text{NO}_3$  et  $\text{SO}_4$ , qui, toutefois, s'orientent dans la direction inverse. Notamment, le  $\text{SO}_4$  et Pb s'opposent fortement, ainsi que le  $\text{NO}_3$  et le groupe formé de Cd, Cu et Zn. Dans l'horizon B de l'Herminie, on observe un groupement assez dense constitué de Zn, Cd, K, Na, Cl, CE, laissant voir une forte corrélation entre ces variables. Puisque les points 1 à 3 sont positionnés près de ces vecteurs, ces corrélations semblent plus présentes lors des premiers prélèvements. Également, le Ni semble fortement corrélé au  $\text{NH}_4$ . Le vecteur associé au Pb s'étale dans le sens inverse du pH, qui, par contre, est moins bien expliqué par les deux premiers axes que le Pb. L'horizon FH de l'Herminie montre peu de relations claires. Les métaux sont regroupés autour du même axe, le premier, avec le pH à leur côté. Par contre, l'axe 1 est plus fortement influencé par Cl qui s'oppose au Zn. Il semble également avoir une corrélation négative entre Cu et la CE.



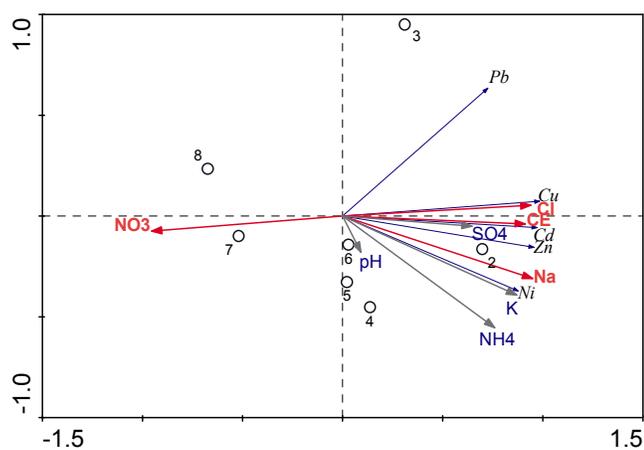
#### BALDWIN

Test de signification du premier axe canonique :

valeur propre ( $r^2$ ) = 0.743  
F-ratio = 5.777  
p = 0.0220

Test de signification des tous les axes canoniques :

trace = 0.866  
F-ratio = 3.232  
p = 0.0623



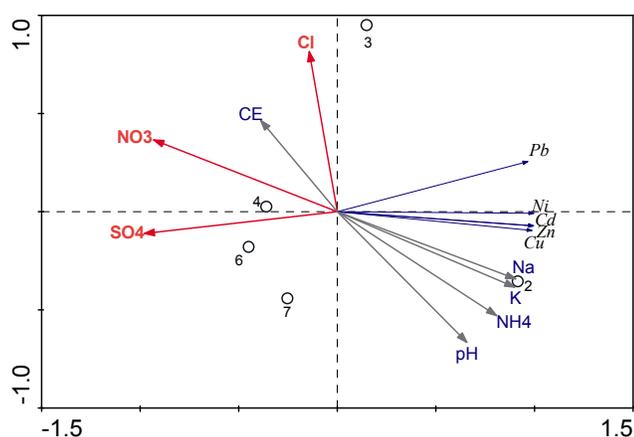
#### VALLEYFIELD AGRICOLE

Test de signification du premier axe canonique :

valeur propre ( $r^2$ ) = 0.825  
F-ratio = 9.398  
p = 0.0081

Test de signification des tous les axes canoniques :

trace = 0.958  
F-ratio = 11.351  
p = 0.0098



## VALLEYFIELD FORESTIER

Test de signification du premier axe canonique :

valeur propre ( $r^2$ ) = 0.976

F-ratio = 41.453

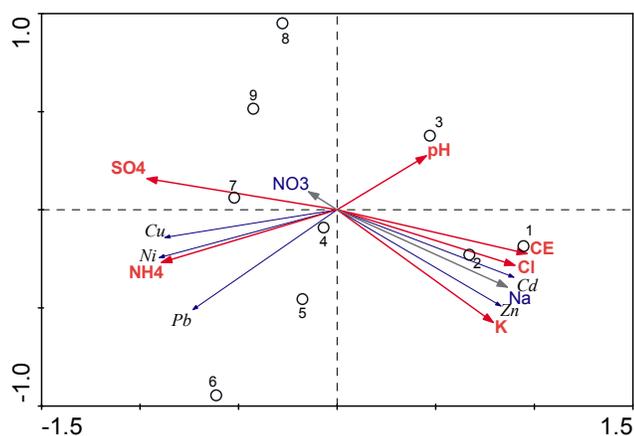
p = 0.0168

Test de signification des tous les axes canoniques :

trace = 0.995

F-ratio = 69.114

p = 0.0161



## HERMINE B (site 7)

Test de signification du premier axe canonique :

valeur propre ( $r^2$ ) = 0.722

F-ratio = 5.194

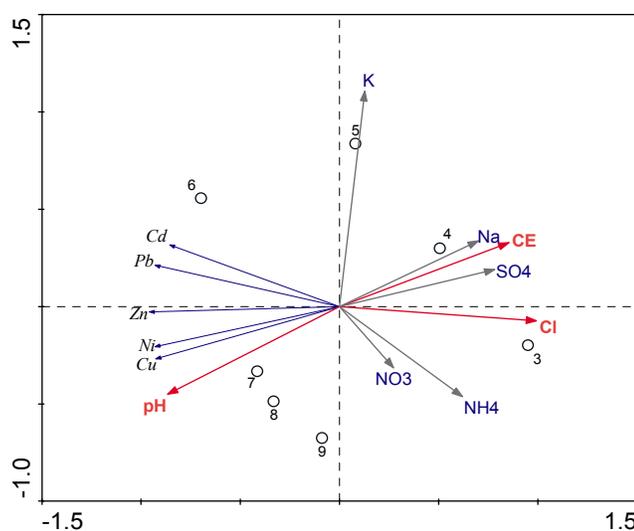
p = 0.0065

Test de signification des tous les axes canoniques :

trace = 0.915

F-ratio = 3.584

p = 0.0808



## HERMINE FH (site 3)

Test de signification du premier axe canonique :

valeur propre ( $r^2$ ) = 0.848

F-ratio = 16.755

p = 0.0455

Test de signification des tous les axes canoniques :

trace = 0.904

F-ratio = 9.453

p = 0.0290

Figure 3.19 : Doubles projections de la distribution des métaux expliquée par les éléments majeurs pour chacun des sols étudiés. L'axe 1 est en abscisse et l'axe 2 en ordonnée. Les points représentent les prélèvements et leur position dans la série temporelle. Les flèches rouges sont les variables explicatives, les flèches bleues les variables réponses et les flèches grises les variables explicatives passives.

### 3.3. Capacité à préserver la composition chimique de la solution

#### 3.3.1. Expérience avec des solutions

Cette expérience en solution permet de vérifier si, sous des conditions optimales, les microlysismètres préservent la composition chimique des solutions en faisant la comparaison entre la composition chimique des solutions prélevées par microlysismétrie et la composition chimique des solutions initiales. Les conditions optimales en solution, qui ont été déterminées par Langlois (2007) et par les résultats de la section 3.2.1.1, correspondent à une solution acide ( $\text{pH} < 5,5$ ) ayant une concentration élevée en COD (de l'ordre de  $10,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) et à un prélèvement effectué après au moins 10 heures de fonctionnement du système de pompage. Ainsi, en respectant ces conditions, les concentrations en métaux traces se rapprochent de celles de la solution initiale comme en font foi les graphiques de la figure 3.20. Notamment, une nette amélioration est observée pour les concentrations en Cu et en Pb qui se positionnent désormais sur la ligne 1 : 1, à la différence des essais de Langlois (2007) (figure 1.8).

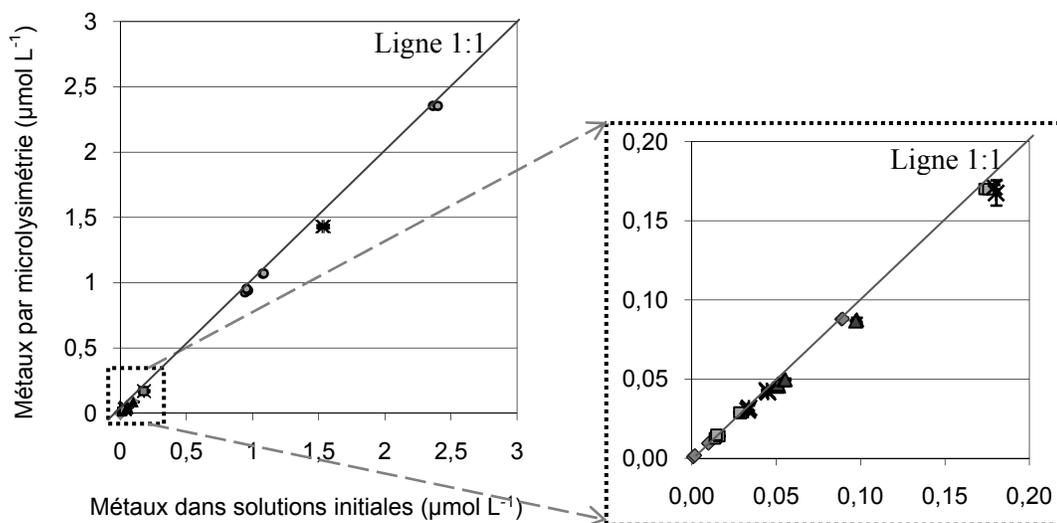


Figure 3.20 : Comparaison entre les concentrations en métaux dans les solutions prélevées par microlysismétrie et les concentrations dans les solutions initiales sous des conditions d'opération optimales.

Pour valider les observations faites à la figure 3.20, un test de Wilcoxon pour échantillons appariés est effectué afin de vérifier s'il existe toujours des différences entre les moyennes des concentrations des solutions initiales et les concentrations des solutions des microlysismètres. Les résultats affichés au tableau 3.16 montrent que les concentrations provenant de la microlysismétrie sont significativement différentes des concentrations initiales ( $\alpha = 0,05$ ). Ces différences basées sur des rangs positifs indiquent également que les

concentrations des microlysismètres sont significativement plus faibles que les concentrations initiales. Les microlysismètres retiennent donc encore les métaux, toutefois, la comparaison entre la figure 3.20 et la figure 1.8, montre que cette rétention des métaux est grandement diminuée sous ces conditions optimales d'opération. En effet, en se basant sur les critères de Rais *et al.* (2006), la portion adsorbée de Cd, Ni et Zn est maintenant négligeable (< 5 %), alors que la portion de Cu et Pb adsorbé est passé de 77 % et 76 %, respectivement, à 6 et 10 %. Par ailleurs, l'absence de résultats pour les éléments majeurs en solution découle du fait que les essais préliminaires de Langlois (2007) montraient que les microlysismètres n'affectaient pas les concentrations des éléments majeurs en solution.

Tableau 3.16 : Résultats du test de Wilcoxon pour échantillons appariés sur les concentrations en métaux dans les solutions obtenues par microlysismétrie versus les solutions initiales.

	Cd microlys. vs Cd initial	Ni microlys. vs Ni initial	Pb microlys. vs Pb initial	Cu microlys. vs Cu initial	Zn microlys. vs Zn initial
Z	-2,240 <sup>a</sup>	-2,100 <sup>a</sup>	-2,521 <sup>a</sup>	-2,521 <sup>a</sup>	-2,521 <sup>a</sup>
Signification asymptotique (bilatérale)	,025*	,036*	,012*	,012*	,012*

a : Basée sur les rangs positifs

\* Significatif à  $\alpha = 0,05$

### 3.3.2. Expériences avec des sols

#### 3.3.2.1. Comparaison des microlysismètres avec des méthodes de références

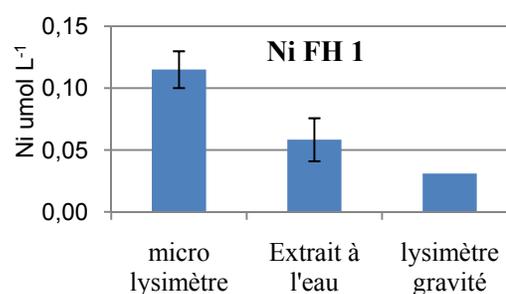
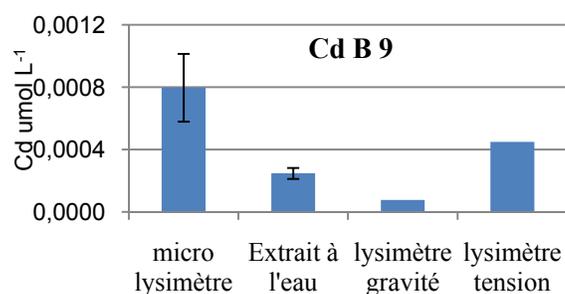
Afin d'évaluer la capacité des microlysismètres à préserver la composition chimique de la solution lorsqu'ils sont employés dans le sol, les solutions prélevées par microlysismétrie sont comparées à des solutions dites de référence. Ces solutions de référence sont obtenues à partir de trois types de prélèvements de la solution de sol, soit l'extrait à l'eau, le lysimètre de terrain par gravité et le lysimètre de terrain avec tension. Toutefois, des solutions issues de ces méthodes ne sont pas disponibles pour tous les sols étudiés. On notera que pour cette comparaison, la solution de microlysismétrie utilisée est celle d'un prélèvement parmi les huit réalisés qui est commun à tous les sols. Ce choix a été fait puisque les données des premiers échantillonnages ne sont pas disponibles pour tous les sols en raison de problèmes techniques lors de ces essais. Ainsi, les données du 3<sup>e</sup> prélèvement de microlysismétrie, soit celui effectué à 56 heures pour les sols de l'Hermine et à 71 heures pour les sols Baldwin et Valleyfield agricole, sont comparées aux valeurs des méthodes de référence (tableau 3.17). Le sol Valleyfield forestier fait exception à cette règle puisque que trop de valeurs manquent au 3<sup>e</sup> prélèvement à cause du faible volume de solution récoltée. Le premier prélèvement ayant des répliques sera donc utilisé, soit le 9<sup>e</sup> prélèvement pour les métaux et le 2<sup>e</sup> pour les éléments majeurs.

Tableau 3.17 : Moyenne (et écart-type) des concentrations élémentaires ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ ) pour toutes les méthodes d'acquisition de la solution de sol.

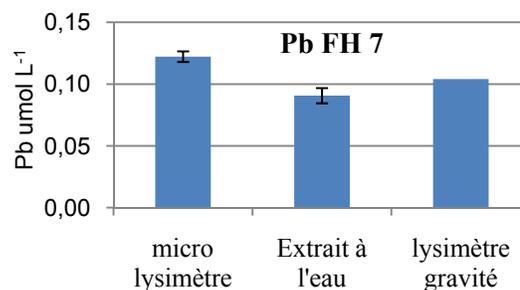
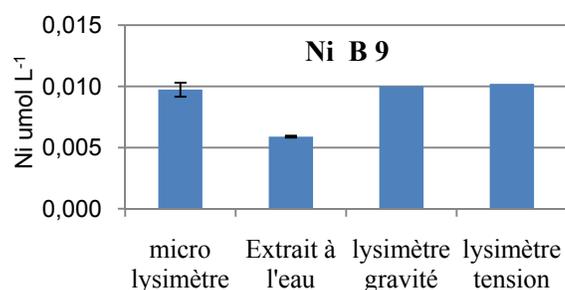
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pH	CE	Na	NH <sub>4</sub>	K	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	HPO <sub>4</sub>
<i>Microlysimètre</i>														
Baldwin	0,00041 (0,0018)	0,099 (0,066)	0,1055 (0,0147)	0,0068 (0,0022)	0,127 (0,032)	8,21 (0,05)	537 (18,7)	284,4 (49,9)	529,1 (46,0)	129,3 (8,2)	183,1 (58,1)	47,7 (37,0)	---	---
V. agricole	0,02351 (0,0071)	0,379 (0,027)	0,0765 (0,015)	0,0093 (0,0028)	9,245 (2,223)	5,65 (0,27)	116 (4,4)	95,8 (26,6)	182,5 (36,7)	129,9 (37,2)	128,3 (14,8)	278,3 (27,2)	13,9 (14,0)	---
V. forestier	0,08140 (0,0055)	0,611 (0,021)	0,1147 (0,004)	0,0042 (0,0005)	46,039 (2,802)	5,95 (0,02)	437 (29,5)	202,9 (16,3)	1508 (119)	242,4 (12,1)	419,5 (71,0)	549,9 (51,1)	780,5 (206,5)	---
Hermine FH bas	0,00674 (0,0039)	0,209 (0,125)	0,0915 (0,028)	0,1403 (0,0795)	0,860 (0,511)	4,76 (0,32)	258 (61,7)	140,8 (34,2)	2475 (1070)	135,1 (98,5)	342,7 (51,9)	349,7 (63,5)	99,6 (106,5)	19,9 (27,2)
Hermine FH haut	0,00573 (0,0017)	0,124 (0,033)	0,0642 (0,011)	0,1174 (0,0120)	1,264 (0,341)	4,25 (0,13)	242 (93,1)	90,1 (35,1)	1535 (379,9)	186,0 (73,8)	301,9 (157,4)	276,6 (117,8)	5,67 (9,82)	58,8 (59,9)
Hermine B bas	0,00081 (0,00012)	0,041 (0,017)	0,0136 (0,002)	0,0015 (0,0009)	0,177 (0,051)	5,47 (0,13)	93 (11,0)	177,7 (43,2)	409,6 (42,8)	70,2 (28,6)	361,0 (36,0)	62,6 (15,6)	68,1 (47,0)	---
Hermine B haut	0,00067 (0,00020)	0,022 (0,003)	0,0101 (0,001)	0,0007 (0,0002)	0,061 (0,016)	5,81 (0,09)	49 (5,1)	125,1 (20,0)	153,7 (15,6)	52,8 (6,67)	159,3 (32,9)	35,0 (9,7)	---	---
<i>Extrait à l'eau</i>														
Baldwin	0,00060 (0,00005)	0,079 (0,0009)	0,0290 (0,0023)	0,0351 (0,0023)	0,228 (0,019)	7,59 (0,08)	82 (1,6)	11,2 (0,3)	1,7 (1,7)	6,7 (0,3)	12,8 (2,7)	7,28 (0,4)	90,4 (2,0)	---
V. agricole	0,00914 (0,00007)	0,066 (0,0019)	0,0272 (0,0004)	0,0024 (0,00006)	3,375 (0,052)	5,27 (0,02)	42 (0,5)	15,0 (1,6)	20,1 (3,0)	28,3 (0,4)	7,9 (1,4)	17,2 (0,1)	118,1 (2,2)	---
V. forestier	0,02601 (0,00004)	0,219 (0,003)	0,0457 (0,0018)	0,0099 (0,00015)	13,493 (0,253)	6,47 (0,03)	73 (3,7)	21,1 (0,2)	192,2 (1,3)	31,6 (0,1)	13,7 (3,0)	23,7 (0,6)	114,8 (0,8)	---
Hermine FH bas	0,00175 (0,00071)	0,102 (0,049)	0,0472 (0,017)	0,0499 (0,0172)	0,324 (0,153)	5,25 (0,22)	134 (28,1)	29,9 (0,9)	1223 (328,4)	51,1 (14,3)	48,0 (7,4)	64,4 (1,6)	24,0 (26,4)	52,3 (57,4)
Hermine FH haut	0,00285 (0,00075)	0,092 (0,011)	0,0463 (0,002)	0,0789 (0,0134)	0,685 (0,123)	4,61 (0,05)	149 (15,5)	35,9 (1,9)	1252 (78,2)	72,2 (5,4)	65,0 (4,1)	56,3 (4,1)	---	131,3 (49,9)
Hermine B bas	0,00028 (0,00003)	0,026 (0,001)	0,0120 (0,002)	0,0011 (0,0005)	0,057 (0,021)	5,69 (0,07)	30 (2,4)	21,8 (3,3)	88,3 (3,0)	8,1 (2,8)	23,0 (4,5)	14,4 (2,6)	8,0 (2,8)	---
Hermine B haut	0,00021 (0,00006)	0,019 (0,002)	0,0071 (0,001)	0,0002 (0,00015)	0,022 (0,010)	5,64 (0,11)	18 (0,4)	13,8 (1,1)	41,9 (5,8)	6,3 (0,4)	14,0 (3,0)	8,5 (1,4)	10,3 (3,4)	---
<i>Lysimètre gravité</i>														
Hermine FH bas	0,00217 (0,00089)	0,047 (0,020)	0,0242 (0,006)	0,0841 (0,0269)	1,581 (2,081)	4,37 (0,26)	35,3 (4,0)	4,8 (4,4)	34,9 (56,1)	5,8 (5,8)	6,6 (6,6)	10,6 (7,2)	32,2 (10,5)	---
Hermine FH haut	0,00122 (0,00086)	0,250 (0,375)	0,0324 (0,011)	0,1007 (0,0561)	0,456 (0,585)	3,96 (0,19)	55 (19,1)	6,2 (1,0)	2,7 (2,2)	10,7 (9,0)	2,3 (2,1)	9,4 (8,5)	4,5 (5,0)	---
Hermine B bas	0,00031 (0,00000)	0,005 (0,001)	0,0064 (0,002)	0,0148 (0,0027)	0,175 (0,093)	5,55 (0,27)	14 (0,7)	25,0 (1,5)	0,8 (0,3)	0,9 (0,7)	8,3 (1,7)	33,7 (1,0)	3,5 (4,1)	---
Hermine B haut	0,00012 (0,00004)	0,007 (0,003)	0,0085 (0,003)	0,0087 (0,0080)	0,041 (0,008)	5,66 (0,16)	16 (0,5)	30,1 (3,3)	0,8 (0,2)	0,7 (0,8)	7,1 (1,6)	42,6 (2,3)	---	---
<i>Lysimètre tension</i>														
Hermine B bas	0,00051 (0,00008)	0,043 (0,024)	0,0174 (0,006)	0,0004 (0,0002)	0,506 (0,334)	5,53 (0,09)	14 (0,7)	20,1 (3,8)	0,8 (0,1)	1,4 (0,8)	10,0 (3,6)	31,0 (7,0)	9,2 (16,0)	---
Hermine B haut	0,00049 (0,00011)	0,026 (0,006)	0,0154 (0,007)	0,0004 (0,0008)	0,315 (0,250)	5,68 (0,12)	15 (0,7)	28,4 (4,8)	1,7 (1,5)	3,2 (1,6)	9,0 (1,3)	40,8 (1,6)	---	---

D'abord, un regroupement des concentrations moyennes de tous les éléments étudiés (métaux et majeurs) pour chacune des méthodes est exposé au tableau 3.17. Il en ressort que les microlysismètres se comportent différemment selon l'élément chimique et la méthode de référence utilisée dans la comparaison. Pour les métaux, trois comportements sont identifiés : 1) les microlysismètres surestiment les concentrations, 2) les concentrations des microlysismètres sont semblables à au moins une autre méthode et 3) une autre méthode que la microlysismétrie surestime les concentrations. Des exemples de ces comportements sont illustrés pour les horizons B et FH de l'Herminie à la figure 3.21.

