



HAL
open science

Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation du Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols - Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM

Antoine Joubert

► **To cite this version:**

Antoine Joubert. Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation du Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols - Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM. Géochimie. Université Henri Poincaré - Nancy I, 2008. Français. NNT : . tel-00289902v1

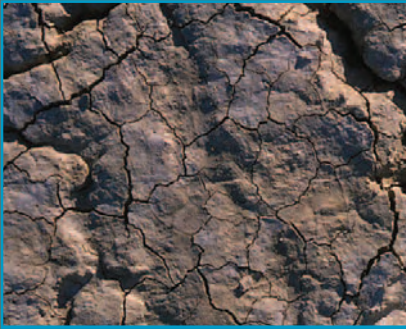
HAL Id: tel-00289902

<https://theses.hal.science/tel-00289902v1>

Submitted on 24 Jun 2008 (v1), last revised 16 Nov 2008 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse

Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1
en Géosciences - Sciences du sol

par **Antoine JOUBERT**

Etude de l'effet de facteurs environnementaux sur les processus biogéochimiques de mobilisation de Pb, Zn, Cd, As et Hg dans les sols.

Modélisation empirique de la mobilité et phytodisponibilité des ETM.

Soutenue publiquement le 12 Mars 2008 devant un jury composé de

Rapporteurs :

M. Alain BOURG	Professeur, UPPA, Pau
M. Serge BROUYERE	Chercheur Université de Liège, Belgique

Examineurs :

M. Philippe FREYSSINET	Ingénieur chercheur, BRGM, Orléans
M. Francis GARRIDO	Ingénieur chercheur, BRGM, Orléans
Mme. Cécile GRAND	Chef de projet, ADEME, Angers
M. Michel JAUZEIN	Professeur, Nancy 1 (Directeur de thèse)
Mme. Corinne LEYVAL	Directrice de Recherche, CNRS-LIMOS, Nancy 1
M. Christophe SCHWARTZ	Professeur, ENSAIA, INPL

Remerciements

C'est un plaisir délicat de rédiger cette page de remerciements. Beaucoup de personnes ont participé à l'élaboration de ce travail et j'aimerais avant tout remercier mes encadrants Michel Jauzein (LIMOS) et Francis Garrido (BRGM). Ils ont toujours su m'accorder une grande part d'autonomie et de prise de décision. Je garde chaleureusement en souvenir une campagne de terrain en Espagne (illustrée Figure 28) comme on aimerait tous en faire. Merci Michel pour votre gentillesse et pour la confiance que vous m'avez accordée. Merci pour votre enseignement, notamment en Sciences du sol et en statistiques. Merci enfin pour ces moments de complicité patriarcale dont a besoin un thésard... Francis, je me souviendrai encore longtemps (et Cathy aussi je pense) de cette fameuse conférence. Le simple fait d'y repenser me donne encore le fou rire !!! Merci pour ton rôle d'encadrant excellemment dosé, ta gentillesse et tes précieux conseils.

Je tiens vivement à remercier Corinne Leyval qui m'a accueilli au sein du LIMOS, qui a accepté de juger ce travail et qui a surtout su employer les mots justes dans un moment de doute et de remises en question.

Je remercie profondément Alain Bourg dont l'enseignement m'a donné goût aux Sciences du sol et à la recherche. Merci de m'avoir permis de vivre une expérience Erasmus extraordinaire à Varsovie et d'avoir rapporté ce travail. Je tiens également à remercier Jacques Poulicard et plus particulièrement Thierry Pigot de m'avoir aiguillé vers la formation MST « Traitement des Pollutions et Nuisances » (aujourd'hui Master « Evaluation, Gestion et Traitement des Pollutions »). Sans cela, je me serais probablement perdu sur les bancs de la fac ou plutôt sur la superbe pelouse du campus !

Un grand merci à Serge Brouyère d'avoir rapporté ce mémoire et d'y avoir apporté des remarques pertinentes qui ont permis d'améliorer la qualité du manuscrit. Merci à la SPAQUE de nous avoir permis d'investiguer le site de Flémalle. Merci également à Cécile Grand, Philippe Freyssinet et Christophe Schwartz d'avoir jugé ce travail. Je remercie à nouveau Cécile Grand ainsi que Marie-Claire Lett et Patrick Billard pour avoir apporté un regard extérieur ainsi que de précieux conseils par le biais d'un comité de pilotage.

Merci à toute l'équipe de l'unité Ecotechnologie du BRGM pour leur accueil et leur bonne humeur. Merci à Marianne, Caroline, Cathy (le Sud en force !!), Dominique M., Stephanie et plus particulièrement Dominique Breeze qui m'a rudement bien aidé pour mes manip et qui m'a surtout bien encadré au sein du Labo (Cucuuu Dom !!).