*1) microlysismètre > méthodes référence*



*2) microlysismètre ≈ méthodes référence*



*3) microlysismètre < méthodes référence*

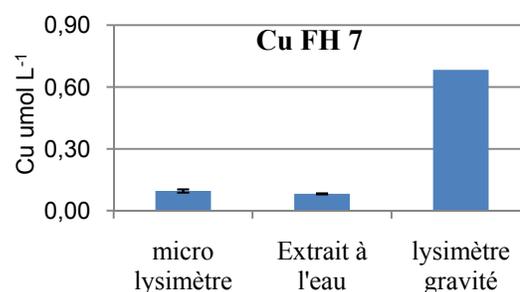
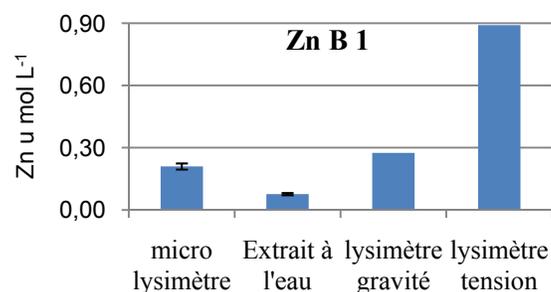


Figure 3.21 : Comparaison des méthodes de prélèvement où trois comportements sont identifiés pour les microlysismètres par rapport aux concentrations en métaux traces dans les horizons B et FH de l'Herminie. Le titre de chaque graphique indique l'élément chimique dosé, l'horizon et le site dans le bassin versant de l'Herminie.

En ce qui concerne les concentrations de métaux dans les solutions de l'horizon B, les microlysismètres surestiment les concentrations par rapport aux méthodes de référence dans seulement 20 % des cas de comparaisons. Si bien que dans 40 % des cas, les concentrations des métaux des microlysismètres sont plus faibles que les concentrations d'au moins une méthode. En effet, dans l'horizon B ce sont plutôt les concentrations provenant du lysimètre de terrain à tension qui surestiment les plus fréquemment les métaux, soit dans 50 % des cas. À l'inverse, les concentrations les moins élevées sont le plus souvent obtenues avec l'extrait à l'eau. Dans aucun cas cette méthode n'obtient les concentrations les plus élevées. Le Cd est le métal pour lequel les microlysismètres surestiment le plus souvent la concentration.

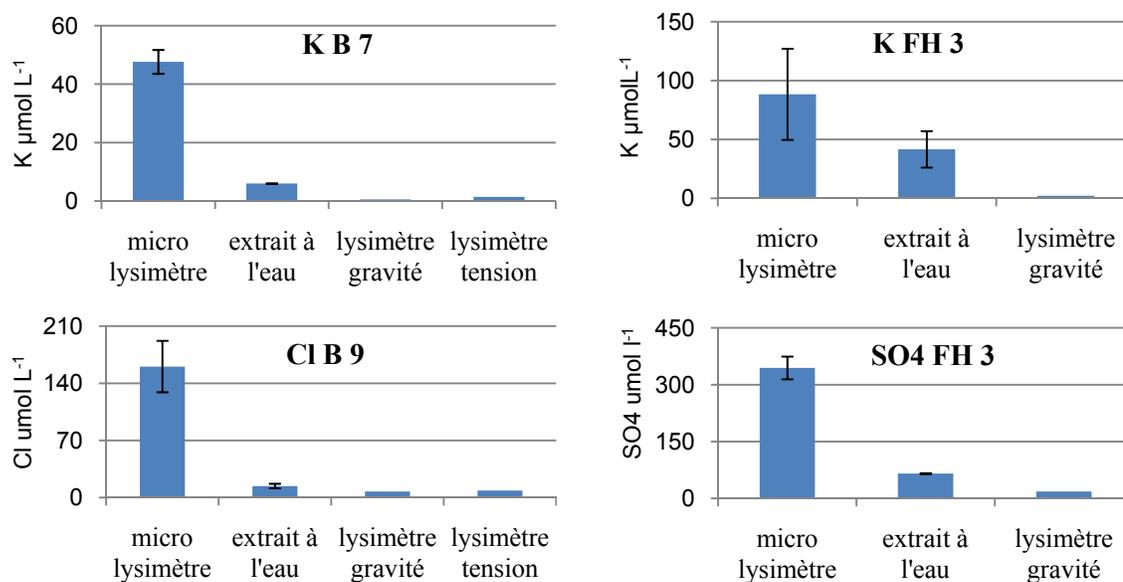
Les métaux dosés dans les solutions de l'horizon FH prélevées par microlysismétrie sont plus élevés dans 75 % des cas de comparaison. Toutefois, les valeurs de lysimètre de terrain à tension qui surpassaient celles de microlysismètre dans 50 % des comparaisons pour l'horizon B, sont absentes de la comparaison dans cet horizon. En tenant compte de ceci, les concentrations obtenues par l'extrait à l'eau et le lysimètre de terrain par gravité se positionnent de la même façon que dans l'horizon B par rapport aux concentrations des microlysismètres. Ainsi, les microlysismètres se comportent sensiblement de la même manière dans les deux horizons. Les concentrations de Cd, Cu et Ni sont généralement plus élevées dans les solutions des horizons FH prélevées par microlysismétrie. Les microlysismètres obtiennent de meilleurs résultats pour Pb et Zn, où 50 % des comparaisons révèlent des concentrations égales ou inférieures à au moins une autre méthode.

Pour les sols Baldwin, Valleyfield agricole et Valleyfield forestier les microlysismètres peuvent seulement se comparer avec l'extrait à l'eau. Les microlysismètres obtiennent des concentrations plus élevées dans 40 % des cas pour le sol Baldwin, dans 100 % des cas pour le sol Valleyfield agricole et dans 80 % des cas pour le sol Valleyfield forestier. Les concentrations de Pb provenant des microlysismètres sont inférieures à celles de l'extrait à l'eau dans deux des trois sols. Les concentrations de Cd et Zn des solutions du sol Baldwin prélevées par microlysismétrie sont aussi en-dessous des valeurs de l'extrait à l'eau. Néanmoins, pour ces sols, les concentrations de l'extrait à l'eau sont majoritairement plus faibles.

De même, les concentrations en éléments majeurs des solutions prélevées par microlysismétrie sont comparées à celles des méthodes de référence. Dans tous les sols, les concentrations en cations et la CE des solutions provenant des microlysismètres sont supérieures

à celles des solutions de référence. Cette surestimation est parfois supérieure aux concentrations de référence par deux ordres de grandeur. Les anions provenant de microlysismètres suivent généralement la même tendance. Par contre, quelques résultats diffèrent, notamment les concentrations de  $\text{SO}_4$  dans les solutions de l'horizon B prélevées par microlysismétrie sont égales ou inférieures à celles des autres méthodes trois fois sur quatre. Également, le  $\text{NO}_3$  et  $\text{HPO}_4$  dans les solutions de microlysismétrie sont similaires aux solutions de référence dans deux cas de comparaison, respectivement. Ces types de comportement des microlysismètres pour les éléments majeurs sont résumés à la figure 3.22. Quant au pH, il est généralement plus acide dans les solutions de microlysismètres, comparativement au pH des extraits à l'eau, à l'exception des sols Valleyfield agricole et Baldwin. Par contre, dans les solutions des horizons B et FH, le pH des microlysismètres se positionne entre les valeurs de référence, où il est particulièrement semblable au pH des solutions du lysimètre de terrain avec tension.

### 1) microlysismètre > méthodes référence



### 2) microlysismètre ≤ méthodes référence

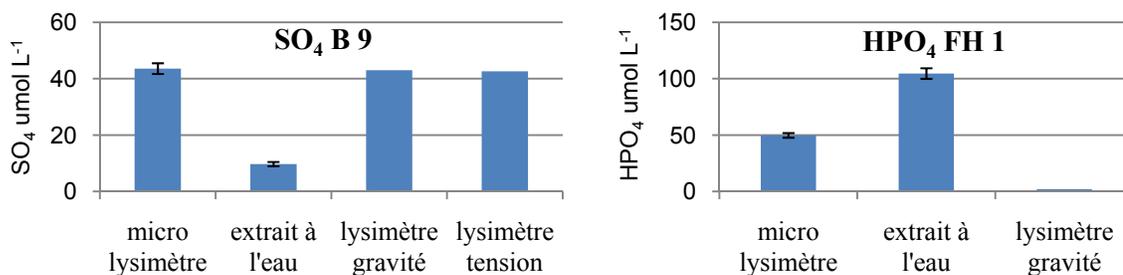


Figure 3.22 : Comparaison des méthodes de prélèvement où deux comportements sont identifiés pour les microlysismètres face aux concentrations en élément majeurs dans les horizons B et FH de l'Herminie.

### 3.3.2.2. Différenciation des méthodes par le test Mann-Whitney et l'analyse discriminante

Le test de Mann-Whitney est utilisé pour révéler des différences statistiques entre les concentrations des solutions prélevées par microlysométrie et les concentrations issues des autres méthodes de prélèvement. Les résultats de ce test sont montrés en Annexe II où la probabilité est inscrite pour chaque sol, en fonction de chacune des méthodes de référence, et ce, pour l'ensemble des éléments chimiques étudiés. Les concentrations des microlysomètres sont majoritairement différentes de celles des méthodes de référence. Par contre, en se basant sur les observations faites à la section précédente, on note que les concentrations des microlysomètres peuvent aussi bien être supérieures qu'inférieures aux valeurs de référence. Néanmoins, dans quelques cas de comparaison, les concentrations des microlysomètres ne sont pas significativement différentes de celles des solutions de référence. Ces cas de comparaison où la différence est non significative sont résumés au tableau 3.18. Notamment, le Cu est le métal qui obtient le plus souvent des concentrations similaires aux autres méthodes, particulièrement avec les extraits à l'eau. Les concentrations de Pb et Zn des lysimètres de terrain par gravité sont semblables aux Pb et Zn des microlysomètres. Pour les horizons B, les microlysomètres obtiennent aussi des concentrations de Ni similaires aux méthodes de référence. Pour les majeurs, le  $\text{SO}_4$  des lysimètres de terrain n'est pas différent des microlysomètre. Également, le pH varie peu entre les méthodes. Par contre, la similarité de  $\text{NO}_3$  et  $\text{HPO}_4$  est à examiner car ces éléments ont plusieurs données sous la limite de détection qui ont été remplacées par ladite valeur.

Tableau 3.18 : Éléments chimiques pour lesquels les microlysomètres donnent des concentrations qui ne sont pas significativement différentes de celles des méthodes de référence. Résultats basés sur le test de Mann-Whitney

	Hermine B bas	Hermine B haut	Hermine FH bas	Hermine FH haut	Baldwin	Valleyfield agricole	Valleyfield forestier
<b>Extrait à l'eau</b>							
Métaux	Ni, Pb	Cu	Cu, Zn	Cu	Cd, Cu	aucun	aucun
Majeurs	aucun	aucun	pH, $\text{NO}_3$ , $\text{HPO}_4$	$\text{NH}_4$ , $\text{NO}_3$ , $\text{HPO}_4$	aucun	aucun	aucun
<b>Lysimètre Gravité</b>							
Métaux	Zn	Ni, Pb	Pb, Zn	Cu, Pb, Zn			
Majeurs	pH	pH, $\text{SO}_4$	pH, $\text{NO}_3$ , $\text{HPO}_4$	$\text{NO}_3$ , $\text{HPO}_4$			
<b>Lysimètre Tension</b>							
Métaux	Cu, Ni	Cd, Cu, Ni					
Majeurs	pH,	pH, $\text{SO}_4$ $\text{NO}_3$					

L'analyse discriminante complète les informations obtenues par le test de Mann Whitney. Elle permet de montrer si les variables « métaux » ou « majeurs » discriminent significativement les différents groupes formés par les méthodes de prélèvement utilisées. Elle permet également de mettre en évidence les variables chimiques qui jouent un rôle important dans l'explication du groupement des observations. Pour un horizon donné, les sites du haut et du bas de versant de l'Herminie ont été combinés dans cette analyse afin d'obtenir un nombre d'observation suffisant pour les données de lysimètre de terrain. Les métaux et les éléments majeurs sont analysés séparément et pour chacun des horizons (B ou FH). Considérant que le nombre d'effectif n'est pas le même pour tous les groupes (méthodes), la probabilité *a priori* des groupes a été ajustée en fonction de ce nombre. Le  $\text{NO}_3$  et  $\text{HPO}_4$  ont dû être éliminés de cette analyse car le fait qu'ils aient trop de valeur sous la limite de détection analytique fausse la discrimination entre les observations. Par ailleurs, avant de débiter l'analyse une matrice de corrélation a été calculée afin de voir si les variables sont corrélées entre elles.

#### a) Résultats de l'analyse discriminante des métaux pour les horizons FH et B

D'abord, l'existence de différences entre les méthodes peut être vérifiée avec le test d'égalité des moyennes des groupes (tableaux des résultats placés en Annexe III). La non signification du test de F ( $\alpha > 0,01$ ) pour Zn et Cu des horizons FH signifie qu'il y a égalité des moyennes entre les méthodes pour ces variables, ce qui concorde avec les observations faites à la section précédente. Les résultats de l'analyse discriminante des métaux sont présentés au tableau 3.19. Le pouvoir discriminant des fonctions se vérifie à partir des corrélations canoniques et du lambda de Wilks (tableau 3.19). Les corrélations canoniques obtenues entre les fonctions discriminantes et les groupes d'objet sont relativement élevées pour les deux premières fonctions de l'horizon B. Également, la 3<sup>e</sup> fonction discriminante de cet horizon n'est pas négligeable en expliquant 11,9 % de la variance totale. La 1<sup>ère</sup> fonction de l'horizon FH explique à elle seule 82,4 % de la variance totale. Par contre, la 2<sup>e</sup> fonction a une corrélation canonique moins forte (0,583). Néanmoins, la force du pouvoir discriminant de l'ensemble de ces fonctions est confirmée par la valeur du lambda de Wilks qui est significative à  $\alpha = 0,05$  pour l'ensemble des fonctions de chaque horizon. Ainsi, l'analyse discriminante est significative, ce qui indique que les concentrations en métaux discriminent significativement les méthodes pour l'horizon FH et pour l'horizon B. En d'autre mot, les concentrations en métaux sont significativement différentes pour chacune des méthodes en raison de leurs fonctions discriminantes qui sont significatives. Une validation globale de cette analyse est faite à partir du reclassement *a posteriori* des

observations par ces fonctions discriminantes, où, pour l'horizon FH et B, respectivement, 66,7 % et 88,9 % des observations sont classées correctement (tableaux en Annexe III).

Tableau 3.19 : Valeurs propres et test de signification des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante des métaux pour les horizons FH et B.

Valeurs propres					
	Fonction	Valeur propre	% de la variance	% cumulé	Corrélation canonique
<b>FH</b>	1	2,420	82,4	82,4	,841
	2	0,515	17,6	100,0	,583
<b>B</b>	1	7,922	70,4	70,4	,942
	2	1,989	17,7	88,1	,816
	3	1,339	11,9	100,0	,757

Test de signification					
	Test des fonctions	Lambda de Wilks	Khi-deux	ddl	Signification
<b>FH</b>	de 1 à 2	0,193	41,125	10	,000
	2	0,660	10,387	4	,034
<b>B</b>	de 1 à 3	0,016	126,070	15	,000
	de 2 à 3	0,143	59,320	8	,000
	3	0,427	25,920	3	,000

Les fonctions discriminantes 1 et 2, significatives à  $\alpha < 0,05$ , sont reportées sur les graphiques à double projections de la figure 3.23 - II. Pour l'horizon FH, elles expliquent respectivement, 82 % et 18 % de la variation parmi les groupes, et pour l'horizon B, elles expliquent 70 % et 18 % de cette variation. Également, la contribution de chacune des variables (métaux) à la formation des fonctions discriminantes canoniques est montrée à la figure 3.23 - I. La longueur et la proximité du vecteur à l'un des deux axes indiquent l'importance de la variable dans la discrimination des groupes associés à cet axe. Notamment, pour l'horizon FH, le Ni et le Pb dominant pour l'axe 1, alors que, pour l'horizon B, c'est le Cd et le Zn qui contribue le plus à l'axe 1. Ainsi, pour l'horizon FH, les microlysismètres et les lysismètres à gravité varient en fonction de l'axe 1 sont discriminées principalement par le Ni et le Pb. L'extrait à l'eau qui se disperse plutôt sur l'axe 2 est influencé surtout par le Pb, Ni et Cd. Dans l'horizon B, les microlysismètres, les lysismètres à gravité, et, dans une moindre mesure, l'extrait à l'eau varient sur l'axe 1 principalement, qui est corrélé avec le Cd. Inversement, les lysismètres à tension sont plutôt discriminés par le Pb qui apporte la plus forte contribution à l'axe 2. Ces graphiques permettent également de montrer l'ampleur de la différence entre les méthodes. Cette différence n'est pas très prononcée pour l'horizon FH, alors que, pour l'horizon B, la séparation, qui se fait au niveau de l'axe 1, est plus évidente pour les lysismètres à gravité et les microlysismètres.

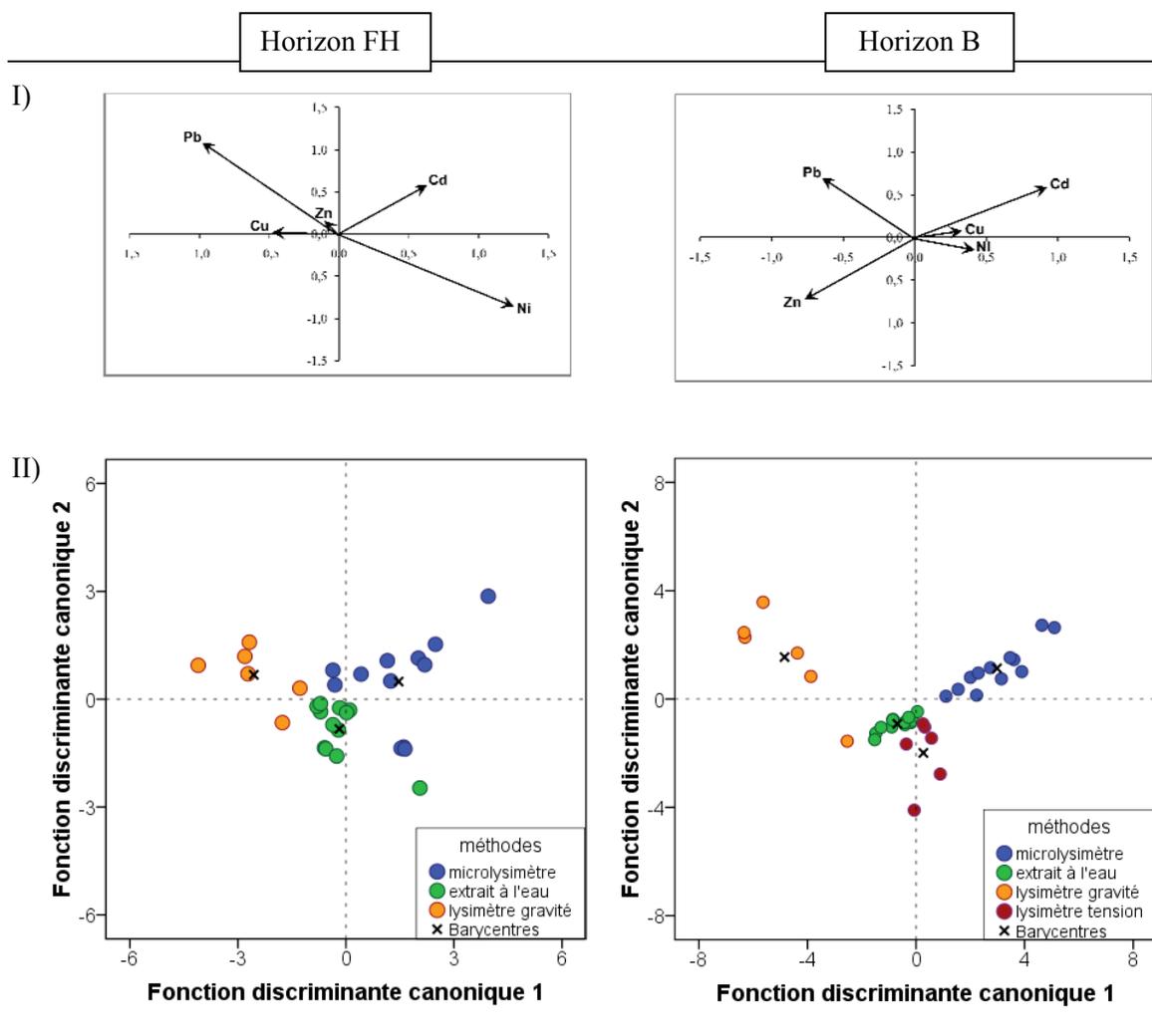


Figure 3.23 : Projection de la classification des groupes d'objet de l'analyse discriminante pour les métaux dans les horizons B et FH de l'Hermine.