Tout travail serait bien triste sans la participation et le soutien de ses collègues et je pense tout d'abord aux deux Isabelle, à Thierry, véritable « liant » de l'équipe Limosienne et responsable en grande partie de l'ambiance joviale du Labo (ne change rien Thierry, absolument rien, sauf la clope peut être), à mes voisins de bureau Céline et Pierre (membre actif d'« Apple Forever » et « Switcher Heureux ») ainsi que Patrick et Christian (fondateur superactif d'« Apple Forever » et véritable philosophe des sciences ; nos éclectiques discussions vont profondément me manquer mais tu as su partager des idées, des concepts, une morale qui ne me quitteront plus). Un grand merci à Denis, patriarche expérimenté et attentionné qui m'a beaucoup appris tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Merci à David, féroce et cultivé opposant politique dont les joutes à la cantine me manquent déjà. Merci et bonne route à Aurélie, Paulo, Nadim, Anne (félicitations !), Emile, Jean-Pierre, Diane, Marie-Paule, Jojo, Christine, Chantal (alias « Maman thésard »), Dominique, Gosia (Czesc !!), Clarisse, Colette, Hervé, Sylvie, Jeanne, Arsène, Judicaël, Mr. Berthelin et Mr. Toutain.

Merci à vous Brice, Omar et Thomas d'avoir apporté vos pierres à l'édifice.

Je remercie et embrasse bien fort toute ma famille et plus particulièrement mes parents de m'avoir permis de réaliser de si longues études (ouf !), pour leur soutien et leur amour. Cette thèse leur est dédiée. Merci enfin à celle sans qui je n'aurais jamais fini ce travail et qui partagera ma vie encore pendant longtemps : Anne-Laure.

Table des matières

VALORISATION SCIENTIFIQUE DES TRAVAUX	1
INTRODUCTION GENERALE	5
1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	10
1.1. PROCESSUS DE MOBILITE DES ETM DANS LES SOLS	10
1.1.1. <i>Processus physico-chimiques de mobilité des ETM dans les sols</i>	12
Des interactions physico-chimiques variées	12
• Equilibre d'adsorption/désorption	12
• Equilibre de précipitation/dissolution	15
• Equilibre de formation/dissociation de complexes en solution	17
1.1.2. <i>Processus biologiques de mobilité des ETM dans les sols : influence des bactéries du sol et transfert aux plantes</i>	19
Influence des bactéries du sol	19
• Processus métaboliques	19
• Biosorption-Bioaccumulation	22
Transfert des ETM aux plantes	23
• Mécanismes	23
• Phytoremédiation	25
• Modélisation du transfert des ETM aux plantes	26
1.1.3. <i>Facteurs de régulation de la mobilité des ETM</i>	26
Le pH	27
Le potentiel d'oxydo-réduction Eh	28
La température	28
1.2. MOBILITE DE ARSENIC, CADMIUM, ZINC, PLOMB ET MERCURE DANS LES SOLS	29
1.2.1. <i>Arsenic</i>	29
Généralités	29
Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de As	30
Influence des bactéries sur la mobilité de As dans les sols	33
Transfert de As aux plantes	35
1.2.2. <i>Cadmium</i>	36
Généralités	36
Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Cd	36
Influence des bactéries sur la mobilité de Cd dans les sols	38
Transfert de Cd aux plantes	38
1.2.3. <i>Zinc</i>	38
Généralités	38
Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Zn	39
Influence des bactéries sur la mobilité de Zn dans les sols	40
Transfert de Zn aux plantes	40
1.2.4. <i>Plomb</i>	40
Généralités	40
Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Pb	41
Influence des bactéries sur la mobilité de Pb dans les sols	42
Transfert de Pb aux plantes	42
1.2.5. <i>Mercurure</i>	43
Généralités	43
Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Hg	44
Influence des bactéries sur la mobilité de Hg dans les sols	45
Transfert de Hg aux plantes	46
1.3. MODELISATION DE LA MOBILITE DES ETM DANS LES SOLS	47
1.3.1. <i>Méthodes d'estimation de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM dans les sols</i>	47
1.3.2. <i>Partitionnement solide-solution : le coefficient de distribution Kd</i>	48
Définition	48
Inadéquation	49
Utilisation et gamme de valeurs dans les sols	49
1.3.3. <i>Modèles empiriques de solubilité des ETM dans les sols</i>	51
Modélisation empirique et mécanistique	51

Modélisation de la concentration dissoute et Kd des ETM en fonction des caractéristiques des sols (Etude bibliographique)	53
• Expressions de la concentration dissoute en ETM	53
• Expressions du Kd des ETM	55
1.3.4. <i>Objectifs scientifiques</i>	56
Influence de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM dans les sols dans le contexte du changement global	56
Estimation et modélisation de la phytodisponibilité des ETM dans les sols	57
2. EFFETS DE FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX SUR LA MOBILITE DES ETM DANS LE CONTEXTE DU CHANGEMENT GLOBAL	58
2.1. OBJECTIFS	58
2.2. MATERIELS ET METHODES	58
2.2.1. <i>Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage</i>	58
Bassin de la Meuse	59
• Le site de De plateaux-Hageven	60
• Le site de Flémalle	62
Bassin de l'Ebre	67
• Le sous-bassin Gallego	67
2.2.2. <i>Conditionnement des échantillons</i>	71
Échantillons de sol	71
Échantillons de sédiment	71
2.2.3. <i>Analyses</i>	71
2.2.4. <i>Plan d'expérience</i>	72
Définitions	72
Construction du plan factoriel fractionnaire	73
• Définition et interprétation théorique	73
• Modélisation des données	77
• Paramétrisation des facteurs et hypothèses de travail	78
2.2.5. <i>Incubation de sol en système fermé (batch) et analyse de la phase aqueuse</i>	81
Préparation des réacteurs (de type « batch »)	81
Analyses des solutions de sol	82
2.2.6. <i>Traitements statistiques</i>	83
Analyse en Composante Principale (ACP)	83
• Principe	83
• Corrélation ou covariance ?	83
• Représentations graphiques	84
Test de corrélation de Pearson	84
Modélisation des données	84
• Régressions linéaires	84
• Méthodes	85
• Diagnostic de régression	86
2.3. RESULTATS	86
2.3.1. <i>Propriétés et sélection des échantillons de sol</i>	86
De plateaux-Hageven	86
Flémalle	90
Sous-bassin Gallego	93
Hétérogénéité des échantillons de sol	96
2.3.2. <i>Cinétiques de pH, Eh et de solubilisation des ETM</i>	100
Cinétiques de pH et Eh	101
Cinétiques de solubilisation de As et Zn	103
Cinétiques de solubilisation de Pb et Cd	106
Cinétiques de solubilisation de Hg	108
2.3.3. <i>Loi de distribution des données</i>	109
2.3.4. <i>Facteurs environnementaux influents sur la solubilisation des ETM</i>	110
2.3.5. <i>Effet du sol ou effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation des ETM ?</i>	129
2.3.6. <i>Modélisation de la solubilité des ETM</i>	133
En fonction des caractéristiques des échantillons de sol	133
• Modélisation des concentrations dissoutes des ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol	134
• Modélisation des coefficients de distribution Kd des ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol	135
En fonction des effets des facteurs environnementaux	137
• Modélisation des concentrations dissoutes en ETM en fonction des effets des facteurs environnementaux	137

• Modélisation des coefficients de distribution K_d des ETM en fonction des effets des facteurs environnementaux	145
2.4. DISCUSSIONS	148
2.4.1. <i>Facteurs de contrôle de la mobilité des ETM</i>	148
Constituants du sol contrôlant la mobilité des ETM.....	148
Modélisation des concentrations totales en ETM.....	152
Effets des facteurs environnementaux sur pH et Eh (solution).....	153
2.4.2. <i>Estimation de la spéciation des ETM dans un système simplifié</i>	160
2.4.3. <i>Processus biogéochimiques de solubilisation des ETM</i>	164
2.4.4. <i>Fonctions de transfert de la mobilité de ETM</i>	173
2.4.5. <i>Critique de la méthode</i>	183
2.5. CONCLUSIONS	185
3. EFFET DE CO₂(G) SUR LA SOLUBILISATION DES ETM.....	186
3.1. INTRODUCTION.....	186
3.2. EFFET D'UNE PHASE GAZEUSE PURE DE CO ₂ ET DE L'ACTIVITE MICROBIENNE ANAEROBIE SUR LA SOLUBILISATION DES ETM	187
3.2.1. <i>Introduction</i>	187
3.2.2. <i>Matériels et méthodes</i>	187
3.2.3. <i>Résultats et discussions</i>	188
Effet CO ₂	188
Effet biotique / abiotique	189
3.2.4. <i>Conclusions intermédiaires</i>	194
3.3. IMPACT D'UNE AUGMENTATION DE LA TENEUR EN CO ₂ ET DE CONDITIONS ANOXIQUES SUR LA SOLUBILISATION DES ETM	195
3.3.1. <i>Introduction</i>	195
3.3.2. <i>Matériels et méthodes</i>	195
3.3.3. <i>Résultats et discussions</i>	196
Effet sur pH, Eh et Fe.....	196
Effet sur la solubilisation des ETM.....	199
3.4. CONCLUSIONS	205
4. ESTIMATION ET MODELISATION EMPIRIQUE DE LA PHYTODISPONIBILITE DES ETM	206
4.1. INTRODUCTION.....	206
4.2. MATERIELS ET METHODES	207
4.2.1. <i>Estimation de la phytodisponibilité des ETM</i>	207
Systèmes à compartiments (ou systèmes « rhizobox »).....	207
Culture du ray grass.....	208
Minéralisation des végétaux	210
4.2.2. <i>La statistique U de Mann-Whitney</i>	211
4.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	211
4.3.1. <i>Effet du sol sur la biomasse</i>	211
4.3.2. <i>Phytoaccumulation des ETM</i>	212
4.3.3. <i>Bioaccumulation et facteurs de transfert</i>	216
Facteurs de bioaccumulation	216
Facteurs de transfert	218
4.3.4. <i>Facteurs du sol indicateurs du transfert des ETM à la plante</i>	219
4.3.5. <i>Phytodisponibilité en lien avec la mobilité des ETM</i>	220
4.3.6. <i>Modélisation de l'accumulation des ETM dans les plantes</i>	220
4.3.7. <i>Etude critique des méthodes employées</i>	224
4.4. CONCLUSION	225
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	226
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	232
LISTE DES FIGURES	257
LISTE DES TABLEAUX	264
LISTE DES EQUATIONS.....	267
ANNEXE 1 : EXPRESSION THEORIQUE DU KD EN FONCTION DU PH.....	268