### b) Résultats de l'analyse discriminante des éléments majeurs pour les horizons FH et B

Les moyennes des groupes des éléments majeurs sont tous significativement différentes ( $\alpha < 0,01$ ), sauf pour le pH de l'horizon B qui a des moyennes égales entre les méthodes (résultats en Annexe III). Les résultats de l'analyse discriminante des éléments majeurs sont présentés au tableau 3.20. Dans les horizons FH et B, les deux premières fonctions discriminantes ont des corrélations canoniques avec les groupes plus fortes que celles des métaux. La puissance du pouvoir discriminant de l'ensemble des fonctions est confirmée par le test de signification, qui est hautement significatif ( $\alpha = 0,001$ ). Seul le 3<sup>e</sup> axe de l'horizon B n'est pas significatif. Ainsi, les concentrations en métaux discriminent fortement et significativement les méthodes pour l'horizon FH et pour l'horizon B. La validation globale de cette analyse, qui

montre que pour l'horizon FH et B, respectivement, 96,3 % et 82,9 % des observations sont reclassées correctement, confirme la puissance de cette analyse (tableaux en Annexe III).

Tableau 3.20 : Valeurs propres et test de signification des fonctions discriminantes canoniques de l'analyse discriminante des éléments majeurs pour les horizons FH et B.

Valeurs propres					
	Fonction	Valeur propre	% de la variance	% cumulé	Corrélation canonique
<b>FH</b>	1	13,550	59,4	59,4	0,965
	2	9,247	40,6	100,0	0,950
<b>B</b>	1	19,331	65,4	65,4	0,975
	2	10,152	34,3	99,7	0,954
	3	0,093	0,3	100,0	0,291

Test de signification					
	Test des fonctions	Lambda de Wilks	Khi-deux	ddl	Signification
<b>FH</b>	de 1 à 2	,007	105,095	14	,000
	2	,098	48,866	6	,000
<b>B</b>	de 1 à 3	,004	157,105	21	,000
	de 2 à 3	,082	71,259	12	,000
	3	,915	2,528	5	,772

Les fonctions discriminantes 1 et 2 des horizons FH et B sont reportées sur les graphiques à double projections de la figure 3.24 -II. Pour l'horizon FH, l'axe 1 et 2 expliquent respectivement 59 % et 41 % de la variance totale, alors que, pour l'horizon B, l'axe 1 et 2 expliquent, respectivement, 65 % et 34 % de la variance totale. La contribution de chacune des variables à la formation des fonctions discriminantes canoniques est également montrée à la figure 3.24 -I. Dans l'horizon FH,  $SO_4$  et CE dominent dans l'explication de l'axe 1 qui discrimine surtout les microlysismètres par rapport aux extraits à l'eau. L'axe 2 qui discrimine plutôt les microlysismètres par rapport aux lysismètres à gravité est plutôt influencé par Na, Cl et K. Ces variables sont donc les principales impliquées dans la séparation entre lysimètre à gravité et les microlysismètres. Pour l'horizon B, la séparation entre les microlysismètres et les lysismètres de terrain se fait sur l'axe 1, alors que la séparation des microlysismètres avec les extraits à l'eau se fait sur l'axe 2. Les variables les plus importantes dans la séparation des groupes sont, pour l'axe 1,  $SO_4$  et K, et pour l'axe 2, Na,  $NH_4$ , Cl, CE et K. Ainsi, le premier groupe de variables contribue à la ségrégation entre les microlysismètres et les lysismètres de terrain, alors que le deuxième groupe de variables est à l'origine des différences entre les microlysismètres et les extraits à l'eau. L'ampleur de ces différences est beaucoup plus importante quand les éléments majeurs discriminent les méthodes comparativement aux métaux. Dans l'horizon FH, les

observations, bien que groupées, sont plus dispersées que dans l'horizon B, où les groupes sont plus resserrés sur eux-mêmes. D'ailleurs, les lysimètres à gravité et les lysimètres à tension sont densément groupés ensemble, montrant que ces méthodes obtiennent des résultats similaires pour les éléments majeurs. En considérant l'ensemble des analyses (métaux et majeurs) on remarque que l'extrait à l'eau est toujours le groupe le plus dense, montrant une certaine constance dans ses résultats, alors que les microlysimètres forment un groupe où les observations sont souvent plus dispersées.

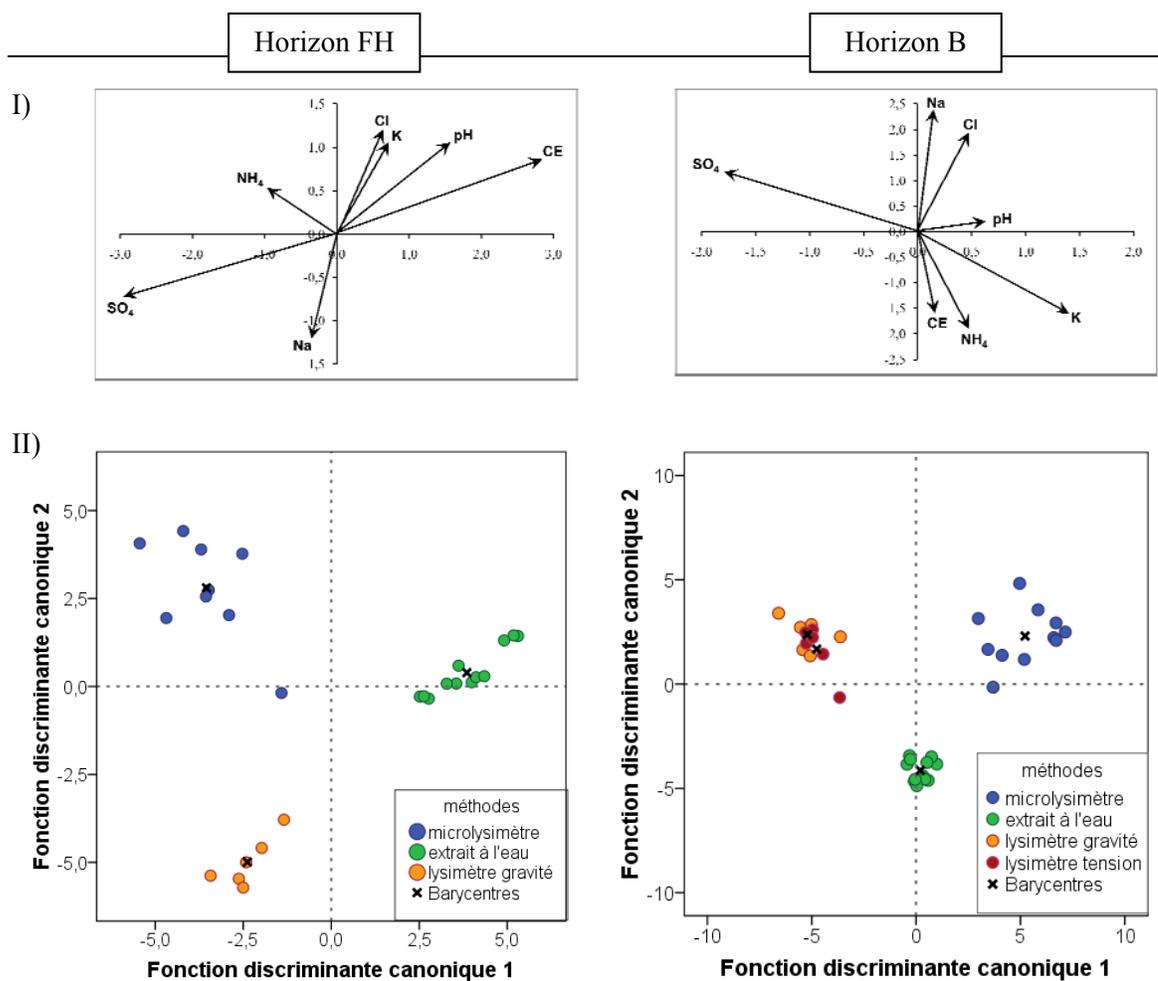


Figure 3.24 : Projection de la classification des groupes d'objet de l'analyse discriminante pour les éléments majeurs dans les horizons B et FH de l'Herminie.

## CHAPITRE 4. DISCUSSION

### 4.1. Performance des microlysimètres selon les conditions d'opération

#### 4.1.1. L'efficacité des microlysimètres

L'efficacité des microlysimètres se définit comme leur capacité à récolter un grand volume de solution de sol. Il a été montré que leur efficacité varie significativement d'un sol à l'autre. En effet, dans le premier essai, les volumes maximaux de solution de sol ont été obtenus avec le sol Baldwin (45,8 ml) et l'horizon B du haut de versant de l'Hermine (54,0 ml), alors que les microlysimètres ont été moins efficaces pour prélever la solution du sol Valleyfield forestier (11,3 ml). Ces différences de volume sont le résultat de variations au niveau du contact avec la matrice de sol, de la texture et du contenu en eau du sol (Luster *et al.*, 2009). Comme le contenu initial en eau dans ce premier essai était constant entre les différents sols, il ne devrait pas être une variable influençant le volume de solution prélevée. Or, la façon de déterminer le contenu en eau dans cet essai, qui était en fonction du ratio masse d'eau / masse de sol, ne tient pas compte des propriétés hydrauliques du sol. À cet effet, Weihermüller, L. *et al.* (2005) ont montré que le volume de solution et la surface de sol affectée par la tension dépendaient du contenu en eau ambiant du sol, de la durée du prélèvement, mais surtout, des propriétés hydrauliques du sol. C'est pourquoi, que dans le deuxième essai, les contenus en eau du sol ont été calculés en fonction de la capacité de saturation de chaque sol, soit le ratio volume d'eau / volume total des pores. Ainsi, dans cet essai où l'efficacité des microlysimètres est testée sur différents contenus en eau du sol, les rendements maximaux, soit lorsque les sols sont saturés d'eau, ont été observés dans le sol Valleyfield agricole (max : 63,6 ml) et l'horizon B de l'Hermine (max : 43,9 ml). Ces résultats concordent avec la figure 4.1, élaborée par Warrick (2002).

Les différences dans les résultats concernant le volume maximal prélevé par les microlysimètres entre les deux essais, montrent qu'il faut tenir compte de la façon dont le contenu en eau du sol est mesuré dans l'interprétation de l'efficacité des microlysimètres. Si le contenu en eau est mesuré selon un ratio eau / sol, comme dans le premier essai, et que ce ratio est le même pour tous les sols, les sols ayant beaucoup de matière organique auront plus de difficulté à prélever de la solution. Ceci est montré par la corrélation négative entre le volume prélevé et le C organique observé dans le premier essai. En effet, une forte adsorption entre l'eau et les particules organiques crée une capacité de rétention d'eau élevée dans ce type de sol. Pour cette raison, les microlysimètres ne pouvaient prélever de solution dans l'horizon FH de l'Hermine lorsque le ratio eau / sol était le même que dans les autres sols; pour fonctionner il

devait y avoir quatre fois plus d'eau dans ces sols, soit un ratio de 200 % au lieu de 50 %. En revanche, le contenu en eau calculé en fonction de la capacité de saturation permet, en quelque sorte, de normaliser le contenu en eau entre les sols. De cette façon, pour chaque sol, le plein potentiel des microlysimètres est exprimé indépendamment des propriétés des sols, ce qui facilite la comparaison entre les sols. Ceci a été vérifié par la tendance similaire observable dans tous les sols en fonction du contenu initial en eau, soit que le volume récolté augmente en fonction du degré de saturation en eau du sol.

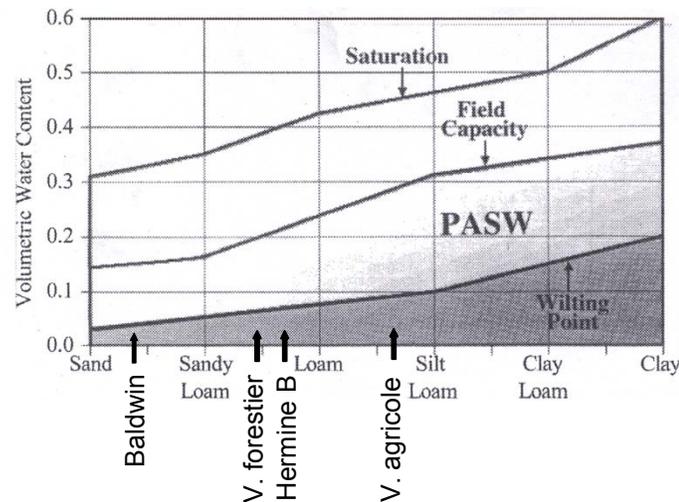


Figure 4.1 : Contenu en eau à la capacité au champ (*field capacity*) et à saturation en fonction de la texture du sol. PASW : contenu en eau disponible pour les plantes; *Wilting point* : point de flétrissement (Warrick, 2002).

Ainsi, le rendement maximal des microlysimètres a été montré pour chaque sol lorsque le contenu en eau était à saturation (100 % de contenu initial en eau). Également, la limite minimale de contenu initial en eau des sols pour que les microlysimètres fonctionnent a été établie par la courbe de tendance des modèles linéaires élaborée en fonction du volume prélevé et du pourcentage de saturation. Les microlysimètres ne fonctionneront donc pas si le contenu en eau (volume d'eau / volume total de pores) est sous le pourcentage de saturation suivant: 55,8 % pour l'horizon B; 52,6 % pour Valleyfield agricole; 43,7 % pour l'horizon FH; 42,5 % pour Valleyfield forestier et 9,25 % pour Baldwin. À ce propos, Di Bonito (2005) mentionne que les microlysimètres fonctionnent seulement lorsque le potentiel matriciel est plus grand que 10 kPa, car, autrement, la conductivité hydraulique est trop faible pour obtenir un échantillon de solution. Ce potentiel matriciel est l'équivalent de la capacité au champ pour le sol testé par Di Bonito (2005), soit un sol aux propriétés similaire à celles du sol Valleyfield agricole. La capacité au champ correspond au pourcentage de l'eau demeurée dans le sol au bout de deux ou trois jours après que le sol ait été saturé et que le drainage naturel soit pratiquement terminé

(Agriculture et Agro-alimentaire Canada, 2009). Pour vérifier le fait énoncé par Di Bonito (2005), la capacité au champ a été estimée selon une règle générale qui veut que le contenu en eau à capacité au champ soit la moitié du contenu en eau du sol à saturation (Warrick, 2002). De même, il est intéressant de déterminer le contenu en eau correspondant au point de flétrissement des plantes puisque le contenu en eau entre la capacité au champ et ce point est considéré comme étant l'eau disponible pour les plantes (figure 1.4). Le contenu en eau du point de flétrissement s'estime aussi par une règle générale voulant que ce contenu corresponde à la moitié du contenu en eau à capacité au champ (Warrick, 2002). Les volumes prélevés par les microlysismètres associés à chacun de ces contenus en eau du sol sont présentés au tableau 4.1 pour tous les sols. Lorsque les contenus en eau sont à la capacité au champ, les microlysismètres récoltent des quantités minimales de solution, voire même nulles (V. agricole). La capacité au champ correspond donc, de façon générale, à la limite à laquelle les microlysismètres sont capables de fonctionner, ce qui confirme l'affirmation de Di Bonito (2005). De plus, ces estimations montrent que les microlysismètres peuvent récolter la solution dite « disponible pour les plantes » seulement dans le sol Baldwin, où, d'après l'extrapolation par le modèle linéaire, ils récolteraient 4 ml au point de flétrissement.

Tableau 4.1 : Volume moyen de solution qu'un microlysismètre est capable de prélever<sup>1</sup> lorsque le contenu en eau du sol est à saturation, à la capacité au champ et au point de flétrissement.

	Volume prélevé moyen (ml)		
	Saturation (100 % d'eau)	Capacité au champ (50 % d'eau)	point de flétrissement <sup>2</sup> (25 % d'eau)
Baldwin	23,1	5,1	4,0
V agricole	37,9	0,0	< 0
V forestier	21,9	3,5	< 0
Hermine FH	17,2	0,6	< 0
Hermine B	35,8	0,2	< 0

1 : Ces valeurs représentent le volume moyen prélevé par trois microlysismètres qui ont été soumis à un débit de 0,2 ml min<sup>-1</sup> durant 8 h

2 : les volumes du point de flétrissement ont été extrapolés à partir des modèles linéaires simples

Le volume souhaité d'au moins 20 ml (nécessaire à l'analyse de l'ensemble des composantes chimiques de la solution de sol) est généralement atteint lorsque le contenu en eau des sols est à 80 % de saturation. Toutefois, selon Di Bonito (2005), cette eau serait de l'eau gravitationnelle qui ne serait pas représentative de la solution de sol puisque les plantes absorbent plutôt l'eau capillaire. Considérant que la capacité au champ est la délimitation entre l'eau gravitationnelle et l'eau capillaire, les microlysismètres prélèveraient une solution représentative de la vraie solution seulement dans le sol Baldwin. De plus, l'extraction d'un trop

grand volume de solution peut causer une perturbation significative au système du sol (Grossmann and Udluft, 1991). Pour ces raisons, il serait souhaitable de récolter des volumes de solution de moindre quantité et d'employer plutôt des méthodes micro-analytiques. Luster *et al.*, (2009) ont fait l'inventaire de ces micro-méthodes disponibles pour la recherche sur la rhizosphère. Selon eux, une caractérisation complète de la solution de sol, comprenant la spéciation des métaux, est possible avec un volume d'échantillon d'environ 0,25 ml. Avec ce volume minimal, il serait possible d'analyser la composition chimique de la solution de sol lorsqu'elle est à la capacité au champ pour l'ensemble des sols.

#### 4.1.2. Reproductibilité des microlysismètres

La reproductibilité des microlysismètres est leur capacité à prélever le même volume de solution de sol lorsqu'ils sont soumis aux mêmes conditions (même sol, même contenu initial en eau). Pour évaluer cette reproductibilité, les coefficients de variation (CV) entre trois microlysismètres servant de répliques d'échantillonnage ont été calculés. Le CV moyen du volume prélevé pour tous les sols est de 33,8 %. Baldwin est le sol où il y a le moins de variation entre le volume prélevé des trois microlysismètres, soit un CV moyen de 24,5 %, alors que dans le sol Valleyfield agricole, les microlysismètres reproduisent difficilement les volumes avec un CV moyen de 37,1 %. Dans ce dernier sol, où le plus haut contenu en particules fines est observé; un effet des macro-pores peut possiblement expliquer ces CV plus élevés. En effet, dans les sols argileux ces macro-pores prennent la forme de crevasses qui favorisent le déplacement de l'eau du sol; le microlysismètre alors exposé à ces macro-pores prélèverait significativement plus de solution. Dans le deuxième essai, les CV sont beaucoup plus élevés, avec une moyenne pour tous les sols de 59,8 %. Ceci est possiblement dû aux variations du contenu initial en eau, selon que les plus faibles contenus occasionnent généralement (dans 79 % des cas) plus de variabilité dans le volume prélevé. Une autre différence notable est que les CV les moins élevés sont observés avec Valleyfield forestier (25,2 %), suivi de l'horizon FH (49 %), soit les deux sols avec le plus de matière organique. Par contre, les plus grands écarts de volumes sont encore obtenus avec les sols ayant le plus de particules fines, soit Valleyfield agricole (77,1 %) et l'horizon B (89,3 %). Ceci montre à nouveau la difficulté des microlysismètres à maintenir un rendement constant dans ces sols. Ces observations supportent l'idée que les macro-pores ont un effet négatif dans ces sols. À ce propos, Weihermüller *et al.* (2007) ont émis l'hypothèse que les échantillonneurs poreux à tension avaient un biais inhérent en prélevant préférentiellement la solution des macro-pores au détriment de celle des micro-pores du sol. En ce sens, Di Bonito (2005) a montré, en utilisant de l'eau avec une signature

isotopique différente, que l'eau échantillonnée par les microlysimètres provenait préférentiellement des réservoirs les plus accessibles comme les macro-pores. Conséquemment, les microlysimètres devraient être utilisés avec précaution dans les sols qui favorisent la formation de macro-pores, tel que le sol Valleyfield agricole. En résumé, le rendement des microlysimètres est difficilement reproductible dans l'ensemble des sols, particulièrement lorsque les contenus initiaux en eau sont faibles ou que la porosité n'est pas homogène. Il faut donc assurer une forte réplication afin de contrer cet effet.

#### **4.1.3. Durabilité des microlysimètres**

La durabilité des microlysimètres est leur capacité à maintenir le même rendement tout au long d'une série de prélèvements. Une diminution significative du volume prélevé en fonction du nombre de prélèvements pour les sols Baldwin, Valleyfield agricole, Valleyfield forestier et l'horizon B du haut de versant (l'horizon B du bas de versant n'a pas été testé) montre une durabilité déficiente des microlysimètres dans ces sols. En effet, il a déjà été observé que, après trois ou quatre utilisations, la capacité des microlysimètres à prélever la solution diminue significativement (Di Bonito, 2005). Afin de montrer ce fait, Di Bonito (2005) a comparé deux images microscopiques de la surface de microlysimètres neuf et usagé (figure 4.2). Le microlysimètre ayant servi à plusieurs prélèvements de la solution semble effectivement avoir totalement perdu sa porosité. L'auteur attribue cette altération de la porosité principalement aux substances humiques qui forment selon lui une couche de matières organiques sur la surface externe des microlysimètres. Or, ceci ne concorde pas avec les résultats obtenus dans ce projet de recherche. Il a en effet été plutôt observé que les microlysimètres obtiennent le plus de constance dans leur rendement pour les horizons organiques FH. Selon ces résultats, les particules fines semblent être plus problématiques pour la porosité des microlysimètres, car le taux de diminution du rendement est plus prononcé pour les sols ayant le plus d'argile, soit Valleyfield agricole (-0,076) et l'horizon B du haut de versant (-0,061). Toutefois, considérant, la corrélation négative obtenue entre le volume prélevé et l'abondance d'argile et de C organique, la combinaison de ces deux facteurs semble influencer la durabilité des microlysimètres. De plus, l'acidité du sol, le contenu en eau et le stress mécanique imposé à la surface poreuse des microlysimètres par la pression du sol et du prélèvement peuvent être d'autres facteurs modifiant la porosité des microlysimètres (Di Bonito, 2005). Pour toutes ces raisons, Di bonito (2005) suggère que les microlysimètres soient des instruments à usage unique. Cependant, considérant les coûts expérimentaux élevés que cela implique, je serai plutôt d'avis, d'éviter d'utiliser les microlysimètres dans les sols contenant beaucoup d'argile et de C

organique afin de limiter la perte de porosité au cours des échantillonnages. De plus, le fait d'éviter les sols denses et secs permettrait de réduire le stress mécanique sur leur surface poreuse.