ANNEXE 2 : ANALYSES CHIMIQUES PAR DIFFRACTOMETRIE DES RAYONS X DES ECHANTILLONS DE SOL DE DE PLATEAUX-HAGEVEN (BRGM)	272
ANNEXE 3 : ANALYSES DES ECHANTILLONS DE SOL DU SITE DE FLEMALLE.....	274
ANNEXE 4 : ANALYSES DES ECHANTILLONS DE SEDIMENTS DU SOUS-BASSIN DU GALLEGO	276
ANNEXE 5 : ANALYSES DES ECHANTILLONS DE SOLS DU SOUS-BASSIN GALLEGO.....	278
ANNEXE 6 : PROTOCOLES DE DENOMBREMENTS BACTERIENS.....	279
ANNEXE 7 : NORMES ET REFERENCES DE TENEURS TOTALES DES ETM DANS LES SOLS ...	280
ANNEXE 8 : CINETIQUES DE pH, EH ET DE SOLUBILISATION DES ETM POUR LES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX HAGEVEN.....	282
ANNEXE 9 : CINETIQUES DE pH, EH ET DE SOLUBILISATION DES ETM POUR LES ECHANTILLONS DE FLEMALLE	292
ANNEXE 10 : CINETIQUES DE pH, EH ET DE SOLUBILISATION DES ETM POUR LES ECHANTILLONS DU SOUS BASSIN GALLEGO	303
ANNEXE 11 : DISTRIBUTION STATISTIQUES DES CONCENTRATIONS DISSOUTES EN ETM ET DES VALEURS DE pH ET EH	315
ANNEXE 12 : ARTICLE PARU DANS <i>ENVIRONMENTAL POLLUTION</i> 148, 2007.....	318

Valorisation scientifique des travaux

Article dans une revue avec comité de lecture

Joubert, A., Lucas, L., Garrido, F., Jouliau, C., Jauzein, M., **2007**. Environmental parameters influence on inorganic pollutants mobility in soils of three Ebro and Meuse river basin areas in the context of global change. *Environ. Poll.*, 148, 3, 749-758.

Rapports

Joubert, A., Garrido, F., Jauzein, M., Jouliau, C., Lucas, L., **2006**. Etude des processus biogéochimiques prépondérants responsables de la mobilité du Pb, Cd, Zn, As et Hg du sol vers l'hydrosphère. *Rapport de fin de première année de thèse*. BRGM/RP-54483-FR, 163 pp.

Batlle-Aguilar, J., Brouyère, S., Garrido, F., Jouliau, C., Lucas, L., Jauzein, M., Joubert, A., Morasch, B., Höhener, P., Hunkeler, D., Bastiaens, L., Dejonghe, W., Diels, L., Gemoets, J., Seuntjens, P., Vanbroekhoven, K. **2006**. Field and laboratory experiments performed in the Flémalle cokery site by AquaTerra partners during the period 2005-2006. Unpublished report, 75 pp.

Delivrables AQUATERRA

Baranger, P., Garrido, F., Jouliau, C., Jauzein, M., Joubert, A., Lucas, L., Diels, L., Seuntjens, P., Vanbroekhoven, K., Roulier, S., **2005**. Definition of criteria for “homogeneous units” and common protocols for experimental procedures. Deliverable BGC3.1. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 17 pp.

Garrido, F., Jouliau, C., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Vanbroekhoven, K., Seuntjens, P., Diels, L., **2005**. Geochemical and microbiological characterization of representative samples. Sampling and characterization (mineralogical and biogeochemical characterization of representative couples rock-water samples collected in each homogeneous units). Deliverable BGC3.2. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 20 pp.

Garrido, F., Jouliau, C., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Vanbroekhoven, K., Seuntjens, P., Diels, L., Roulier, S., **2005**. Progress report of data mining phase on Kd values and laboratory sorption-desorption experiments. Deliverable BGC3.3. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 12 pp.

Garrido, F., Jouliau, C., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Vanbroekhoven, K., Seuntjens, P., Diels, L., Roulier, S., **2005**. Data mining on partition coefficient (Kd) values dealing with sorption/desorption processes of the considered inorganic contaminants. Deliverable BGC3.4. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 21 pp.

Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Seuntjens, P., Diels, L., Garrido, F., Jouliau, C., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Roulier, S., **2005**. Progress report of laboratory experiments results: definition of Kd for each considered inorganic pollutant and biogeochemical data set elaboration. Deliverable BGC3.5. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 27 pp.

Garrido, F., Jouliau, C., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Seuntjens, P., Van Roy, S., Vanbroekhoven, K., Diels, L., Roulier, S., **2005**. Progress report of the statistical analysis of experimental data : determination of key functions which relate the partition coefficient of the inorganic contaminant to key parameters of the studied system. Deliverable BGC3.6. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 10 pp.

Garrido, F., Jouliau, C., Quemeneur, M., Joubert, A., Lucas, L., Jauzein, M., Seuntjens, P., Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Diels, L., Roulier, S., **2006**. Data mining on Kd values and transfer functions of the inorganic pollutants ». Deliverable BGC3.7. *AquaTerra (Integrated Project FP6 no. 505428)*, 45 pp.

Communications avec actes

Joubert, A., Lucas, L., Garrido, F., Jauzein, M., Jouliau, C., Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Seuntjens, P., Diels, L., Baranger, P., **2005**. A preliminary approach to integrate the main biogeochemical processes involved in the mobility of some toxic elements in a numerical river basin model. **EWRA**, 7-10 Sept., Menton, France¹. (**Communication orale**).

Joubert, A., Lucas, L., Garrido, F., Jauzein, M., Jouliau, C., Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Seuntjens, P., Diels, L., Baranger, P., **2006**. A preliminary approach to integrate the main biogeochemical processes involved in the mobility of inorganic pollutants in a numerical river basin model”, **Séminaire de l'école doctorale RP2E**, 26 Janvier, Université de Nancy, France. (**poster**).

Joubert, A., Lucas, L., Jouliau, C., Breeze, D., Jauzein, M., Garrido, F., **2006**. An experimental plan to better assess the potential transfer of inorganic pollutants in industrial soils of large industrially contaminated sites, Conférence **DIFPOLMINE**, 12-16 Déc., Montpellier, France. (**Communication orale**).

¹ www.ewra.net/pages/6t_ewra_proc.pdf

Lucas, L., Joubert, A., Garrido, F., Jouliau, C., Breeze, D., Jauzein, M., **2006**. Behavior of toxic elements in agricultural and industrial vadose zone soils of three Ebro and Meuse river basin areas in the context of global climate change. **16th Goldschmidt Conference**, August 27-september 01, Melbourne, Australia. (**communication orale**) paru dans *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 18, Supplement 1, A373.

Communications sans actes

Joubert, A., Lucas, L., Garrido, F., Jauzein, M., Jouliau, C., Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Seuntjens, P., Diels, L., Baranger, P., **2005**. A preliminary approach to integrate the main biogeochemical processes involved in the mobility of some toxic elements in a numerical river basin model, **International Workshop on Sustainable Development of Heavy Metal Contaminated Site**, VITO, November 16, Antwerpen, Belgium (**Poster**).

Garrido, F., Joubert, A., Jouliau, C., Vanbroekhoven, K., Lucas, L., Seuntjens, P., Roulier, S., Jauzein, M., Diels, L., Freyssinet, P., Baranger, P., **2005**. Biogeochemical processes involved in the mobility of inorganic pollutants : from soil to hydrosphere, **CONSOIL** (9th International Conference on Soil-Water Systems), **AQUATERRA Special Session**, October 3-7, France (**Communication orale**).

Joubert, A., Lucas, L., Garrido, F., Jauzein, M., Jouliau, C., **2005**. First results on inorganic contaminants behaviour in the industrial soil and vadose zone of Flémalle site, **AQUATERRA BASIN MEUSE Workshop**, December 16, Liège, Belgium. (**Communication orale**).

Joubert, A., Lucas, L., Jouliau, C., Breeze, D., Jauzein, M., Garrido, F., **2006**. Inorganic contaminants behaviour in the industrial soils of two Meuse river basin sites in the context of global climate change. **International Symposium on Environmental Biotechnology**, July 9-13, Leipzig, Germany. (**Communication orale**).

Joubert, A., Jauzein, M., Lucas, L., Jouliau, C., Breeze, D., Garrido, F., **2006**. Influence de paramètres environnementaux sur la mobilité de quelques éléments toxiques dans les sols de deux sites contaminés du bassin hydrologique de la Meuse dans le contexte du changement global . **Colloque Biodépollution et environnement : savoir et savoir faire**, SFM/SFBBM/ADEBIOTECH, 12-13 Septembre, Institut pasteur, Paris. (**poster**).

Joubert, A., Jauzein, M., Lucas, L., Jouliau, C., Breeze, D., Garrido, F., **2007**. Influence de paramètres environnementaux sur la mobilité de quelques éléments toxiques dans les sols de deux sites contaminés du bassin hydrologique de la Meuse dans le contexte du changement global . **Séminaire de l'école doctorale RP2E** , 11 Janvier, Université de Nancy, France (**poster**).

Joubert, A., Garrido, F., Jouliau, C., Jauzein, M., **2007**. Effect of environmental parameters to assess risk assessment. **AQUATERRA BIOGEOCHEM Workshop**, Long-term fate of pollutants in soils : Mobility, stability, and transformation. March 15-16, University of Tübingen, Center for Applied Geoscience, Germany (**poster**).

Quemeneur, M., Joubert, A., Garrido, F., Jauzein, M. et Jouliau, C., **2007**. Bacterial community dynamic and potential arsenic biotransformation in industrial contaminated soil leachates. **AQUATERRA BIOGEOCHEM Workshop**, Long-term fate of pollutants in soils : Mobility, stability, and transformation. March 15-16, University of Tübingen, Center for Applied Geoscience, Germany (**poster**).