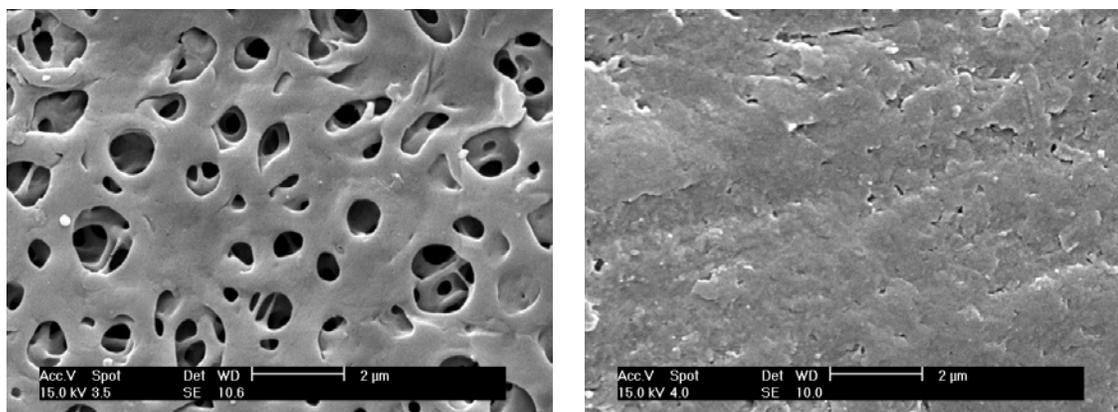


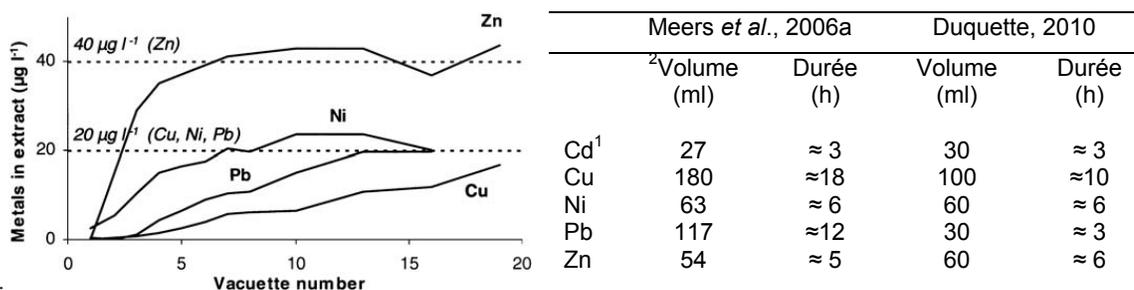
Figure 4.2 : Images de la surface poreuse externe des microlysismètres obtenues par microscopie électronique à balayage (Di Bonito, 2005). À gauche, un microlysismètre inutilisé. À droite, un microlysismètre ayant servi à plusieurs prélèvements de solution de sol (texture loam sableux) et lavé plusieurs fois avec une solution légèrement acide (5 %  $\text{HNO}_3$ ).

## 4.2. Variabilité temporelle des concentrations

### 4.2.1. Évolution des concentrations dans les expériences en solution

La durée nécessaire à l'atteinte de l'état d'invariance des concentrations de tous les métaux traces dans les solutions prélevées par microlysismétrie est de 10 heures. Langlois (2007) avait observé qu'un conditionnement qui consistait à éliminer les premiers 12 ml de solution, soit une durée de pompage entre 1 heure et 1,5 heure, améliorerait les résultats quant aux problèmes d'adsorption. Les résultats des essais en solution montrent qu'un prélèvement effectué après 1,5 heure de pompage n'est pas représentatif de la concentration en métaux traces dans la solution initiale; il faut plutôt faire un conditionnement d'une durée allant jusqu'à 10 heures pour certains métaux avant que les concentrations des solutions prélevées par microlysismétrie se stabilisent. Meers *et al.* (2006a) ont réalisé la même expérience avec les microlysismètres en utilisant, toutefois, une solution synthétique contenant uniquement des métaux, c'est-à-dire sans COD ni élément majeur. Leurs résultats ainsi que la comparaison avec les résultats de cette étude sont affichés à la figure 4.3. En transposant leurs résultats, il apparaît que la durée pour atteindre l'état d'invariance des concentrations de chaque métal observé par Meers *et al.* (2006a) est comparable à nos résultats (figure 4.3). Les seules différences concernent Cu et Pb qui atteignent dans notre expérience un état stable plus rapidement que dans celle de Meers *et al.* (2006a). Ceci s'explique par le fait que la solution que nous avons utilisée,

contrairement à celle de Meers *et al.* (2006a), est naturelle et contient beaucoup de COD qui permet la formation de complexes organo-métalliques avec Cu et Pb. Ces complexes limitent donc l'adsorption de ces métaux au matériel en les gardant en solution (Rais, *et al.*, 2006). Ainsi, comme prédit par Meers *et al.*, (2006a), les solutions de sol *in situ* contiennent quantité d'agents chélatants pouvant neutraliser une partie de la rétention du métal par le microlysimètre.



1. Cd n'est pas montré sur le graphique, il atteint l'équilibre après 3 vacuettes ©

2. Dans l'expérience de Meers *et al.*, (2006a) une vacuette © correspond à 9 ml de solution prélevée

Figure 4.3 : Résultats de l'expérience de temps d'équilibration de Meers *et al.* (2006a) (graphique de gauche) comparés à ceux de cette étude, exprimés en volume prélevé (ml) et en durée (heure).

Le Pb est le seul métal dont la concentration est plus abondante dans la solution des microlysimètres que dans la solution initiale lors du premier prélèvement. Pourtant, Rais *et al.* (2006), alors qu'ils testaient les microlysimètres dans des conditions similaires (COD élevé et pH acide), ont observé que le Pb était l'un des deux éléments les plus adsorbés. Cet effet contraire de désorption du Pb ne semble donc pas lié à la composition du matériel, mais plutôt à une potentielle couche organique recouvrant la surface externe des microlysimètres, comme l'avait supposé Di Bonito (2005). En effet, la présence de COD peut également altérer la composition chimique de la solution par sa propre adsorption sur la paroi du microlysimètre qui crée une CEC élevée, et ainsi favorise l'adsorption des métaux traces, tel que le Pb, qui ont beaucoup d'affinité pour les molécules organiques (Grossman *et al.*, 1990; Rais *et al.*, 2006). Or, cette supposition implique que les molécules organiques résistent au lavage à l'HNO<sub>3</sub> (1% volume), ce qui peut être plausible considérant les photographies microscopiques (figure 4.2) de la paroi externe du microlysimètres après plusieurs lavages (Di Bonito, 2005). La réutilisation des microlysimètres pour des expériences en solution pourrait ainsi être remise en doute. Cependant, la désorption du Pb cesse très rapidement et ses concentrations rejoignent tout aussi vite celles de la solution initiale (figure 4.3). Néanmoins, ceci montre, une fois de plus, qu'il est nécessaire de laisser un temps d'équilibration suffisamment long avant de prélever un échantillon de ces microlysimètres lorsqu'ils sont plongés en solution (Meers *et al.*, 2006a).

Cependant, un temps d'équilibration trop long n'est pas non plus souhaité. Comme le montrent les données des derniers prélèvements, la proportion de métaux adsorbés recommence à augmenter après avoir été stable (figure 3.7 et tableau 3.10). À ce propos, Meers *et al.* (2006a) mettent en garde contre ces périodes d'équilibration trop longues durant lesquelles peuvent apparaître des effets secondaires, tels que la réadsorption des métaux traces. Ce fait a déjà été observé par Sinaj *et al.* (1999) où des colloïdes riches en Zn étaient réadsorbés aux particules de sol après 336 heures d'équilibration entre un échantillon de sol et l'extrait à l'eau. Ainsi, nos résultats des derniers prélèvements suggèrent l'apparition de conditions favorisant de nouveau l'adsorption des métaux traces au matériel poreux des microlysismètres. Par conséquent, de futurs échantillonnages en solution avec les microlysismètres devraient être réalisés à l'intérieur d'un intervalle de temps situé entre 10 h et 24 h, soit au moment où la capacité de sorption pour tous les métaux est de négligeable à faible.

#### **4.2.2. Évolution des concentrations dans les expériences dans les sols**

##### *4.2.2.1. Stabilisation des concentrations en métaux et en éléments majeurs*

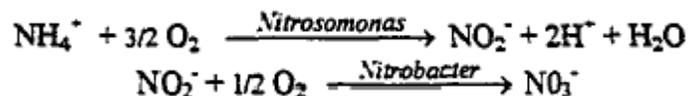
L'atteinte de la stabilité des concentrations en métaux et en éléments majeurs est loin d'être aussi explicite que dans les expériences en solution, malgré que plusieurs variables soient contrôlées (contenu en eau, homogénéité du sol, procédure de prélèvement). Seul le pH des solutions demeure relativement stable au cours de la série de prélèvements pour l'ensemble des sols. Le pH est un facteur important dans le contrôle des processus de sorption des métaux (Wenzel et Wieshammer 1995; Rais *et al.*, 2006). Or, sa stabilité temporelle indique qu'il a une faible influence dans les changements des concentrations en métaux. D'après les observations mises en lumière aux sections précédentes, la formation de complexes organo-métalliques semblent plutôt être le processus dominant dans la dynamique temporelle pour expliquer la rétention et la mobilité des métaux (Gobran *et al.*, 1998; Stevenson et Cole, 1999; Sparks, 2003). Le COD peut influencer l'adsorption des métaux par les microlysismètres de deux façons : 1) le COD peut complexer le métal, ce qui empêche l'adsorption ou provoque la désorption du métal; 2) l'adsorption du COD par les microlysismètres augmente la CEC de l'instrument, et augmente aussi l'adsorption des métaux (Rais *et al.*, 2006). Également, l'adsorption des métaux peut dépendre de la concentration ionique en solution et de l'abondance des sites d'échanges disponibles (Violante *et al.*, 2008). À titre d'exemple, si les cations majeurs sont très abondants en solution, ils seront favorisés pour être adsorbés sur les sites d'échanges au détriment des métaux moins présents. Cet aspect ne doit pas être négligé dans l'explication de la dynamique temporelle des métaux puisque les solutions prélevées par microlysismétrie obtiennent une CE et

des concentrations en éléments majeurs nettement plus élevées que les valeurs de référence pour tous les sols. En effet, les microlysismètres, en étant testés dans un système fermé en laboratoire, ont récolté des solutions dans lesquelles les nutriments et les produits de décompositions n'ont pas été consommés normalement par les végétaux et les autres organismes vivants, contrairement aux solutions de référence qui ont été échantillonnées en milieu naturel. Ainsi, un amalgame de facteurs peuvent déterminer le comportement des métaux dans les solutions prélevées par microlysismétrie.

Les concentrations métalliques des solutions prélevées dans l'horizon B de l'Hermine semblent être les plus stables, alors qu'elles sont aussi les plus faibles par rapport aux autres sols. Pourtant, avec de faibles concentrations, les processus de sorption peuvent être très considérables (Grossmann et Udluft (1991). Or, ce fait ne semble pas s'appliquer pour les solutions de l'horizon B puisque les concentrations des métaux provenant des microlysismètres se rapprochent des valeurs de référence; Cd et Zn se situant entre ces valeurs et Cu, Ni et Pb étant légèrement au-dessus. Par contre, une légère hausse des concentrations en Cu, Ni et Pb entre le 4<sup>e</sup> et 6<sup>e</sup> prélèvement, alors que les concentrations étaient stables durant les trois premiers prélèvements, indique probablement une désorption de complexes organo-métalliques préalablement adsorbés aux parois des microlysismètres. En effet, ces métaux ont une forte affinité pour la matière organique et, contrairement au Zn et Cd, la forme complexée avec la matière organique est la plus abondante en solution pour ces métaux (Kabata-Pendias, 2001). Les éléments majeurs font également bonne figure dans les solutions de l'horizon B où ils tendent à se stabiliser vers la fin de la série tout en se rapprochant des valeurs de référence. Le NH<sub>4</sub>, un produit de la minéralisation de l'azote contenu dans la matière organique, fait exception. Il augmente avec le temps de résidence du microlysismètre dans le sol tout en s'éloignant de l'extrait à l'eau. Puisque les concentrations en NH<sub>4</sub> sont facilement altérables par les processus biologiques (Weihermüller *et al.*, 2007), les microorganismes seraient les responsables de cette transformation. L'augmentation de la production de NH<sub>4</sub> indique alors que l'activité bactérienne s'amplifie avec le nombre de prélèvements. Comme les microorganismes sont aussi réputés pour jouer un rôle significatif dans le comportement des éléments traces (Stevenson et Cole, 1999; Kabata-Pendias 2001), les concentrations en métaux dans les solutions peuvent donc dépendre aussi de cette activité microbienne.

Dans le sol Baldwin, le pH et le Cd sont relativement stables et correspondent aux valeurs de référence. La stabilité du Cd peut s'expliquer par le fait qu'au-dessus de pH 7,5, le Cd

adsorbé dans les sols est difficilement mobile (Kabata-Pendias, 2001). Les autres métaux diminuent légèrement avec le nombre de prélèvements, pour se retrouver même sous les valeurs de référence (Cu, Pb, Zn). Le sol Baldwin est le seul exemple où les valeurs de l'extrait à l'eau se retrouvent au-dessus des concentrations en métaux des microlysismètres. Meers *et al.* (2006a), ont montré que dans la procédure d'extraction à l'eau des métaux, les sols sableux extraient plus rapidement les métaux que des sols loameux ou argileux. Ainsi, les concentrations de l'extrait à l'eau du sol Baldwin (constitué à 90 % de sable) surestiment possiblement les concentrations par rapport aux autres sols à la texture plus fine. Cette observation doit être prise en considération dans la comparaison par rapport aux microlysismètres. Par contre, le fait que Cu, Pb, et Zn soient sous les valeurs de références et qu'ils tendent à diminuer peut aussi refléter l'adsorption par le microlysismètre. En effet, selon Rais *et al.* (2006), le sol Baldwin offre les pires conditions pour prélever les métaux de la solution de sol avec les microlysismètres, c'est-à-dire un pH élevé (pH = 8) et très peu de matière organique dissoute. Considérant que les extraits à l'eau du sol Baldwin peuvent surestimer les concentrations, d'autres valeurs de référence auraient été nécessaires pour valider ce fait. Quant aux éléments majeurs, leurs concentrations d'abord très élevées se rapprochent en diminuant de la valeur de référence où même le SO<sub>4</sub> semble atteindre un état stable. Cependant, tout comme dans l'horizon B, le NH<sub>4</sub> présente plutôt une augmentation avec le nombre de prélèvements. Les microorganismes seraient donc également actifs dans ce sol. Toutefois, une diminution de NH<sub>4</sub> après le 4<sup>e</sup> prélèvement concorde avec l'apparition de NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub>. Comme les concentrations en NO<sub>3</sub> sont également facilement altérables par les processus biologiques (Weihermüller *et al.*, 2007), il semble que le processus de nitrification est enclenché dans ce sol. La nitrification est un procédé autotrophe qui permet l'oxydation de l'ammonium en nitrite, puis en nitrate en impliquant deux groupes de microorganismes, *Nitrosomonas* et *Nitrobacter* (Metcalf et Eddy Inc., 1991) :



*Ouattara, 1998*

Les sols agricoles et forestiers de Valleyfield sont caractérisés par une contamination au Zn et au Cd; leurs concentrations en solution sont d'un à trois ordres de grandeur plus élevées que celles des autres sols. Malgré cette forte différence de concentrations en Zn et Cd, les tendances temporelles de ces métaux ne diffèrent pas de celles observées dans les autres sols. Notamment, la tendance de ces métaux dans le sol Valleyfield agricole est la même que celle provenant de l'Horizon B de l'Hermine qui est pourtant le sol ayant la plus faible concentration en Zn et Cd. La tendance de Zn et Cd ne se distingue pas non plus de celle des autres métaux qui

sont beaucoup moins concentrés. Par contre, dans le sol Valleyfield forestier, l'uniformité de la tendance entre tous les métaux reflète plutôt l'absence de variabilité pour un même prélèvement due à la combinaison des trois échantillons répliques en raison du manque de volume de solution. Par ailleurs, les concentrations des sols Valleyfield sont au-dessus de la valeur de référence de l'extrait à l'eau, à l'exception du Pb du sol forestier. Ces sols à texture fine pourraient avoir l'effet contraire sur les extraits à l'eau de celui qui a été observé pour le sol Baldwin, soit une plus forte rétention des métaux lors de la procédure d'extraction à l'eau, ce qui signifierait que les extraits à l'eau pourraient sous-estimer les valeurs. Quant aux concentrations en éléments majeurs dans les solutions du sol Valleyfield agricole, elles ont les mêmes tendances que les métaux, à l'exception de  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}_3$  qui apparaissent au cours des derniers prélèvements. Tout comme le sol Baldwin, l'activité microbienne semble être à l'origine de l'apparition de  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}_3$ , mais dans une moindre mesure pour  $\text{NO}_2$ . Les fortes concentrations en Cd et Zn peuvent inhiber l'activité microbienne dans les sols (Vig *et al.* 2003), ceci expliquerait donc la faible production de  $\text{NO}_2$  dans le sol Valleyfield agricole.

Parmi tous les sols étudiés, c'est dans l'horizon FH de l'Herminie que les métaux se distinguent le plus de la norme. Leurs concentrations augmentent généralement avec le nombre de prélèvements tout en s'éloignant des valeurs de référence, de sorte que le premier échantillonnage est le plus représentatif des valeurs de référence. Bien que tous les métaux observent globalement la même tendance, Zn et Cd présentent une légère stabilisation entre le 3<sup>e</sup> et le 6<sup>e</sup> prélèvement. Néanmoins une désorption généralisée est observée pour tous les métaux dans ce sol comportant une grande quantité de COD. L'horizon FH est également le sol le plus acide, ce qui suggère une CEC moins élevée et donc moins de rétention des métaux sur les sites d'échanges. Or, selon Rais *et al.* (2006), le COD provenant de sources de carbone frais comme la litière de feuilles serait plus hydrophobe que le COD dans les horizons plus profonds. Ce COD serait alors plus apte à s'adsorber aux parois des microlysimètres et à retenir les métaux. Ainsi, considérant une forte adsorption de COD et une désorption des métaux, la forme chimique principale en solution ne serait donc pas le complexe organo-métallique, mais plutôt une forme favorisée par un pH acide, par exemple la forme ionique libre. Une mesure du contenu en COD et de la forme ionique libre dans les solutions des microlysimètres permettrait de valider cette hypothèse.

Les éléments majeurs dans les horizons FH ne sont pas structurés dans le temps, contrairement aux autres sols, ils oscillent beaucoup et ne montrent pas de tendances claires.

Toutefois, une expérience semblable effectuée par Jones et Edwards (1993) sur des microlysismètres en céramique et en polysulfone (l'ancêtre des microlysismètres en PES) dans un horizon organique H montre également que les concentrations de la plupart des éléments chimiques évoluent de façon chaotique (figure 4.4). Tout comme dans nos résultats, le pH est stable, le Zn varie selon les mêmes écarts de concentrations, et, en tenant compte des proportions des concentrations, Na et K oscillent avec la même ampleur. Ainsi, l'absence de stabilité des concentrations, observée dans les solutions des horizons FH prélevées par les microlysismètres, n'est pas un fait isolé. Cela risque donc de se reproduire lors d'essais sur le terrain. Autre fait notable, les solutions des horizons FH présentent des concentrations excessives en  $\text{NH}_4$  et en Pb. L'enrichissement des horizons organiques en éléments chimiques est un phénomène naturel observé dans le cycle biogéochimique des éléments. Cependant, le fait que les organismes vivants ne les captent pas dans cette expérience amplifie probablement leurs concentrations. D'ailleurs, l'apparition de  $\text{HPO}_4$  dans la solution indique que le P dans la matière organique, habituellement un élément limitant pour les plantes, n'a pas été assimilé par les organismes vivants. Ces éléments peuvent également être produits lors de la minéralisation de la matière organique par les microbes au cours de l'expérience, ce qui contribue à élever leur concentration en solution. Le Pb, qui n'est pas considéré comme un nutriment, provient possiblement de dépôts atmosphériques de pollution industrielle qui s'accumulent à la surface des sols (Hughes *et al.*, 1980). En effet, les horizons organiques sont considérés comme étant d'importants réservoirs de Pb en raison de la forte CEC avec la matière organique (Kabata-Pendias, 2001).

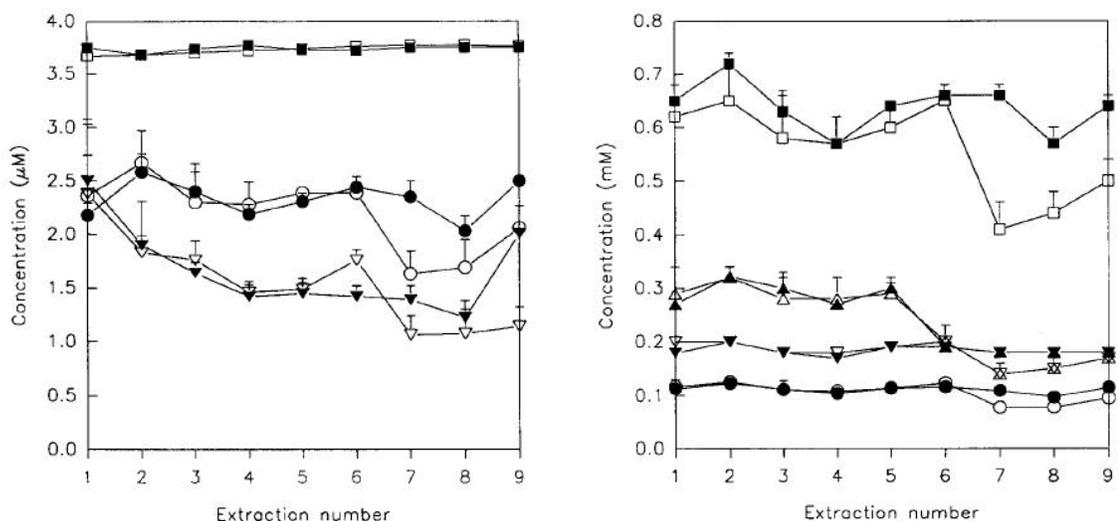


Figure 4.4 : Évolution des concentrations en Zn (●), Mn (▼), du pH (■) (graphique de gauche) et en K (▼), Ca (●), Mg (▲) et Na (■) (graphique de droite) dans les solutions prélevées successivement dans un horizon organique (Humus) par un microlysimètre en céramique (forme vide) et par un microlysimètre en polysulfone (forme pleine) (Jones et Edwards, 1993).