Joubert, A., Garrido, F., Jouliau, C., Jauzein, M., **2007**. Effect of environmental parameters to assess risk assessment. **AQUATERRA General Assembly**, April 23-24, Menorca, Spain (**poster**).

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet européen AQUATERRA (<http://www.eu-aquaterra.de>), issu du 6^{ème} Programme Cadre pour la Recherche et le Développement (PCRD), ayant débuté le 1^{er} juin 2004 pour une durée de cinq ans, impliquant 45 partenaires issus de 15 pays européens. Le financement de ce travail de thèse a été supporté par l'Union Européenne et le travail de recherche a été réalisé au sein de deux laboratoires français : le LIMOS² à l'Université Henri Poincaré-Nancy 1 et le BRGM³ au sein de l'Unité Ecotechnologies du Service Environnement et Procédés Innovants, à Orléans.

Le projet AQUATERRA s'intitule : « Modélisation intégrée du système rivière-sédiment-sol-eau souterraine ; outils innovants pour la gestion des bassins versants et les bassins hydrographiques dans le contexte du changement global⁴ ». Les principaux objectifs de ce projet sont de fournir aux gestionnaires de bassins et des ressources en eaux, de nouveaux outils, et notamment des modèles appliqués aux systèmes rivières-sédiments-sols-eaux souterraines, en vue de prévoir des scénarios sur le long terme. Le projet a pour finalité de connecter les recherches scientifiques, sur l'ensemble du territoire européen et d'établir une politique commune sur la protection des ressources naturelles vis-à-vis des changements climatiques et d'utilisation des sols. Le projet s'organise en différents sous-programmes interconnectés (Figure 1) :

² Laboratoire des Interactions Micro-organismes, Minéraux et Matière Organique dans les Sols, UMR 7137 CNRS-UHP (www.limos.uhp-nancy.fr).

³ Bureau de Recherches Géologiques et Minières (www.brgm.fr).

⁴ Le terme « Changement global » englobe le changement climatique et le changement d'utilisation des sols.

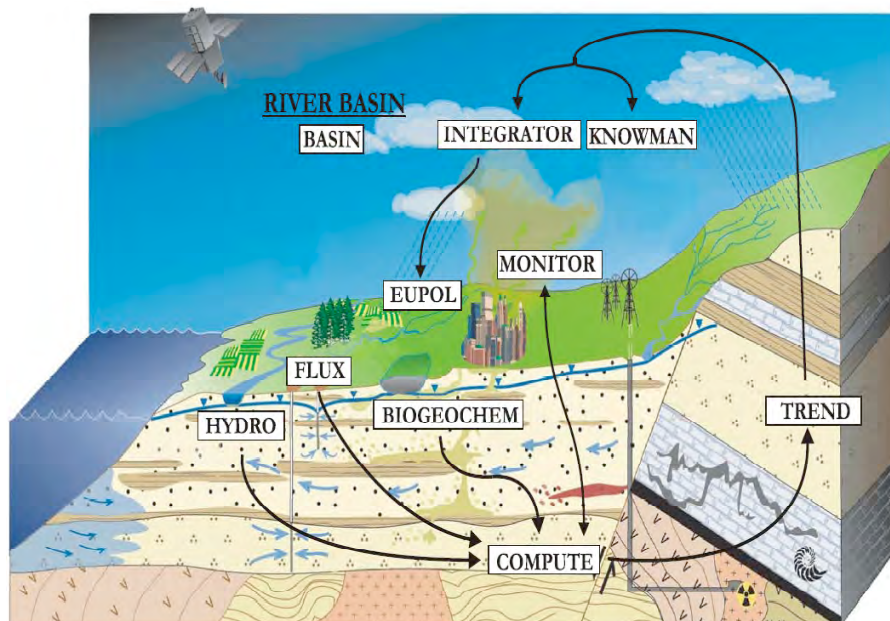


Figure 1 : Organisation et interconnexion des sous-programmes du projet AQUATERRA.

Le sous-programme BIOGEOCHEM (BGC) a pour but d'identifier et de quantifier les processus biogéochimiques sur les fonctions de filtration et de transport des sols, et leurs conséquences sur la qualité de l'eau, en prenant en considération l'impact du changement global. Il doit permettre la compréhension des processus et du rôle du sol dans le comportement et le devenir des polluants. Ce sous-programme est structuré en 5 groupes de travail ayant chacun une finalité et un axe de recherche spécifique (Figure 2).