#### 4.2.2.2. Relation entre les tendances temporelles des métaux et celles des éléments majeurs

Les analyses de redondance (RDA) ont permis de mettre en lumière les liens entre le comportement des métaux et celui des éléments majeurs au cours de la série de prélèvements pour chacun des sols. Les métaux sont généralement corrélés positivement aux éléments majeurs pour tous les sols, à l'exception de l'horizon FH. Ces relations font ressortir la tendance majeure qui correspond à la diminution des concentrations avec le nombre de prélèvements. Ceci suggère que le phénomène d'adsorption des éléments majeurs et métaux traces sur les microlysimètres est possiblement présent. Cependant, certains d'entre eux, notamment le  $\text{SO}_4$  de Baldwin et les K, Cl, Na de l'horizon B, diminuent plutôt rapidement au début puis, vers la fin des prélèvements, cette diminution est amortie et même presque stabilisée. Ce comportement équivaldrait alors à la période d'équilibration nécessaire entre la solution et l'instrument (Grossmann et Udluft, 1991).

Le  $\text{NH}_4$  s'oppose à cette tendance générale en augmentant avec le nombre de prélèvements dans le sol Baldwin et l'horizon B. Étonnamment, Cu, Ni et Pb de l'horizon B et Cd du sol Baldwin observeraient cette même tendance puisqu'ils y sont corrélés positivement. Comme il a été discuté précédemment, cette augmentation de  $\text{NH}_4$  montrerait l'action des microorganismes qui minéralisent l'azote de la matière organique en la faisant passer en solution sous forme de  $\text{NH}_4$ . La corrélation positive avec ces métaux suggère donc que ces métaux seraient aussi libérés en solution sous l'action des microorganismes. Toutefois, il semblerait que la présence de microorganismes peut également avoir l'effet contraire sur les métaux, comme le montre les relations négatives entre le  $\text{NO}_3$  et plusieurs métaux (Ni, Pb, Zn, Cu dans le sol Baldwin, Cu, Cd, Zn, Ni dans le sol V. agricole et Cu, Zn, Cd, Ni dans le V. forestier). En effet, les concentrations de ces métaux diminuent avec l'augmentation de  $\text{NO}_3$ . Deux hypothèses peuvent expliquer ces relations. La première suppose que les métaux inhibent l'activité des microorganismes, notamment dans les sols Valleyfield où les concentrations en Cd et Zn sont très élevées. À ce sujet des études d'incubation en laboratoire ont montré que Cd était généralement inhibitoire pour la nitrification des sols (Vig *et al.* 2003). Ainsi, la diminution en solution des métaux avec le nombre de prélèvements permettrait à l'activité microbienne de s'amplifier. La seconde hypothèse présume que l'activité microbienne augmente avec l'apparition de  $\text{NO}_3$  en solution, de sorte que les métaux seraient davantage adsorbés aux microorganismes avec l'accroissement du nombre de prélèvements. En effet, tous les microorganismes contiennent des bio-polymères tels que les protéines, les acides nucléiques et

les polysaccharides, qui fournissent des sites pour lier les ions métalliques puisqu'ils possèdent des groupes chargés négativement, tels que les carboxylates, thiolates et phosphates (Huang, 2008). En ce sens, Ledin *et al.* (1999) ont montré que les microorganismes accumulaient une quantité considérable de métaux, malgré le fait que les microorganismes constituent une faible portion de la masse total de solide. Ainsi, le rôle des microorganismes ne doit pas être négligé dans l'explication du changement des concentrations de la solution de sol.

Le pH qui est un facteur important dans les processus de sorption des métaux présente des relations intéressantes avec les métaux. Dans l'horizon B de l'Herminie, le comportement du pH s'oppose à celui du Pb, Cu, Ni et dans le sol Baldwin, la même tendance est observée par rapport au Cd. Il est bien connu que, de façon générale, avec l'augmentation de l'acidité, les métaux passeront en solution (Alloway 1995; Kabata-Pendias, 2001; Sparks, 2003). Notamment, le pH est l'un des deux facteurs les plus importants qui contrôle la mobilité du Cd (Kabata-Pendias, 2001). Un changement dans le pH affecte l'adsorption du Cd par le sol et donc sa concentration dans la solution de sol (Naidu, 1997). Toutefois, des corrélations positives entre le pH et les métaux dans l'horizon FH et le sol Valleyfield forestier contredisent ce fait. De plus, des corrélations négatives entre le pH et la CE sont encore plus surprenantes. Aucune explication ne peut être proposée ici. Cependant, le fait que le pH varie seulement de 0,3 unité au cours de la série de prélèvements diminue son importance dans l'explication du comportement des métaux.

### **4.3. Comparaison des microlysismètres avec les méthodes de référence**

#### **4.3.1. Comparaison avec les résultats d'expériences en solution**

La comparaison entre la composition chimique des solutions prélevées par microlysismétrie et la composition chimique des solutions initiales montre qu'avec des conditions optimales (pH < 5,5, COD élevée (10,2 mg L<sup>-1</sup>) et un temps d'équilibration entre 10 et 24 heures, les microlysismètres modifient très peu la composition chimique des solutions. Une diminution de l'adsorption des métaux traces sous des conditions acides, comparativement aux conditions alcalines, s'explique par l'augmentation de H<sup>+</sup> en solution qui entre en compétition avec les métaux pour les mêmes sites d'échange sur la paroi des microlysismètres (Wenzel et Wieshammer, 1995; Wenzel *et al.*, 1997, Rais *et al.*, 2006). Quant à la présence de COD, elle réduit la rétention des métaux en provoquant la formation de complexes organo-métalliques solubles (Di Bonito, 2005). Toutefois, Rais *et al.*, (2006) mettent en garde contre le COD

provenant d'une source de carbone frais, telle que les horizons organiques FH, qui aurait l'effet contraire sur les métaux en les retenant avec lui sur la paroi du microlysimètre. Finalement, à la section 4.2.1, il a été montré qu'à l'extérieur de l'intervalle de temps situé entre 10 h et 24 h, les microlysimètres altéraient la composition chimique de la solution prélevée en raison de présence de phénomènes d'adsorption au niveau de la paroi.

Puisque l'adsorption de métaux par les microlysimètres peut être réduite jusqu'à devenir faible (Pb et Cu), et même négligeable (Cd, Ni et Zn), lors d'expériences en solution avec des conditions optimales, les microlysimètres préservent donc la composition chimique des solutions échantillonnées. Avec des conditions de prélèvements similaires, Rais *et al.* (2006) arrivent aux mêmes conclusions, à l'exception du Cu qui demeure fortement adsorbé dans leurs expériences. Cette différence s'explique par les niveaux de concentrations de Cu qui divergent entre la solution qu'ils ont utilisée et la nôtre. En effet, la solution de Rais *et al.* (2006) contient huit fois plus de Cu, mais trois fois moins de COD que notre solution, limitant alors la formation des complexes organo-métalliques qui réduisent l'adsorption. De plus, une faible concentration en cations majeurs compétitifs dans leur solution favorise l'adsorption des métaux, particulièrement Cu et Pb (Meers *et al.*, 2006a).

#### **4.3.2. Comparaison avec les résultats d'expériences dans les sols**

La comparaison entre les solutions prélevées par microlysimétrie et les solutions de référence a permis d'évaluer la capacité des microlysimètres à préserver la composition chimique de la solution lorsqu'ils sont employés dans les sols. Bien qu'aucune méthode d'échantillonnage de la solution de sol ne fasse l'unanimité, ces comparaisons permettent de situer le comportement des microlysimètres parmi ces méthodes. Notamment, pour les métaux, trois comportements sont identifiés soit les cas où les microlysimètres surestiment, sont égales ou sous-estiment les concentrations par rapport aux autres méthodes. De plus, les analyses discriminantes et les tests de Mann-Whitney ont permis de montrer quels étaient les métaux ayant des comportements différents et ceux se comportant de façon similaire, lors de ces comparaisons.

##### *4.3.2.1. Différences entre les concentrations des microlysimètres et celles des méthodes de référence*

Il n'est pas surprenant de constater à partir de l'analyse discriminante que les concentrations en métaux et en éléments majeurs sont significativement différentes selon les

méthodes pour les horizons FH et B de l'Hermine. Également, le test de Mann-Whitney, qui inclut les sols Valleyfield et Baldwin, montre que les concentrations des microlysismètres sont majoritairement différentes de la méthode de référence. Plusieurs études ont montré que la composition chimique des solutions de microlysismètres était différente de celles obtenues par d'autres méthodes. Tiensing *et al.*, (2001) ont montré que la solution prélevée de deux sols (loam sableux et sable loameux) par microlysismétrie avait des concentrations significativement plus faibles que celle obtenue par centrifugation pour plusieurs éléments, dont Zn et Cd. De même, Di Bonito (2005) en comparant les microlysismètres à la centrifugation dans un sol semblable au Valleyfield agricole, montre que 23 éléments chimiques, dont Zn, pH, Pb, Na, K, COD, sur un lot de 37 éléments testés sont significativement moins élevés dans les solutions prélevées par microlysismétrie.

Les résultats de l'analyse discriminante montrent que dans l'horizon B, les éléments qui discriminent les méthodes sont Cd, Pb, Zn pour les métaux et Na, NH<sub>4</sub>, Cl, CE, K pour les éléments majeurs. Or, ceci s'oppose aux résultats de Di Bonito (2005), puisque les concentrations obtenues dans nos expériences montrent que le Cd et les éléments majeurs sont significativement plus élevés dans les solutions des microlysismètres, particulièrement lorsqu'ils sont comparés aux extraits à l'eau. Néanmoins, le Pb et le Zn sont respectivement plus élevés dans les lysismètres à tension et dans les lysismètres à gravité. D'ailleurs, d'après l'analyse discriminante, ces deux lysismètres de terrain montrent des résultats différents quant aux métaux, alors qu'ils obtiennent des concentrations en éléments majeurs très similaires. Ce dernier aspect concorde avec Hendershot et Courchesne (1991) qui n'avaient pas observé de différences significatives entre ces mêmes lysismètres de terrain pour les éléments majeurs, à l'exception de NO<sub>3</sub>.

Quant à l'horizon FH, les concentrations en Ni et Cd dans les solutions des microlysismètres sont plus élevées que ce qui est obtenu dans les lysismètres à gravité. Reynolds *et al.* (2004), en comparant les microlysismètres aux lysismètres à gravité dans une tourbière, observent qu'il y a plus de COD dans les microlysismètres. Les concentrations élevées en Cd et Ni pourraient s'expliquer par le fait qu'ils sont présents sous forme de complexes organo-métalliques dans les microlysismètres. Cependant, l'étude de Buckingham *et al.* (2008) contredit cette hypothèse puisqu'ils montrent que pour un site de tourbière, le COD était significativement plus élevé dans les lysismètres à gravité que dans les microlysismètres. Les éléments majeurs qui discriminent les microlysismètres par rapport aux extraits à l'eau sont le SO<sub>4</sub> et CE, alors que

ceux qui discriminent par rapport aux lysimètres à gravité sont Na, Cl, K. Dans tous ces cas, les concentrations sont plus élevées dans les microlysimètres que pour les méthodes de référence. Ceci concorde avec l'étude de Jones et Edwards (1993) qui montrent des concentrations en éléments majeurs plus élevées dans un microlysimètre à tension en polysulfone que dans les lysimètres à gravité pour un horizon organique H. À l'opposé, Reynolds *et al.*, (2004) ont observé que les solutions des lysimètres à gravité étaient plus acides et contenaient plus de Cl et de CE que celles des microlysimètres.

Dans la littérature, les concentrations des microlysimètres sont généralement plus faibles que celles des méthodes de référence, contrairement à nos résultats où les concentrations sont généralement plus élevées, particulièrement celles des éléments majeurs. Cette différence s'explique par le fait que nos expériences ont été produites en laboratoire dans un système sol-solution simplifié, c'est-à-dire sans organismes vivants pour assimiler les nutriments, spécialement les éléments majeurs. À l'opposé, la plupart des études mentionnées ci-haut ont été produites sur le terrain, en milieu naturel où les organismes vivants captent les nutriments dans la solution de sol. Le  $\text{HPO}_4$  qui est absent des solutions de lysimètres de terrain, mais présent dans les solutions des microlysimètres et dans les extraits à l'eau des horizons FH, illustre ce fait. En effet, le P est un élément limitant pour les plantes qui est facilement assimilé par les celles-ci et, par conséquent, se retrouve rarement en solution. Ainsi, dans d'éventuelles études sur le terrain, les concentrations prélevées par microlysimétrie seront probablement moins élevées et, par le fait même, se rapprocheront encore plus de celles des solutions de référence.

#### *4.3.2.2. Similarités entre les concentrations des microlysimètres est celles des méthodes de référence*

Malgré ces nombreuses différences de concentrations, les microlysimètres semblent tout de même préserver la composition chimique de la solution de sol dans plusieurs situations. Notamment, le Cu est le métal qui obtient le plus souvent des concentrations similaires aux autres méthodes, particulièrement avec les extraits à l'eau. Également, le Pb et le Zn des lysimètres de terrain par gravité sont semblables aux Pb et Zn des microlysimètres. Ceci concorde avec l'étude de Shen et Hoffland (2007) qui, en comparant le Zn des microlysimètres avec le Zn provenant de la centrifugation d'un sol sableux, observaient une grande similarité entre les concentrations de ce métal pour ces deux méthodes et selon divers niveaux de concentrations de Zn ( $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$  et  $15 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). Dans l'horizon B, les microlysimètres obtiennent aussi des concentrations de Ni similaires aux méthodes de référence. Ceci est

particulièrement vrai pour les lysimètres à tension où leurs concentrations en Cd et en Cu se comparent à celles des microlysimètres. Ces résultats sont en accord avec ceux de Di Bonito (2005) qui n'observait pas de différences significatives entre les concentrations de Cd, Cu, Ni des microlysimètres et celles par centrifugation. D'ailleurs, cet auteur avait conclu que les valeurs des microlysimètres se comparaient généralement aux valeurs de référence obtenues par centrifugation. Également, dans l'étude de Di Bonito (2005), les concentrations de  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  et  $\text{PO}_4$  des microlysimètres sont similaires, tout comme dans nos résultats, à celles des lysimètres de terrain. Ainsi, tous les métaux de l'horizon B sont semblables à au moins un ou l'autre des lysimètres de terrain. Ces lysimètres de terrains offrent donc la possibilité de valider les concentrations des microlysimètres lorsqu'ils seront utilisés sur le terrain. La constance du pH entre ces méthodes renforce cette idée.

## CHAPITRE 5. SYNTHÈSE ET CONCLUSION

L'interface sol-racine est critique pour les écosystèmes terrestres car elle constitue le lieu privilégié de prise en charge par les plantes des nutriments et des contaminants comme les métaux traces. Toutefois, compte tenu de la taille microscopique de la rhizosphère, plusieurs lacunes sont associées aux techniques d'échantillonnage de la solution de sol de ce compartiment (Hinsinger et Courchesne, 2008). La microlysimétrie semblait une des méthodes les plus appropriées pour aborder les difficultés d'échantillonnage propres à l'échelle microscopique de la rhizosphère. Or, très peu d'études avaient mesuré l'impact des microlysimètres sur les concentrations en métaux traces et ce, malgré que le risque de biais liés à l'adsorption ou à la mise en solution des métaux par le matériel de l'instrument soit maintenant connu (Wenzel et Wieshammer, 1995; Rais et al. 2006; Shen et Hoffland, 2007). Il était donc impératif d'étudier avec rigueur la fiabilité de ces microlysimètres avant d'entreprendre des recherches sur la biodisponibilité des métaux traces avec cet instrument.

L'objectif principal de cette étude était donc d'évaluer la performance des microlysimètres lors du prélèvement de la solution de sol, dans le but de les utiliser dans la rhizosphère. Plus spécifiquement, ils ont été évalués en fonction : 1) de leur mode d'opération optimale selon la texture, le contenu en eau et le contenu en C organique total des sols, 2) de leur capacité à établir un équilibre avec la solution de sol afin que les concentrations en métaux traces atteignent un état d'invariance et 3) de leur capacité à préserver la composition chimique de la solution, et ce, de façon reproductible. Pour atteindre ces objectifs, les microlysimètres ont été soumis à une série d'expériences en présence de solutions et de sols.

### 5.1. Synthèse des conditions d'opération optimales

Pour répondre au premier objectif, les microlysimètres ont été opérés dans différents sols sous diverses conditions. Bien qu'il était reconnu que les microlysimètres fonctionnent uniquement sous des conditions d'humidité élevée des sols (Di Bonito, 2005; Eijkelkamp, 2003), le rendement des microlysimètres pour différentes textures et contenus initiaux en eau du sol n'avait pas encore été quantifié. Les trois critères (efficacité, reproductibilité, durabilité) ont permis de mettre en lumière les conditions pour lesquelles les microlysimètres auront plus de facilité à opérer :

1) La fenêtre opérationnelle des microlysismètres se situe généralement au-dessus de la capacité au champ, soit à environ 50 % de la capacité de saturation du sol. Toutefois, l'eau représentative de la solution disponible pour les plantes se situerait sous ce seuil, soit entre la capacité au champ et le point de flétrissement. Baldwin, un sol à texture sableuse (90 % de sable), serait le seul sol capable de fournir une telle solution.

2) Un rendement optimal des microlysismètres sera obtenu dans les sols ayant un faible contenu en argile et en C organique, tel que le sol Baldwin. D'après la composition texturale et le contenu en matière organique des sols étudiés, un sol avec un contenu en particules fines (argile et limon) supérieur à 50 % et un contenu en C organique au-delà de 10 % serait problématique pour les microlysismètre. La corrélation négative obtenue entre le volume de solution prélevée et l'abondance d'argile et de C organique montre que la combinaison de ces deux facteurs influence la durabilité des microlysismètres car ces particules causent la perte de porosité au cours des échantillonnages. De plus, dans les sols à texture fine, des macro-pores, qui faussent la représentation de la solution de sol, peuvent se développer, ce qui expliquerait la baisse rapide du rendement avec le nombre de prélèvements et avec la réduction du contenu en eau du sol.

3) La meilleure reproductibilité du volume prélevé par les microlysismètres a été observée pour le sol Baldwin. Ainsi, un sol à texture sableuse réduirait la variation dans le rendement des microlysismètres servant de répliques d'échantillonnage.

## **5.2. Synthèse de la variabilité temporelle de la chimie des solutions prélevées par microlysismétrie**

### **5.2.1 Durée de la période d'équilibration**

Dans les essais en solution, la stabilisation des concentrations en métaux après 10 heures de prélèvement montrent que les microlysismètres ont établi un équilibre avec la solution. Ces concentrations qui se stabilisent au même niveau que les concentrations de référence montrent qu'une période d'équilibration est nécessaire pour éliminer les processus de sorption. Dans les essais effectués dans les sols, il n'est, cependant, pas possible d'affirmer que l'équilibre entre la solution de sol et les microlysismètres ait été atteint. Après huit prélèvements et plus de 225 heures de contact entre les microlysismètres et la solution de sol, ni les métaux, ni les éléments majeurs ne sont parvenus à clairement se stabiliser. Normalement, avec l'augmentation du nombre de prélèvements, les concentrations des métaux traces enregistrées par les microlysismètres devraient se rapprocher des concentrations dans la solution de sol en raison de l'équilibration entre la surface d'échange cationique du microlysismètre et la solution (Di Bonito,

2005). Néanmoins, le fait que la majorité des concentrations en métaux et en éléments majeurs tendent à se rapprocher des valeurs de référence indique que ces concentrations sont en voie d'atteindre cet équilibre.

### **5.2.2 Tendances temporelles des concentrations**

Une diminution des concentrations avec le nombre de prélèvements vers les valeurs de référence correspond à la tendance générale observée pour l'ensemble des éléments chimiques. Le Cu et le Pb ne semblent plus problématiques dans les sols, contrairement à ce qui a été observé dans les essais en solution des études antérieures (Grossmann et Udluft, 1991; Rais *et al.*, 2006; Langlois, 2007), puisqu'ils ont généralement un comportement similaire aux autres métaux. Le Cd et le Zn se distinguent tout de même dans l'horizon B avec des concentrations qui semblent se stabiliser au niveau des valeurs de référence à la fin de la série de prélèvements. La bonne performance de Cd et Zn dans l'horizon B de l'Hermine est possiblement due à leur moins forte affinité avec la matière organique que Cu, Pb et Ni. Les éléments majeurs présentent sensiblement la même tendance temporelle que les métaux, avec cependant, des concentrations beaucoup plus élevées que les valeurs de référence.

### **5.2.3 Facteurs influençant les tendances temporelles des métaux**

Le contenu en matière organique et l'activité microbienne semblent responsables de la modification des concentrations en métaux au cours des prélèvements. L'augmentation de  $\text{NH}_4$  et l'apparition de  $\text{NO}_3$  et  $\text{NO}_2$  montrent la transformation par voie microbienne de l'azote organique en azote ammoniacal et en azote nitrique. Cette activité semble participer à la libération des métaux en solution, mais, également, à leur diminution en les adsorbant. Toutefois, le contenu en matière organique s'avère être le facteur le plus influent dans le comportement temporel des concentrations, comme le montre la comparaison entre l'horizon B et l'horizon FH de l'Hermine. En effet, ces deux horizons qui proviennent du même type de sol, mais qui ont comme différence principale le contenu en matière organique, montrent des résultats totalement opposés. De telle sorte que les concentrations des solutions provenant de l'horizon B obtiennent les meilleurs résultats quant à leur stabilité et leur proximité avec les valeurs de référence, alors que les solutions de l'horizon FH montrent des concentrations qui oscillent avec le nombre de prélèvements et qui sont très supérieures aux valeurs de référence. Ceci est en accord avec les conclusions de Rais *et al.* (2006) qui mentionnent que la précision du suivi environnemental des métaux traces dans la solution de sol serait meilleure dans les horizons minéraux les plus profonds que dans les horizons de surface juste en dessous de la

litière. Néanmoins, la présence de COD dans les solutions de sols non organiques peut également avoir un effet positif sur le comportement des métaux en réduisant leur rétention par la formation de complexes solubles. Par ailleurs, le pH et le niveau de concentration ne sont pas des facteurs qui influencent le comportement des métaux dans les solutions des microlysimètres. En effet, le pH demeure relativement stable au cours de la série de prélèvements pour l'ensemble des sols. De plus, les métaux présentent les mêmes tendances malgré différents niveaux de concentration de ces derniers qui varient parfois de trois ordres de grandeur entre les sols.

#### **5.2.4 Recommandations**

Les microlysimètres semblent utilisables pour les études de suivi sur le terrain dans les sols non organiques, bien que la reproductibilité des concentrations en métaux fût meilleure dans les horizons FH. Toutefois, une période d'équilibration de plus de 10 jours et au moins huit prélèvements servant de conditionnement sont nécessaires à l'atteinte de l'équilibre entre les microlysimètres et la solution de sol. L'ensemble des métaux ont un comportement similaire, bien que le comportement de Cd et Zn dans l'horizon B de l'Hermine est beaucoup plus stable et près des valeurs de référence que Cu, Ni et Pb. La reproductibilité des éléments majeurs fût meilleure dans l'horizon B. D'ailleurs, ce sol obtient les concentrations les plus stables et les plus près des valeurs de référence au cours de la série de prélèvements. Par conséquent, l'horizon B est le sol le mieux adapté à l'utilisation des microlysimètres.

### **5.3. Synthèse de la capacité des microlysimètres à préserver la composition chimique de la solution**

Les expériences en solution ont montré que les microlysimètres ont la capacité de préserver la composition chimique de la solution lorsque les conditions optimales sont réunies, soit lorsque le pH est acide, le COD est élevé et que la solution est récoltée entre 10 et 24 heures de fonctionnement. Dans les expériences en sol, la comparaison entre les solutions des microlysimètres et celles de méthodes de référence a permis de positionner le comportement des microlysimètres parmi ces méthodes. Les concentrations en métaux obtenues par microlysimétrie, bien que parfois différentes, sont du même ordre de grandeur que celles des méthodes de référence. En revanche, les concentrations des éléments majeurs sont généralement beaucoup plus élevées dans les solutions des microlysimètres. L'effet contraire était attendu puisque les essais en solution avaient montré que les métaux étaient plus problématiques que les éléments majeurs dans les solutions prélevées par microlysimétrie. Cette différence s'explique par le fait que nos expériences ont été produites en laboratoire dans un système sol-solution

simplifié, c'est-à-dire sans organismes vivants pour assimiler tous ces nutriments. Ainsi, dans d'éventuelles études sur le terrain, les concentrations prélevées par microlysométrie seront probablement moins élevées et, par le fait même, se rapprocheront de celles des solutions de référence. De plus, les microlysomètres obtiennent des concentrations comparables aux autres méthodes dans 40 % des cas de comparaison pour l'horizon B et dans 15 % des cas pour l'horizon FH. Ceci prouve que les microlysomètres sont utilisables au même titre que les méthodes de référence pour de futures études sur le terrain comprenant la biodisponibilité des métaux traces. À ce sujet, Meers *et al.* (2007) ont d'ailleurs montré que, parmi 12 méthodes d'extraction testées, les microlysomètres fournissaient la meilleure estimation de la biodisponibilité du Cd, Pb et Zn. Sur le terrain, les lysomètres à gravité et à tension de l'horizon B offrent la possibilité de valider si les microlysomètres préservent les concentrations métalliques de la solution puisque nos résultats montrent que tous les métaux de l'horizon B sont semblables à l'un ou l'autre de ces lysomètres.

Une limite, cependant, de cette étude est que les comparaisons entre les méthodes ont été faites à partir d'un seul échantillonnage ponctuel dans le temps. Or, les résultats ont montré que les concentrations n'étaient pas stables tout au long de la série de prélèvements. Toutefois, considérant la tendance générale observée par les concentrations, si les comparaisons avaient été faites avec les derniers prélèvements, les microlysomètres auraient possiblement affichés de meilleurs résultats.

#### **5.4 Recommandations pour l'utilisation des microlysomètres sur le terrain**

Les résultats de cette étude montrent que les microlysomètres peuvent être utilisés sur le terrain dans le but d'étudier les métaux traces. Cependant, cela doit être fait en prenant en considération certaines recommandations :

1) Considérant que l'influence des microlysomètres sur le régime de l'eau du sol ne peut pas être définie sous des conditions naturelles (Weihermüller *et al.*, 2007) et que leur application est réduite sur le terrain lors de conditions sèches (Di Bonito, 2005), il sera nécessaire d'utiliser des tensiomètres ou des sondes TDR (Time Domain Reflectometry) au côté des microlysomètres pour connaître le contenu en eau du sol au moment de l'échantillonnage. Ceci permet d'utiliser les microlysomètres dans les conditions d'humidité optimales et également de garder constantes les conditions hydrauliques entre les différents échantillonnages.

2) Pour des études de suivi sur le terrain, il est recommandé que les microlysimètres soient utilisés dans des sols ayant des propriétés similaires à celles de l'horizon B de l'Herminie, soit environ 6 % de C organique, pH = 5, plus de 50 % de sable et moins de 15 % d'argile.

3) Considérant que Di Bonito (2005) suggère que le stress mécanique peut expliquer en partie la perte de porosité des microlysimètre, il serait préférable d'utiliser les microlysimètres avec une tige en fibre de verre, particulièrement lorsque la densité du sol est élevée. En effet, ces microlysimètres sont plus rigides que ceux contenant une tige de nylon. Comme aucune différence significative dans la chimie des solutions n'a été observée entre ces deux types de microlysimètres (tableau 2.1), l'utilisation des microlysimètres avec tige en nylon est déconseillée étant donnée leur fragilité.

4) Il serait souhaitable de récolter les plus petits volumes de solutions possibles (< 10 ml) afin de limiter l'impact des microlysimètres sur le système du sol et dans la mesure du possible d'opter pour des méthodes micro-analytiques, comme celles mentionnées par Luster *et al.* (2009).

5) La variabilité des concentrations en métaux observées dans nos résultats montre qu'il serait nécessaire de poursuivre le suivi des métaux au même titre que celui du contenu en COD. Celui-ci semble jouer un rôle central dans la dynamique des concentrations des solutions prélevées par microlysimétrie. De plus, un système d'échantillonnage durable ne devrait pas adsorber ou libérer des matières organiques dissoutes en grande quantité (Weihermuller *et al.*, 2007). Des micro-méthodes analytiques permettraient d'obtenir le contenu en COD.

6) Il a été difficile d'évaluer si la solution des microlysimètres prélevée dans les sols était représentative de la vraie solution puisqu'aucune méthode de prélèvement ne fait l'unanimité dans la littérature (Weihermuller *et al.*, 2007). Un bon plan d'échantillonnage pour les microlysimètres sur le terrain devrait inclure l'accès à une méthode de référence, telle que les lysimètres de terrain. De telle sorte que, le suivi temporel, à la fois des concentrations des microlysimètres et des lysimètres de terrain, permettrait de vérifier si les changements observés proviennent d'un artéfact de l'instrument ou bien d'un processus naturel.

## 5.5 Conclusion

Somme toute, cette étude a permis de baliser les conditions d'utilisation des microlysimètres. L'originalité de cette étude réside dans le fait que personne n'avait encore quantifié le rendement des microlysimètres pour différentes textures et contenus initiaux en eau

du sol. De même, le suivi temporel des concentrations en métaux dans les sols n'avait pas non plus encore été fait pour ces microlysimètres. Ainsi, ces résultats contribuent significativement à améliorer la compréhension des avantages et inconvénients associés à l'utilisation des microlysimètres. Malgré qu'il semble difficile d'obtenir une solution de sol non altérée, l'utilisation de micro-méthodes *in situ* devrait être promue puisqu'elles offrent la possibilité unique d'observer les processus dans un système naturel à une échelle adaptée aux processus rhizosphériques. Afin de valider nos conclusions, la prochaine étape sera d'évaluer ces microlysimètres sur le terrain dans un système sol-plante-microorganismes où se produisent les processus rhizosphériques. Puisque les microlysimètres ne semblent pas modifier les concentrations en métaux traces, du moins au même titre que les autres méthodes, leur utilisation dans la recherche sur la restauration des sols contaminés, par exemple, par la phytoremédiation, est souhaitée. Également, puisque la rhizosphère est un compartiment clé dans la nutrition des plantes, les microlysimètres peuvent grandement contribuer au domaine agronomique, notamment en vue d'optimiser les cultures. Néanmoins, il est certain que leurs futures utilisations devront être appuyées par une documentation plus vaste afin de minimiser l'impact des nombreux artéfacts possibles. Cette étude s'inscrit donc dans cette voie en établissant un premier cadre d'utilisation des microlysimètres.

## RÉFÉRENCES

---

Adams F., Burmester C., Hue N.V. et Long F.L., 1980. Comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solution. *Soil Science of America Journal*, 44 :733-735.

Agriculture et Agro-alimentaire Canada. *Glossaire* [en ligne]. Disponible sur : <http://sis.agr.gc.ca/siscan/glossary/index.html> (page consultée le 5 novembre 2009)

Alloway B.J., (1995). *Heavy metals in soils*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley and Sons, Somerset, 339 p.

Amellal N., Burtin G., Bartoli F. et Heulin T., 1998. Colonization of wheat roots by an exopolysaccharide-producing *Pantoea agglomerans* strain and its effects on rhizosphere soil aggregation. *Applied and Environmental Microbiology*, 64 :3740-3747.

Andersen M.K., Raulund-Rasmussen K., Strobel B.W. et Hansen H.C.B., 2002. Adsorption of cadmium, copper, nickel, and zinc to a poly(tetrafluorethene) porous soil solution sampler. *Journal of Environmental Quality*, 31 :168-175.

Atkins, P. et Jones L., 1997. *Chemistry Molecules, Matter and Change*, 3<sup>rd</sup> edition., W. H. Freeman, New York, 1018 p.

Balogh-Brunstad Z., Keller C.K., Gill R.A., Bormann B.T. et Li C.Y., 2008. The effect of bacteria and fungi on chemical weathering and chemical denudation fluxes in pine growth experiments. *Biogeochemistry*, 88 :153–167.

Barber S.A., 1984. *Soil nutrient Bioavailability*, Wiley, New York, 395 p.

Barber S.A., 1995. *Soil Nutrient Bioavailability: A Mechanistic Approach*. 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, New York, 403 p.

Bélanger N., Côté B., Courchesne F., Fyles J.W., Warfvinge P. et Hendershot W.H., 2002. Simulation of soil chemistry and nutrient availability in a forested ecosystem of southern Quebec. Part I. Reconstruction of the time-series files of nutrient cycling using the MAKEDEP model. *Environmental Modelling and Software*, 17 :427-445.

Biron P., Roy A.G., Courchesne F., Hendershot W.H., Côté B. et Fyles J.W., 1999. The effects of antecedent moisture conditions on the relationship of hydrology to hydrochemistry in a small forested watershed. *Hydrological Processes*, 13 :1541–1555.

Borgmann U., Couillard Y., Doyle P. et Dixon G.D., 2005. Toxicity of sixty-three metals and metalloids to *hyalella azteca* at two levels of water hardness. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 :641–652.

Buckingham S., Tipping E. et Hamilton-Taylor J., 2008. Dissolved organic carbon in soil solutions: a comparison of collection methods. *Soil Use and Management*, 24 :29-36.

Bundt M., Widmer F., Pesaro M., Zeyer J. et Blaser P., 2001. Preferential flow paths: biological « hot spots » in soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 33 :729-738.

- Cabrera R.I., 1998. Monitoring chemical properties of container growing media with small soil solution samplers. *Scientia Horticulturae*, 75 :113-119.
- Carter M.R., 1993. *Soil sampling and methods of analysis*. Canadian Society of soil science, Ottawa, 823 p.
- Cattani I., Fragoulis G., Boccelli R. et Capri E., 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere*, 64 : 1972-1979.
- Chapman P.M., 2001. How toxic is toxic? *Marine Pollution Bulletin*, 42 :1279-1280.
- Cloutier-Hurteau B., 2008. Rôle des microorganismes sur la spéciation du Cu, Zn et Al dans la rhizosphère de sols forestiers. Thèse de Doctorat, Département de Géographie, Université de Montréal, 234 p.
- Courchesne F., Kruyts N. et Legrand P., 2006. Labile zinc concentration and free copper ion activity in the rhizosphere of forest soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25:635-642.
- Courchesne F., Séguin V. et Dufresne A., 2001. Solid phase fractionation of metals in the rhizosphere of forest soils. In : Gobran G.R., Wenzel W.W., Lombi E. (eds.) *Traces elements in the rhizosphere*, CRC Press, Boca Raton, 189-206.
- Courchesne F., Cloutier-Hurteau B. et Turmel M-C T., 2008. Relevance of Rhizosphere Research to the Ecological Risk Assessment of Trace Metals in Soils. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 14 :54-72.
- Courchesne F., Côté B., Fyles J., Hendershot W.H., Biron P.M., Roy A.G. et Turmel M.C., 2005. Recent changes in soil chemistry in a forested ecosystem of southern Québec, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, 69 :1298-1313.
- Dessureault-Rompere J., Nowack B., Schulin R. et Luster J., 2006. Modified Micro Suction Cup/Rhizobox Approach for the in-Situ Detection of Organic Acids in Rhizosphere Soil Solution. *Plant and Soil*, 286 :99-107.
- Di Bonito M., 2005. Trace Elements in Soil Pore Water: A comparison of sampling Methods. Thèse de Doctorat, University of Nottingham, 298 p.
- Dieffenbach A., Göttlein A. et Matzner E., 1997. *In-situ* soil solution chemistry in an acid forest soil as influenced by growing roots of Norway spruce (*Picea abies* [L.] Karst). *Plant and Soil*, 192 :57-61.
- Duffus J.H., 2002. "Heavy metals" a meaningless term? *Pure and Applied Chemistry*, 74 :793-807.
- Eijkkelkamp, 2003. Operating instruction - 19.21 Rhizon soil moisture sampler. Agrisearch Equipment, p.1-7.
- Essington, M.E., 2004. *Soil and Water Chemistry*, CRC Press, Boca Raton. 534 p.
- Farley R.A. et Fitter A.H., 1999. Temporal and Spatial Variation in Soil Resources in a Deciduous Woodland. *The Journal of Ecology*, 87 :688-696.

Girard M-C., Walter C., Rémy J-C., Berthelin J. et Morel J-L., 2005. *Sols et environnement : cours, exercices et études de cas*, Dunod, Paris, 816 p.

Gobran G.R., Cleg S. et Courchesne F., 1999. The rhizosphere and the trace element acquisition in soils. In : Selim H.M. (ed.) *Fate and transport of heavy metals in the vadose zone*, Lewis Publishers, New York, p. 225-250.

Göttlein A., Heim A. et Matzner E., 1999. Mobilization of aluminium in the rhizosphere soil solution of growing tree roots in an acidic soil. *Plant and Soil*, 211 :41- 49.

Gottlein A., Hell U. et Blasek R., 1996. A System for Microscale Tensiometry and Lysimetry. *Geoderma*, 69 :147-156.

Grossmann J. et Udluft P., 1991. The extraction of soil water by the suction-cup method: a review. *Journal of Soil Science*, 42 :83-93.

Grossmann J., Bredemeier M. et Udluft P., 1990. Sorption of trace metals by suction cups of aluminum oxide, ceramic and plastics. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 153 :359-364.

Hartman A., Lemanceau P. et Prosser J.I., 2008b. Multitrophic interactions in the rhizosphere Rhizospheremicrobiology: at the interface of many disciplines and expertises. *FEMS Microbiology Ecology*, 65 :179.

Hartman A., Rothballer M. et Schmid M., 2008a. Lorenz Hiltner, a pioneer in rhizosphere microbial ecology and soil bacteriology research. *Plant and Soil*, 312 :7-14.

Hendershot W.H. et Courchesne, F., 1991. Comparison of soil solution chemistry in zero tension and ceramic-cup tension lysimeters. *Journal of Soil Science*, 42 :577-584.

Hendershot W.H., Lalande H. et Duquette M., 1993. Ion exchange and exchangeable cations. In : Carter M.R. (ed.), *Soil sampling and methods of analysis*, Lewis publishers, Boca Raton, p. 167-176.

Hendershot W.H., Lalande H. et Duquette M., 2008. Soil reaction and exchange acidity. In : Carter M.R. et Gregorich E.G.(eds.), *Soil sampling and methods of analysis*, 2<sup>nd</sup> Édition, CRC Press, Boca Raton.

Hinsinger P., 1998. How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. *Advances in Agronomy*, 64 :225-265.

Hinsinger P., 2001. Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. In : Gobran G.R., Wenzel W.W., Lombi E. (eds.) *Traces elements in the rhizosphère*, CRC Press, Boca Raton, 25-37.

Hinsinger P. et Courchesne F., 2008. Biogeochemistry of heavy metals and metalloids at the soil-root interface. In: Violante A., Huang P.M. et Gadd G.M., (eds.), *Biophysic-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, John Wiley & Sons, Hoboken, 267–311.

- Hinsinger P., Bengough A.G., Vetterlein D. et Young I.M., 2009. Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance. *Plant and Soil*, 321:117-152.
- Hinsinger P., Gobran G.R., Gregory P.J. et Wenzel W.W., 2005. Rhizosphere geometry and heterogeneity arising from root-mediated physical and chemical processes. *New Phytologist*, 168 :293-303.
- Hinsinger P., Plassard C., Tang C. et Jaillard B., 2003. Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their response to environmental constraints : a review. *Plant & Soil*, 48 :43-59.
- Huang P.M, 2008. Impacts of physicochemical-biological interactions on metal et metalloid transformations in soils : an overview. In: Violante A., Huang P.M. et Gadd G.M., (eds.), *Biophysic-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, John Wiley & Sons, Hoboken, 3-52.
- Hughes M., Lepp K.N.W. et Phipps, D.A., 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. *Advances in Ecological Research*, 11 :217-327.
- Jones D.L. et Edwards A.C., 1993. Evaluation of polysulfone hollow fibers and ceramic suction samplers as devices for the in situ extraction of soil solution. *Plant and Soil*, 150 :157-165.
- Jones D.L., 1998. Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant and Soil*, 205 :25-44.
- Jones D.L. et Hinsinger P., 2008. The rhizosphere: complex by design. *Plant and Soil*, 312 :1-6.
- Johnson, N.L. et Welch, B.L., 1939. Applications of the non central t-distribution. *Biometrika*, 31 :362 - 389.
- Kabata-Pendias A., 2001. *Trace elements in soils and plants*. 3<sup>nd</sup> Édition, CRC Press, Boca Raton, 413 p.
- Kabata-Pendias A., 2004. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma*, 122 :143-149.
- Kabata-Pendias A. et Pendias K., 1992. *Trace elements in soils and plants*. 2<sup>nd</sup> Édition, CRC Press, Boca Raton, 365 p.
- Kabata-Pendias A. et Mukherjee A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer, Berlin, 550 p.
- Kelly E.F., Chadwick O.A. et Hilinski T.E, 1998. The Effect of Plants on Mineral Weathering. *Biogeochemistry*, 42: 21-53.
- Klute A, 1986. *Methods of Soil analysis. Part I: physical and mineralogical methods*. 2<sup>nd</sup> edition. American Society of Agronomy, Madison 1188 p.
- Knight B.P., Chaudri A.M., McGrath S.P. et Giller K.E., 1998. Determination of chemical availability of cadmium and zinc in soils using inert soil moisture samplers. *Environmental Pollution*, 99 : 293-298.

Koptsik G.N., Lukina N.V. et Smirnova I.E., 2007. The effect of industrial aerial pollution on the composition of soil solutions in podzols. *Eurasian Soil Science*, 40 :203-214.

Krishnamurti G.S.R. et Naidu R., 2002. Solid-solution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environmental, science and technology*, 36 :2645-2651.

Krishnamurti G.S.R. et Naidu R., 2008. Chemical speciation and bioavailability of trace metals. In: Violante A., Huang P.M. et Gadd G.M., (eds.), *Biophysic-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, John Wiley & Sons, Hoboken, 419-466.

Krihnamurti G.S.R, Megharaj M. et Naidu R., 2004. Bioavailability of Cadmium-Organic Complexes to Soil Algas - An Exception to the Free Ion Model. *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 52 :3894-3899.

Langlois M., 2007. Évaluation de la performance des microlysismètres (Rhizon ©) à préserver l'intégrité de la composition chimique des solutions. Projet honor en environnement physique, Département de Géographie, Université de Montréal, 32 p.

Ledin M., Krantz-Rülcker C. et Allard B., 1999. Microorganisms as metal sorbents: comparison with other soil constituents in multi-compartment systems. *Soil Biology & Biochemistry*, 31 : 1639-1648.

Legendre P. et Legendre L., 1998. *Numerical Ecology*, Elsevier, Amsterdam, 853 p.

Legrand P., Turmel M-C., Sauvé S. Et Courchesne F., 2005. Speciation and bioavailability of trace metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in the rhizosphere of contaminated soils. In: Huang P.M. et Gobran GR (eds.), *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, Elsevier, New York, 261-299.

Lewis D.G. et Quirk J.P., 1967. Phosphate diffusion in soil and uptake by plants. III. P<sup>31</sup>-movement and uptake by plants as indicated by P<sup>32</sup>- autoradiography. *Plant and Soil*, 27: 445-453.

Linehan D.J., Sinclair A.H. et Mitchell M.C., 1985. Mobilisation of Cu, Mn and Zn in the soil solutions of barley rhizospheres. *Plant and Soil*, 86 :147-149.

Lombi E. Wenzel W.W., Gobran G.R. et Adriano D.C., 2001. Dependency of phytoavailability of metal on indigenous and induced rhizosphere processes : a review. In : Gobran G.R., Wenzel W.W., Lombi E. (eds.) *Traces elements in the rhizosphère*, CRC Press, Boca Raton, 165-185.

Lorenz S.E., Hamon R.E. et McGrath S.P., 1994. Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation. *European Journal of Soil Science*, 45 :431-438.

Luo Y.M., Qiao X.L., Song J., Christie P. et Wong M.H., 2003. Use of a multi-layer column device for study on leachability of nitrate in sludge-amended soils. *Chemosphere*, 52 :1483-1488.