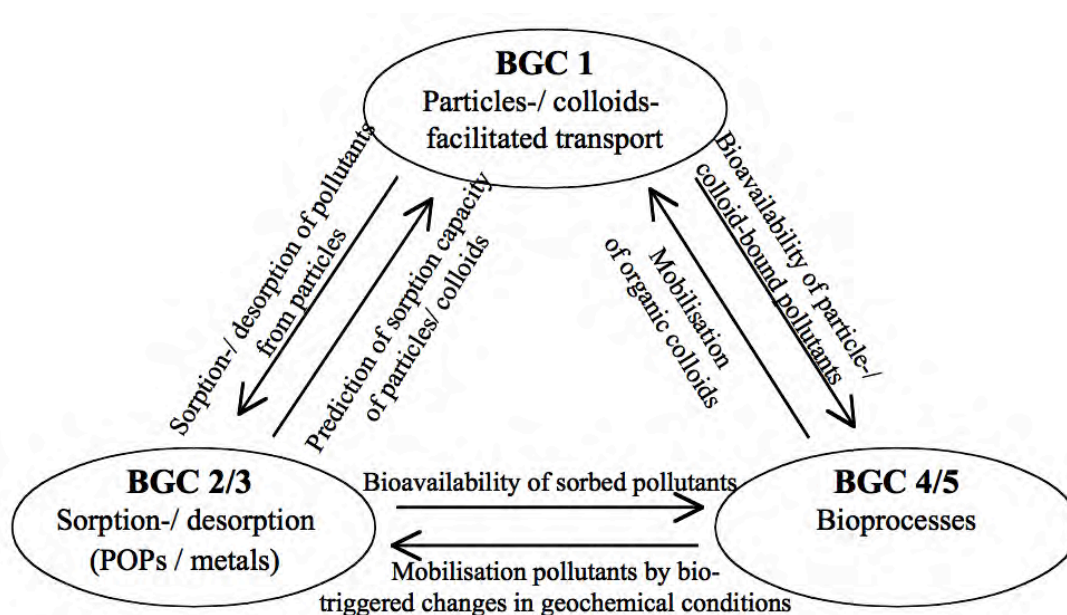


Figure 2 : Axe de recherche et interconnexion des 5 groupes de travail du sous-programme BIOGEOCHEM.

Le thème de recherche de BGC3 concerne l'étude des processus biogéochimiques d'immobilisation/solubilisation de 5 polluants inorganiques (Pb, Cd, Zn, As et Hg) dans 2 bassins versants européens (Meuse, Ebre). L'objectif de BGC3 est de fournir des fonctions de transfert exprimant le coefficient de distribution K_d (indicateur de la partition d'un ETM entre la phase solide et aqueuse du sol), spécifique à chaque élément et fonction des paramètres biogéochimiques prépondérants, afin de les intégrer dans un modèle numérique plus global du système rivière-sédiment-sol-eau souterraine. Pour cela, il est nécessaire d'intégrer les principaux processus biogéochimiques impliqués directement ou indirectement dans la mobilité des polluants dans tous les compartiments du système sol et sous-sol. Cette approche (combinant tous ces processus élémentaires dans un modèle numérique) est aujourd'hui réalisable. Les paramètres biogéochimiques prépondérants du devenir des polluants doivent être identifiés et paramétrés afin d'être intégrés dans un modèle numérique systémique développé par le sous-programme COMPUTE.

Le groupe de travail BGC3 associe 4 laboratoires européens : LIMOS (France), BRGM (France), VITO⁵(Belgique) et ETHZ⁶(Suisse). La stratégie de BGC3 est (i) de mesurer, en réacteur fermé uniforme (type « batch ») puis en système ouvert dynamique (colonne), une série de variables géochimiques et microbiologiques, (ii) d'interpréter les données obtenues par une analyse statistique exploratoire détaillée, et (iii) d'identifier les corrélations prépondérantes et significatives entre ces variables et la partition des polluants inorganiques entre la phase aqueuse et solide (notion de K_d et de facteur de retard R_d). Enfin, les indicateurs des processus biogéochimiques prépondérants seront intégrés dans un modèle numérique (sous-programme COMPUTE) basé sur 4 compartiments du sol et du sous-sol (sol, zone non-saturée, zone de transition entre zone non-saturée et aquifère, et aquifère) (Figure 3). Le compartiment « sol » inclut également l'influence des échanges sol-plante.

Le programme de thèse s'inscrit dans le cadre de la stratégie définie pour BGC3. L'étude s'est focalisée sur les expériences en réacteur fermé et sur le coefficient de distribution K_d des polluants inorganiques en relation avec les variables géochimiques et microbiologiques.

⁵ the Flemish Institute for Technological Research (www.vito.be).

⁶ Eidgenoessische Technische Hochschule Zürich (www.ito.ethz.ch).