Luoma S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms : a review. *Science of Total Environment*, 28 : 3-22.

Luster J., Göttlein A., Nowack B. et Sarret G., 2009. Sampling, defining, characterising and modeling the rhizosphere—the soil science tool box. *Plant and Soil*, 321 :457-482.

Lynch J.M., 1990. Introduction : some consequences of microbial rhizosphere competence for plant and soil. In : Lynch J.M. (ed.), *The rhizosphere*, John Wiley & Sons, New York, 1-10.

Manna S., 2003. La variabilité spatiale du contenu en métaux traces biodisponibles dans les horizons organiques d'un sol forestier non contaminé. Mémoire de maîtrise, Département de Géographie, Université de Montréal, 81 p.

Marschner H., 1991. Mechanisms of adaptation of plants to acid soils. *Plant and Soil*, 134 :1-20.

Marschner H. et Römheld V., 1996. Root-induced changes in the availability of micronutrients in the rhizosphere. In : Waisel Y., Eshel A., Kafkafi V., (eds.) *Plant roots : the hidden half*, 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker, New York, 557-579.

Martin R.R., Naftel S.J., Macfie S., Skinner W., Courchesne F. et Séguin V., 2004. Time of flight secondary ion mass spectrometry studies of the distribution of metals between the soil, rhizosphere and roots of *Populus tremuloides* Minchx growing in forest soil. *Chemosphere*, 54 :1121-1125.

McClain M.E., Boyer E.W., Dent, C.L., Gergel S.E., Grimm N.B., Groffman P.M., Hart S.C., Harvey J.W., Johnston C.A., Mayorga E., McDowell W.H. et Pinay G., 2003. Biogeochemical Hot Spots and Hot Moments at the Interface of Terrestrial and Aquatic Ecosystems. *Ecosystems*, 6 :301-312.

McLaughlin, 2002. Bioavailability of metals to terrestrial plants. In : Allen, H.E. (ed.), *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems : Importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes, and plants*. Society for Environmental Toxicology and Chemistry, Pensacola, 39-68.

McLaughlin M.J., Tiller K.G. et Smart M.K., 1997. Speciation of cadmium in soil solutions of saline/sodic soils and relationship with cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum* L). *Australian Journal of Soil Research*, 35 : 183-198.

Meers E., Du Laing G., Unamuno V.G., Lesage E., Tack F.M.G. et Verloo M.G., 2006a. Water Extractability of Trace Metals From Soils: Some Pitfalls. *Water Air and Soil Pollution*, 176 : 21-35.

Meers E., Samson R., Tack F.M.G., Ruttens A., Vandegheuchte M., Vangronsveld J. et Verloo M.G., 2007. Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*, 60 :385-396.

Meers E., Unamuno V.R., Du Laing G., Vangronsveld J., Vanbroekhoven K., Samson R., Diels L., Geebelen W., Ruttens A., Vandegheuchte M. et Tack F.M.G., 2006b. Zn in the Soil Solution of Unpolluted and Polluted Soils as Affected by Soil Characteristics. *Geoderma*, 136 : 107-119.

Meijboom F. et Van Noordwijk M., 1991. Rhizon soil solution samplers as artificial roots. In: Kutschera L., Huebl E., Lichtenegger E., Persson H., Sobotnik M. (eds.), *Root ecology and its practical application*. 3 ISRR Symposium Verein für Wurzelforschung, A-9020 Klagenfurt, 793-795.

Menzies N. et Guppy C., 2000. In-situ soil solution extraction with polyacrylonitrile hollow-fibers. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31 :1875-1886.

Metcalf et Eddy Inc., 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*. 3<sup>rd</sup>Édition, McGraw-Hill International, New York, 1334 p.

Naftel S.J., Martin R.R., Courchesne F., Séguin V. et Protz R., 2002. Studies of the effects of soil biota on metal bioavailability. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy*, 47: 36-40.

Naidu R., Kookana R.S., Sumner M.E., Harter R.D. et Tiller K.G., 1997. Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality*, 26 :602-617.

Nriagu O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338 : 47-49.

Nolan A.L., Lombi E. et McLaughlin M.J., 2003. Metal bioaccumulation and toxicity in soils – Why bother with speciation? *Australian Journal of chemistry*, 56 :77-91.

Nolan A.L., Zhang H. et McLaughlin 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. *Journal of Environmental Quality*, 34 : 496-507.

Office québécois de la langue française. *Le grand dictionnaire terminologique* [en ligne]. Disponible sur : [http://www.granddictionnaire.com/btml/fra/r\\_motclef/index800\\_1.asp](http://www.granddictionnaire.com/btml/fra/r_motclef/index800_1.asp) (page consultée le 11 août 2009).

Ouattara A., 1998. Suivi et performances d'un photobioréacteur solaire pour l'enlèvement de l'azote. Mémoire de maîtrise, Département de génie civil, Université Laval, 156 p.

Patel, J.K., Patel, N.M. et Shiyani, R.L., 2001. Coefficient of variation in field experiments and yardstick thereof – An empirical study. *Current Science*, 81 :1163-1164,

Pérez D.V., de Campos R.C. et Novaes H.B., 2002. Soil solution charge balance for defining the speed and time of centrifugation of two Brazilian soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33 :2021-2036.

Pierret A., Moran C.J. et Pankhurst C.E., 1999. Differentiation of soil properties related to the spatial association of wheat roots and soil macropores. *Plant and Soil*, 21 :51–58.

Pierret A., Doussan C., Capowicz Y., Bastardie F. et Pagès L., 2007. Root functional architecture: a framework for modeling the interplay between roots and soil. *Vadose Zone Journal*, 6:269–281.

Pierzynski G.M., Sims J.T. et Vance G.F., 2000. *Trace elements in soils and environmental quality*, CRC Press LLC, Boca Raton, 459 p.

Puschenreiter M., Wenzel W.W., Wieshammer G., Fitz W.J., Wieczorek S., Kanitsar K. et Kollensperger G., 2005. Novel Micro-Suction-Cup Design for Sampling Soil Solution at Defined Distances From Roots. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 168 : 386-391.

Rais D., Nowack B., Schulin R. et Luster J., 2006. Sorption of Trace Metals by Standard and Micro Suction Cups in the Absence and Presence of Dissolved Organic Carbon. *Journal of Environmental Quality*, 35 :50-60.

Reynolds B., Stevens P.A., Hughes S. et Brittain S.A., 2004. Comparison of field techniques for sampling soil solution in an upland peatland. *Soil Use and Management*, 20 :454-456.

Ross D. L. et Bartlett R. J., 1990. Effects of Extraction Methods and Sample Storage on Properties of Solutions Obtained from Forested Spodosols. *Journal of Environmental Quality*, 19 :108-113.

Russell R.S., 1982. *Plant Root Systems*. 1<sup>st</sup> edition, McGraw-Hill, 214 p.

Sauvé S., 2002. Speciation of metals in soils. In : Allen H.E. (ed.). *Bioavailability of Metals in Terrestrial Ecosystems : Importance of Partitioning for Bioavailability to Invertebrates, Microbes and Plants*. SETAC Press, Pensacola, 158 p.

Sauvé S., Dumestre A., McBride M. et Hendershot W., 1998. Derivation of soil quality criteria using predicted chemical speciation of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ . *Environmental Toxicology and Chemistry*, 17 :1481-1489.

Sauvé S., McBride M.B., Norvell W.A. et Hendershot W.H., 1997. Copper solubility and speciation of *in situ* contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 100 :133–149.

Savoie, S. 1988. Contribution of soil solution chemistry to stream water quality in a small forested watershed during spring snowmelt. Master thesis. McGill University.

Scherrer B., 2007. *Biostatistique*. 2<sup>e</sup> edition, Gaëtan Morin, Montréal, 850 p.

Seeberg-Elverfeldt J., Schlüter M., Feseker T. et Kölling M., 2005. Rhizon sampling of porewaters near the sediment-water interface of aquatic systems. *Limnology and Oceanography*, 3 :361-371.

Séguin V., Gagnon C. et Courchesne F., 2004. Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils. *Plant and Soil*, 260 :1-17.

Séguin V., Courchesne F., Gagnon C., Martin R.R., Naftel S. et Skinner W., 2005. Mineral weathering in the rhizosphere of forested soils. In: Huang PM and Gobran GR (eds.), *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere*, Elsevier, New York, 29-55.

Semple K.T., Doick K.J., Jones K.C., Burauel P., Craven A. et Harms H., 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environmental science & technology*, 38 :228A-31A.

Shen J. et Hoffland E., 2007. In situ sampling of small volumes of soil solution using modiWed micro-suction cups. *Plant and Soil*, 292 :161-169.

Sinaj S., Mächler F. and Frossard E., 1999. Assessment of isotopically exchangeable Zinc in polluted and unpolluted soils. *Soil Science of America Journal*, 63 :1618-1625.

Skjemstad J.O. et Baldock J.A., 2008. Total organic carbon. In : Carter M.R. et Gregorich E.G.(eds.), *Soil sampling and methods of analysis*, 2<sup>nd</sup> Édition, CRC Press, Boca Raton, p. 225-237.

Stevenson F.J. et Cole A., 1999. Micronutrients and toxic metals. In *Cycles of soils*, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and sons inc., New York, 427 p.

Sparks D.L., 2003. *Environmental Soil Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition,. Academic Publishers, Hardbound, 352 p.

Sposito G., 1989. *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, Oxford, 277 p.

ter Braak C.J.F. et Smilauer P., 1998. *CANOCO reference manual and Cano Draw for Windows user's guide : software for canonical community ordination*, v. 4,5, Biometris, Ithaca.

Tiensing T., Preston S., Strachan N. et Paton G.I., 2001. Soil solution extraction techniques for microbial ecotoxicity testing: a comparative evaluation. *Journal of environmental monitoring*, 3 :91-96.

Turgeon J., 2004. Variabilité spatiale et temporelle des flux de carbone organique et des formes d'azote dissout dans le bassin versant de l'Herminie. Mémoire de maîtrise, Université de Montréal.

Turgeon J. et Courchesne F., 2008. Hydrochemistry of a headwater stream of the Canadian Shield: relevance of antecedent soil moisture conditions and of seasonality. *Hydrological Processes*, 22:327-339.

Turpault M.-P., Utérano C., Boudot J.-P. et J. Ranger, 2005. Influence of mature Douglas fir roots on the solid soil phase of the rhizosphere and its solution chemistry. *Plant and Soil*, 275 :327-336.

Tye A.M., Young S.D., Crout N.M.J., Zhang H., Preston S., Barbosa-Jefferson V.L., Davison W., McGrath S.P., Paton G.I., Kilham K. et Resende L., 2003. Predicting the activity of Cd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> in soil pore water from the radio-labile metal fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 :375-385.

Tyler G., 2000. Effects of sample pretreatment and sequential fractionation by centrifuge drainage on concentrations of minerals in a calcareous soil solution. *Geoderma*, 94 :59-70.

Vig K., Megharaj M., Sethunathan N. et Naidu R., 2003. Bioavailability and Toxicity of Cadmium to Microorganisms and Their Activities in Soil: a Review. *Advances in Environmental Research*, 8 :121-135.

Violante A., Krihnamurti G.S.R. et Pigna M., 2008. Factors affecting the sorption – desorption of trace elements in soil environments. In: Violante A., Huang P.M. et Gadd G.M., (eds.), *Biophysic-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*, John Wiley & Sons, Hoboken, 169-214.

Wang Z.Y., Kelly J.M. et Kovar J.L., 2004. In Situ Dynamics of Phosphorus in the Rhizosphere Solution of Five Species. *Journal of Environmental Quality*, 33 :1387-1392.

Warrick, A.W., 2002. *Soil physics companion*. CRC Press LLC, Boca Raton, 377 p.

Watt M., Kirkegaard J.A. et Passioura J.B., 2006. Rhizosphere biology and crop productivity - a review. *Australian Journal of Soil Research*, 44: 299-317.

Wegglar K., McLaughlin M.J. et Graham R.D., 2004. Effect of Chloride in Soil Solution on the Plant Availability of Biosolid-Borne Cadmium. *Journal Environmental Quality*, 33 :496-504.

Weihermüller L., Siemens J., Deurer M., Knoblauch S., Rupp H., Göttlein A. et Pütz T., 2007. In Situ Soil Water Extraction: A Review. *Journal of Environmental Quality*, 36 :1735-1748.

Wenzel W.W. et Wieshammer G., 1995. Suction cup materials and their potential to bias trace-metal analyses of soil solutions - a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 59 :277-290.

Wenzel W.W., Wieshammer G., Fitz W.J. et Puschenreiter M., 2001. Novel Rhizobox Design to Assess Rhizosphere Characteristics at High Spatial Resolution. *Plant and Soil*. 237 :37-45.

Wenzel W.W., Sletten R.S., Brandstetter A., Wieshammer G. et Stingeder G., 1997. Adsorption of trace metals by tension lysimeters: Nylon membrane vs. porous ceramic cup. *Journal of Environmental Quality*, 26 :1430-1434.

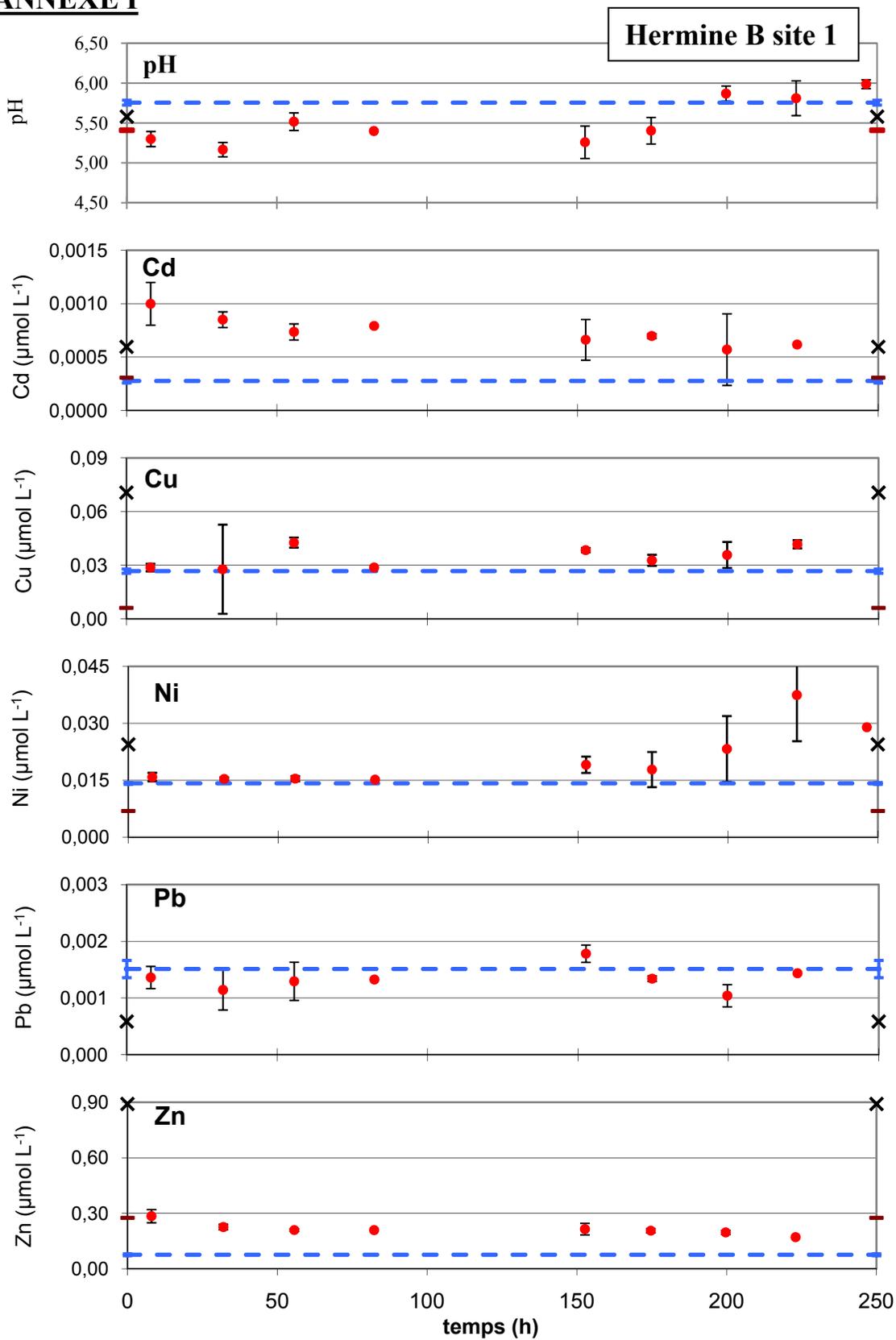
Wolt J., 1994. *Soil solution chemistry, applications to environmental science and agriculture*. New York, Wiley, 345 p.

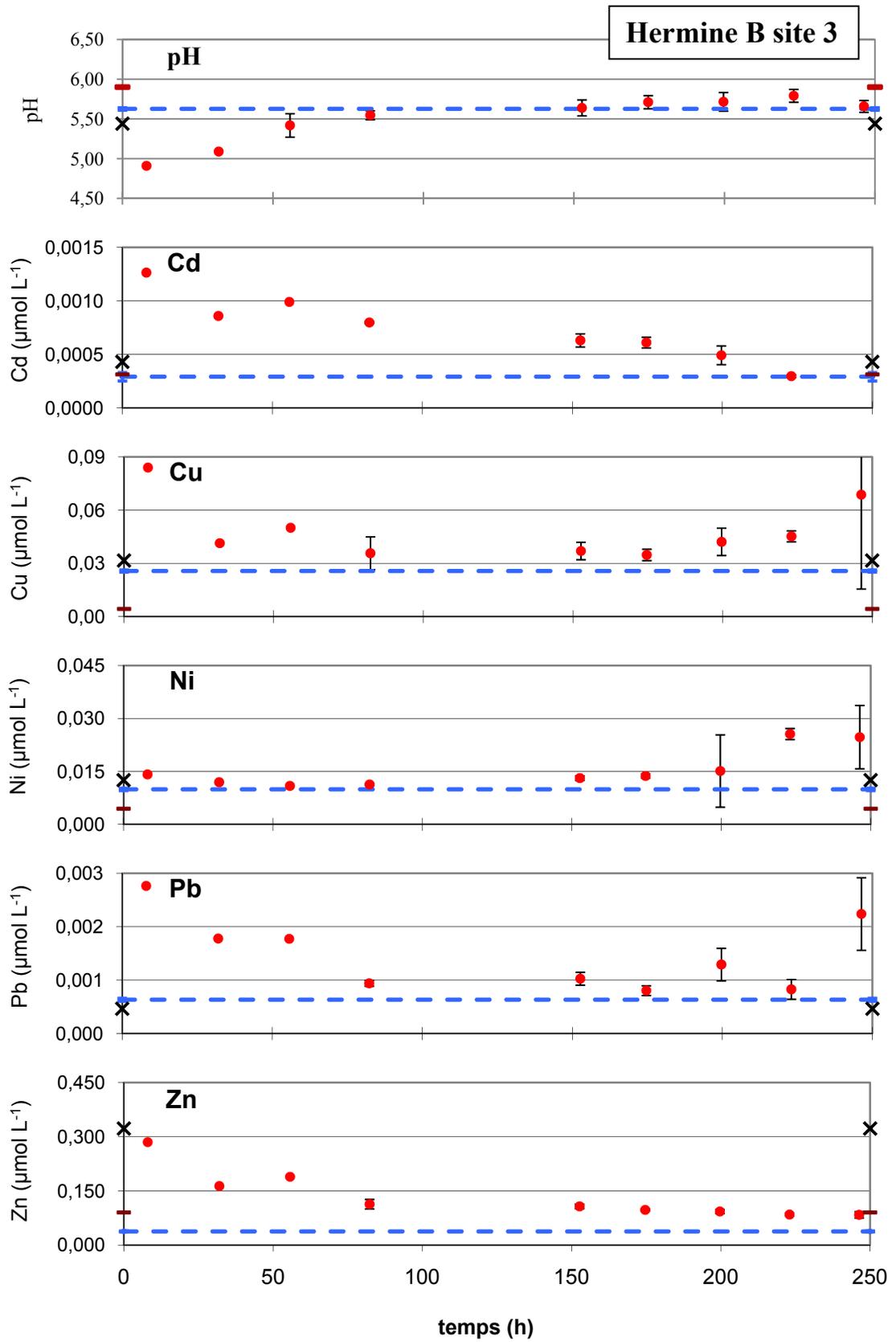
Yanai J., Araki S. et Kyuma K., 1993. Use of a looped hollow fiber sampler as a device for nondestructive soil solution sampling from the heterogeneous root zone. *Soil Science & Plant Nutrition*, 39 :737-743.

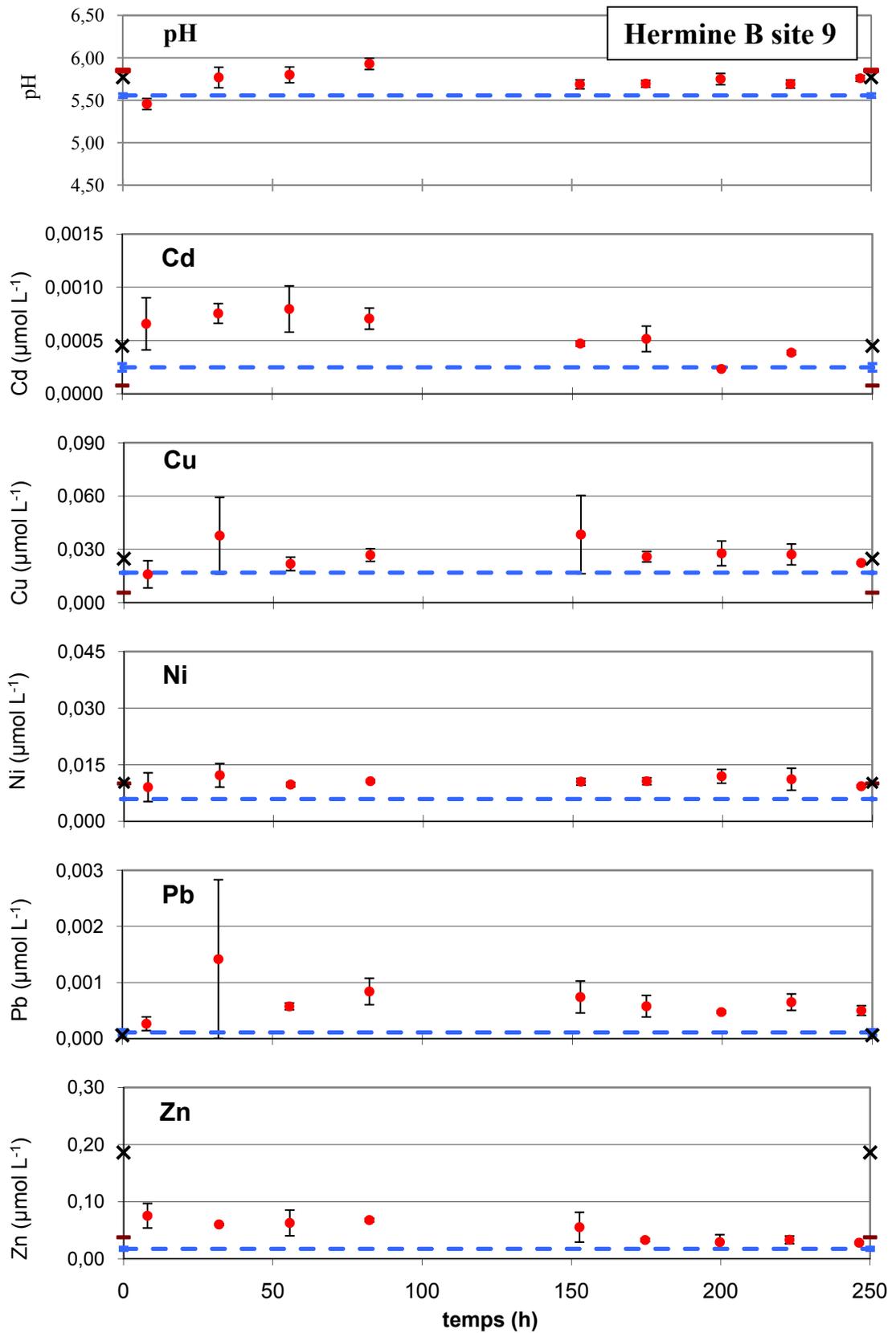
Young I.M., 1998. Biophysical interactions at the root–soil interface: a review. *Journal of Agricultural Science*, 130: 1-7.

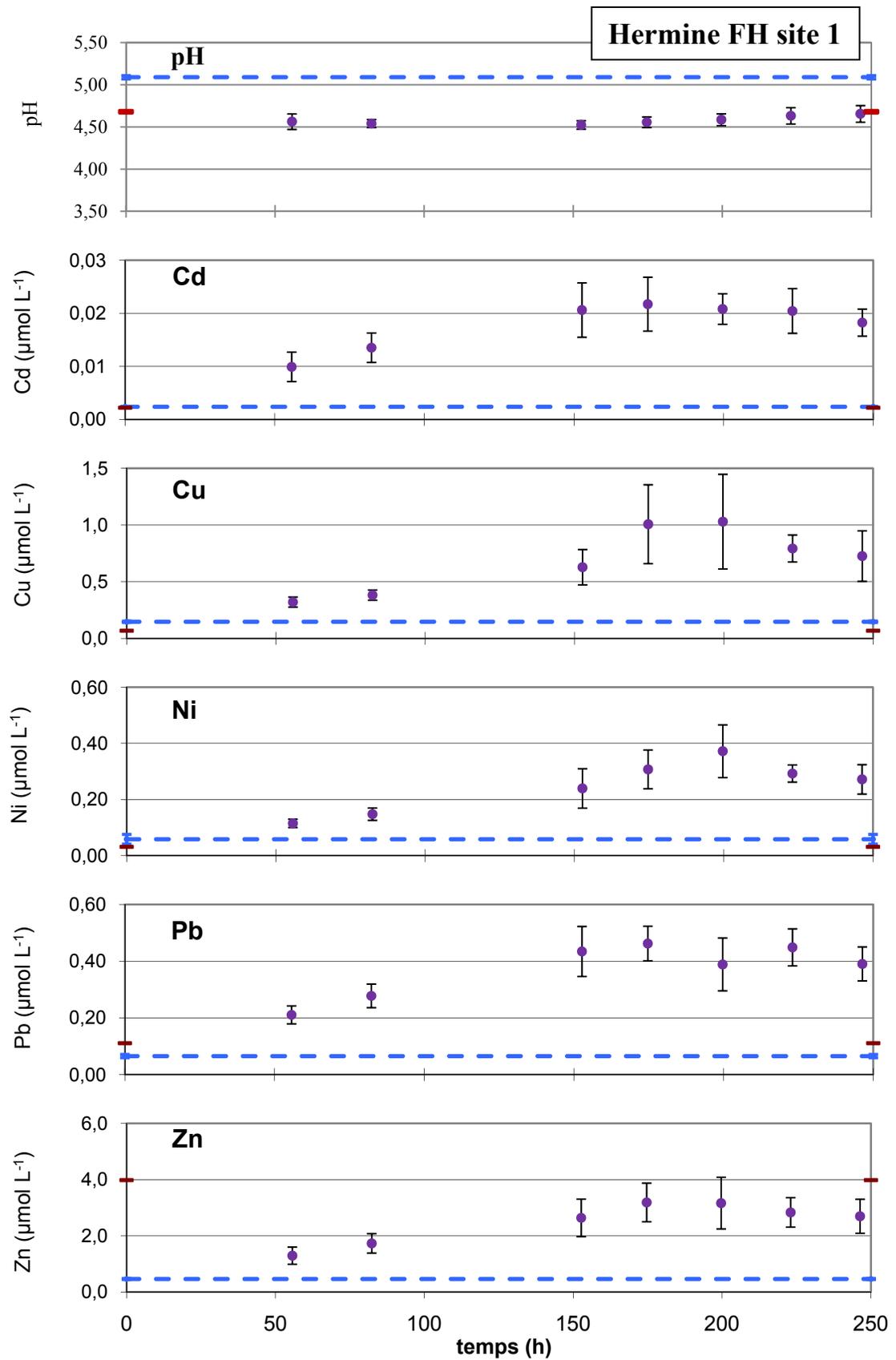
Zhang H., Zhao F.-J., Sun B., Davidson W. et McGrath S., 2001. A new method to measure effective soil solution concentration predicts copper availability to plants. *Environmental Science & Technology*, 35 : 2602-2607.

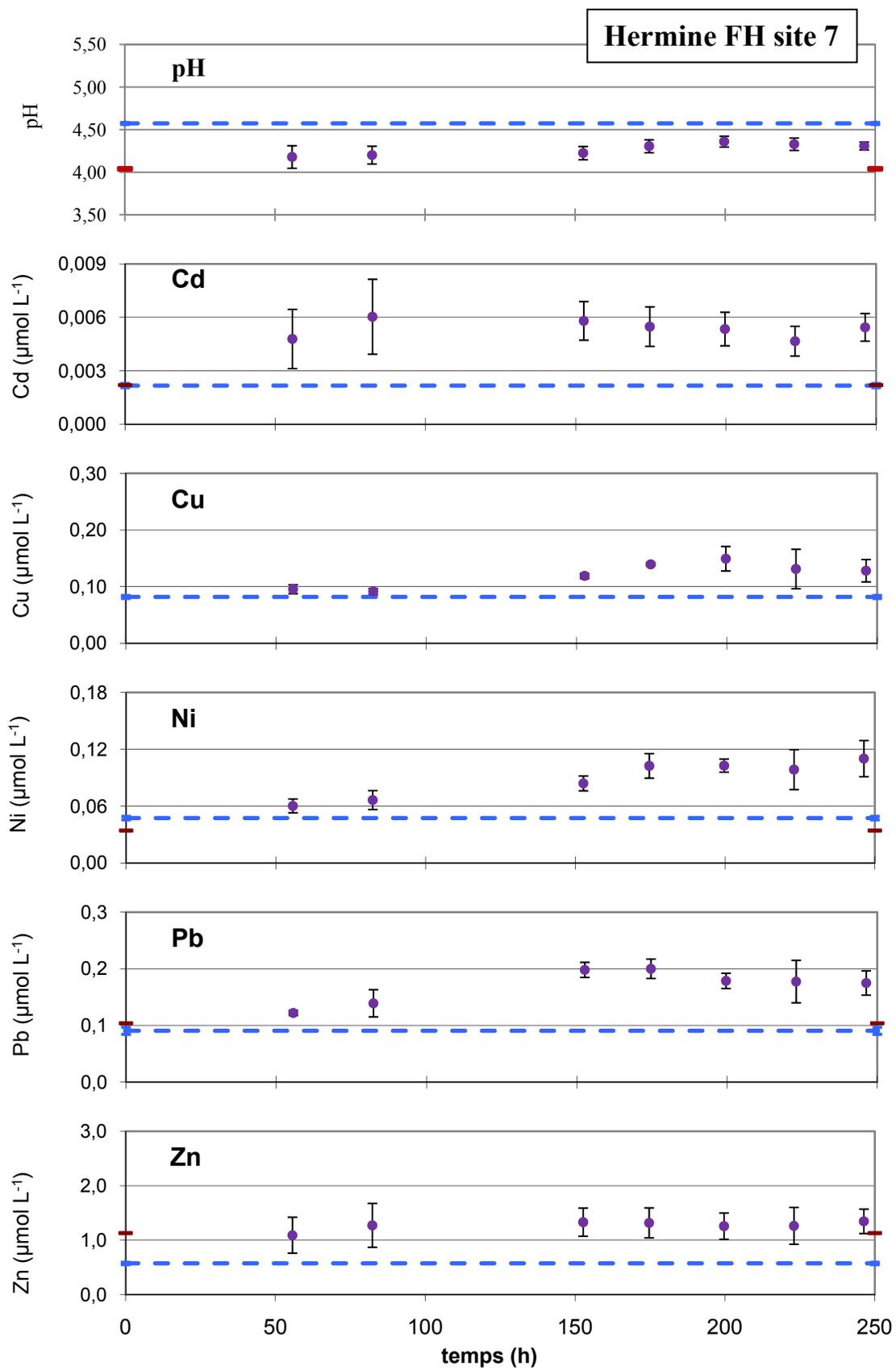
# ANNEXES

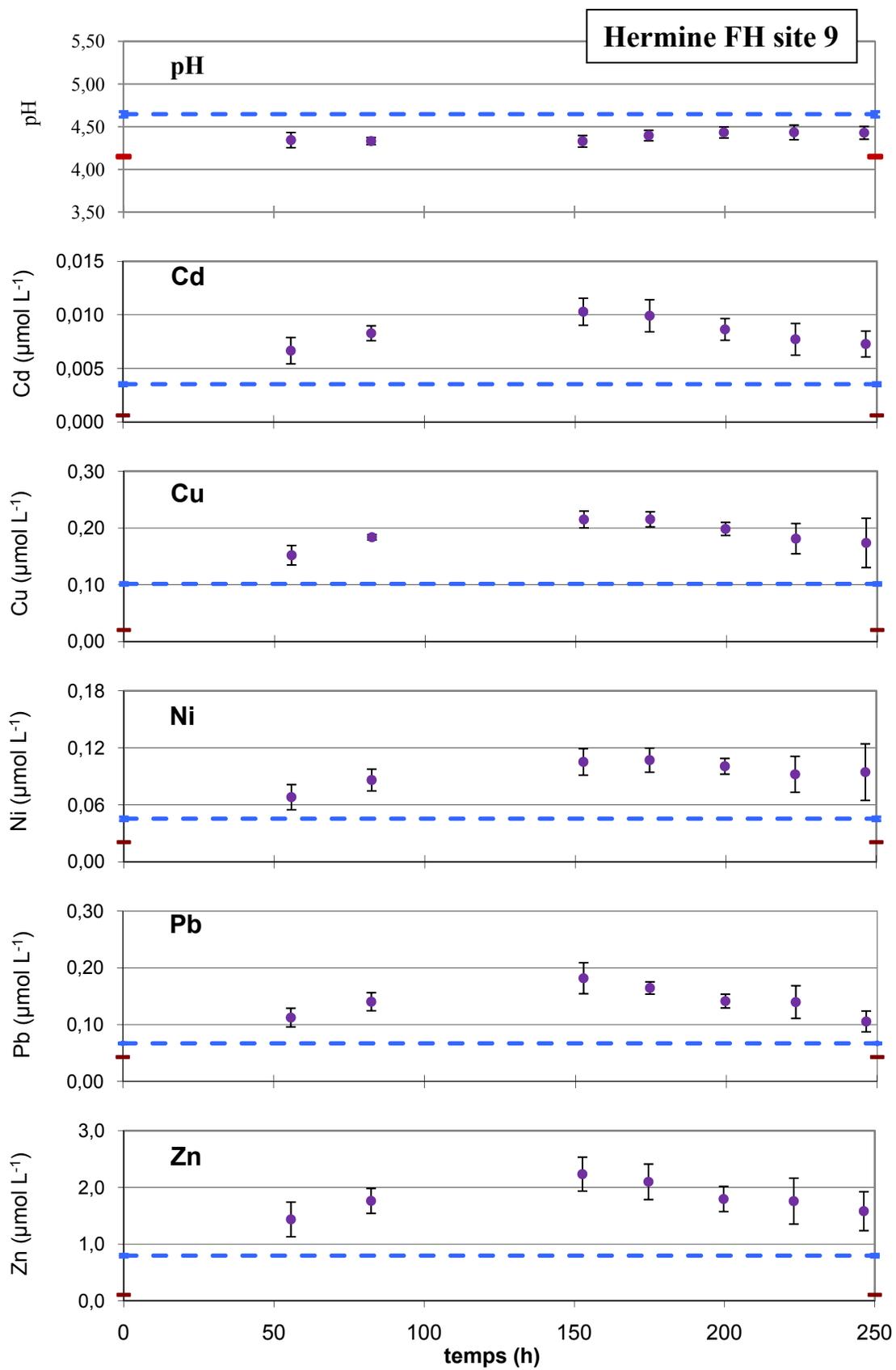
**ANNEXE I**











## ANNEXE II

Probabilité des différences entre les microlysimètres et les extraits à l'eau pour les métaux et pour les éléments majeurs d'après le test de Mann-Withney

Sols	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pH	CE	Na	NH <sub>4</sub>	K	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	HPO <sub>4</sub>
Baldwin	0,275	0,513	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,037*	na
VALLEYFIELD agricole	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	na
V forestier	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,050*	0,046*	0,050*	0,050*	0,046*	0,050*	0,050*	0,050*	na
Hermine FH bas	0,004**	0,150	0,016*	0,010**	0,150	0,150	0,004**	0,006**	0,006**	0,044*	0,006**	0,006**	0,161	0,370
Hermine FH haut	0,006**	0,078	0,004**	0,004**	0,004**	0,004**	0,016*	0,006**	0,143	0,006**	0,006*	0,006**	0,102	0,121
Hermine B bas	0,004**	0,016*	0,150	0,337	0,004**	0,013*	0,004**	0,006**	0,006**	0,006**	0,006**	0,006**	0,006**	na
Hermine B haut	0,004**	0,055	0,004**	0,004**	0,004**	0,025*	0,004**	0,004**	0,004**	0,004**	0,004**	0,004**	0,002**	na

\* Significatif à  $\alpha = 0,05$

\*\* Significatif à  $\alpha = 0,01$

na : non applicable car les données sont tous sous la limite de détection analytique

Probabilité des différences entre les microlysimètres et les lysimètres de terrain pour les métaux et pour les éléments majeurs d'après le test de Mann-Withney

Sols	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	pH	CE	Na	NH <sub>4</sub>	K	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	HPO <sub>4</sub>
<i>Lysimètre Gravité</i>														
Hermine FH bas	0,020*	0,020*	0,020*	0,439	1,000	0,121	0,020*	0,024*	0,024*	0,024*	0,025*	0,025*	0,655	0,242
Hermine FH haut	0,020*	0,439	0,020*	0,606	0,071	0,039*	0,020*	0,024*	0,024*	0,024*	0,024*	0,024*	1,000	0,055
Hermine B bas	0,020*	0,020*	0,020*	0,020*	0,796	1,000	0,020*	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*	na
Hermine B haut	0,020*	0,020*	0,606	0,439	0,039*	0,197	0,020*	0,020*	0,020*	0,020*	0,020*	0,439	0,005**	na
<i>Lysimètre Tension</i>														
Hermine B bas	0,020*	1,000	0,439	0,020*	0,020*	0,439	0,020*	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*	0,025*	0,051*	na
Hermine B haut	0,121	0,197	0,197	0,020*	0,020*	0,154	0,020*	0,020*	0,020*	0,020*	0,020*	0,796	1,000	na

\* Significatif à  $\alpha = 0,05$

\*\* Significatif à  $\alpha = 0,01$

## ANNEXE III

### Tests d'égalité des moyennes des groupes

#### A) Analyse discriminante des métaux

		Lambda de Wilks	F	ddl1	ddl2	Signification
<b>FH</b>	Ni	,425	18,264	2	27	,000
	Cu	,938	,885	2	27	,424
	Zn	,869	2,027	2	27	,151
	Cd	,460	15,852	2	27	,000
	Pb	,652	7,193	2	27	,003
<b>B</b>	Ni	,585	7,555	3	32	,001
	Cu	,570	8,039	3	32	,000
	Zn	,471	11,971	3	32	,000
	Cd	,201	42,309	3	32	,000
	Pb	,257	30,901	3	32	,000

#### B) Analyse discriminante des éléments majeurs

		Lambda de Wilks	F	ddl1	ddl2	Signification
<b>FH</b>	pH	,599	8,044	2	24	,002
	CE	,212	44,678	2	24	,000
	Na	,214	43,997	2	24	,000
	NH <sub>4</sub>	,368	20,583	2	24	,000
	K	,345	22,760	2	24	,000
	Cl	,128	81,609	2	24	,000
	SO <sub>4</sub>	,114	93,634	2	24	,000
<b>B</b>	pH	,978	0,237	3	31	,870
	CE	,253	30,514	3	31	,000
	Na	,129	70,002	3	31	,000
	NH <sub>4</sub>	,305	23,560	3	31	,000
	K	,150	58,519	3	31	,000
	Cl	,225	35,542	3	31	,000
	SO <sub>4</sub>	,339	20,188	3	31	,000

## Résultats du classement de l'analyse discriminante

### A) Analyse discriminante des métaux

#### Résultats du classement pour FH <sup>b,c</sup>

Méthodes FH			Classe(s) d'affectation prévue(s)			Total
			microlysimètre	extrait à l'eau	lysimètre gravité	
Original	Effectif	microlysimètre	9	3	0	12
		extrait à l'eau	0	12	0	12
		lysimètre gravité	0	2	4	6
	%	microlysimètre	75,0	25,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	33,3	66,7	100,0
Validé-croisé <sup>a</sup>	Effectif	microlysimètre	7	5	0	12
		extrait à l'eau	1	11	0	12
		lysimètre gravité	1	3	2	6
	%	microlysimètre	58,3	41,7	,0	100,0
		extrait à l'eau	8,3	91,7	,0	100,0
		lysimètre gravité	16,7	50,0	33,3	100,0

b. 83,3% des observations originales classées correctement.

c. 66,7% des observations validées-croisées classées correctement.

#### Résultats du classement pour B <sup>b,c</sup>

Méthodes B			Classe(s) d'affectation prévue(s)				Total
			Micro-lysimètre	extrait à l'eau	lysimètre gravité	lysimètre tension	
Original	Effectif	microlysimètre	11	1	0	0	12
		extrait à l'eau	0	12	0	0	12
		lysimètre gravité	0	1	5	0	6
		lysimètre tension	0	2	0	4	6
	%	microlysimètre	91,7	8,3	,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	16,7	83,3	,0	100,0
		lysimètre tension	,0	33,3	,0	66,7	100,0
Validé-croisé <sup>a</sup>	Effectif	microlysimètre	11	1	0	0	12
		extrait à l'eau	0	12	0	0	12
		lysimètre gravité	0	1	5	0	6
		lysimètre tension	0	2	0	4	6
	%	microlysimètre	91,7	8,3	,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	16,7	83,3	,0	100,0
		lysimètre tension	,0	33,3	,0	66,7	100,0

b. 88,9% des observations originales classées correctement.

c. 88,9% des observations validées-croisées classées correctement.

## B) Analyse discriminante des éléments majeurs

### Résultats du classement pour FH<sup>b,c</sup>

			Classe(s) d'affectation prévue(s)			Total
			microlysimètre	extrait à l'eau	lysimètre gravité	
Original	Effectif	microlysimètre	9	0	0	9
		extrait à l'eau	0	12	0	12
		lysimètre gravité	0	0	6	6
	%	microlysimètre	100,0	,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	,0	100,0	100,0
Validé-croisé <sup>a</sup>	Effectif	microlysimètre	8	1	0	9
		extrait à l'eau	0	12	0	12
		lysimètre gravité	0	0	6	6
	%	microlysimètre	88,9	11,1	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	,0	100,0	100,0

b. 100,0 % des observations originales classées correctement.

c. 96,3 % des observations validées-croisées classées correctement.

### Résultats du classement pour B<sup>b,c</sup>

			Classe(s) d'affectation prévue(s)				Total
			Micro-lysimètre	extrait à l'eau	lysimètre gravité	lysimètre tension	
Original	Effectif	microlysimètre	11	0	0	0	11
		extrait à l'eau	0	12	0	0	12
		lysimètre gravité	0	0	4	2	6
		lysimètre tension	0	0	2	4	6
	%	microlysimètre	100,0	,0	,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	,0	66,7	33,3	100,0
		lysimètre tension	,0	,0	33,3	66,7	100,0
Validé-croisé <sup>a</sup>	Effectif	microlysimètre	11	0	0	0	11
		extrait à l'eau	0	12	0	0	12
		lysimètre gravité	0	0	2	4	6
		lysimètre tension	0	0	2	4	6
	%	microlysimètre	100,0	,0	,0	,0	100,0
		extrait à l'eau	,0	100,0	,0	,0	100,0
		lysimètre gravité	,0	,0	33,3	66,7	100,0
		lysimètre tension	,0	,0	33,3	66,7	100,0

b. 88,6 % des observations originales classées correctement.

c. 82,9 % des observations validées-croisées classées correctement.