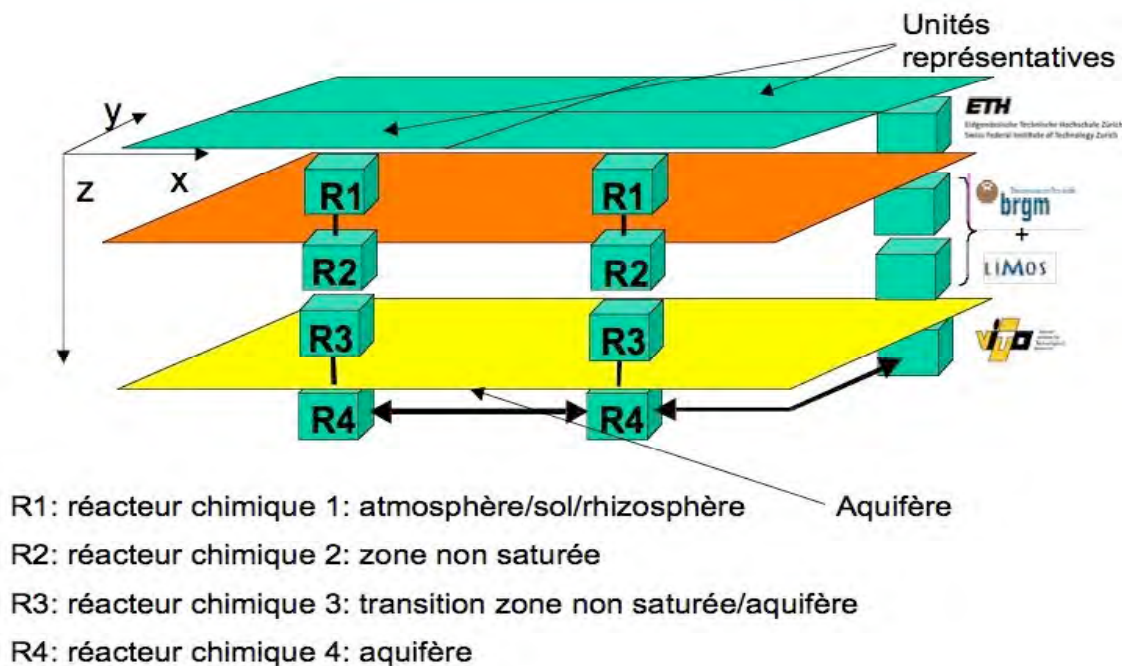


Figure 3 : Diagramme du modèle numérique basé sur 4 compartiments.

Le **premier Chapitre de thèse** traite de l'état de l'art concernant les processus biogéochimiques de mobilisation des polluants inorganiques dans les sols, d'un point de vue global, puis plus précisément en se focalisant sur la mobilité de Cd, Pb, Zn, As et Hg. Ce chapitre résume également, à partir d'une étude bibliographique, les différents modèles empiriques exprimant la solubilité et le coefficient de distribution K_d de ces polluants inorganiques dans les sols.

Le **Chapitre 2** présente le travail de recherche effectué dans le cadre de la collaboration entre le LIMOS et le BRGM, au sein du groupe de travail BGC3 et du projet AQUATERRA. Ce travail se focalise sur l'influence de facteurs environnementaux tels que la température, la teneur en oxygène, l'activité microbienne et la modification de pH sur la mobilité de Cd, Pb, Zn, As et Hg d'échantillons de sol représentatifs de 3 sites d'études des bassins de la Meuse et de l'Ebre. L'utilisation d'un plan factoriel fractionnaire permet de proposer une approche de modélisation de la solubilité et des coefficients de distribution K_d des polluants inorganiques, en fonction des facteurs environnementaux et en fonction des caractéristiques des échantillons de sol, afin de fournir au sous-programme COMPUTE des fonctions de transfert intégrables dans un modèle numérique plus global du système rivière-sédiment-sol-eau souterraine. Une partie de ces travaux a été publiée dans *Environmental Pollution* 148 (2007).

Le **Chapitre 3** relate les travaux complémentaires focalisés plus précisément sur l'effet de l'augmentation de $\text{CO}_2(\text{g})$ sur la mobilisation de Cd, Pb, Zn et As pour quelques échantillons de sol.

Enfin, le **Chapitre 4** présente une estimation de la phytodisponibilité de Cd, Pb, Zn et As sur une plante modèle (*Lolium perenne*), à l'aide d'un test rapide et aisé. De la même manière que pour l'expression des concentrations dissoutes en polluants inorganiques dans les sols, une étape de modélisation des concentrations phytoaccumulées en fonction des caractéristiques du sol a été entreprise.

1. Etude bibliographique

1.1. PROCESSUS DE MOBILITE DES ETM DANS LES SOLS

On appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes⁷. Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais naturellement en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents « en traces ». La classification en métaux lourds a souvent été discutée car certains ne sont pas particulièrement « lourds » (Zn par exemple), tandis que d'autres ne sont pas des métaux mais des métalloïdes (As par exemple). Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » (ETM) ou « éléments traces ».

Parmi les ETM, As, Pb, Cd, Zn et Hg sont définis comme prioritaires par les directives européennes 76/464/CEE et 2455/2001/EC⁸. Zn et As sont des oligoéléments⁹, et ne deviennent toxiques qu'à forte concentration, tandis que les autres éléments n'ont aucune nécessité biologique. Selon Ross (1994), les sources anthropiques des contaminations en ETM peuvent être divisées en 5 catégories : (i) les mines métallifères et les fonderies (As, Cd, Pb et Hg) ; (ii) l'industrie (As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Hg et U) ; (iii) les dépôts atmosphériques (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg et U) ; (iv) l'agriculture (As, Cd, Cu, Pb, Se, U et Zn) ; et (v) les dépôts de déchets (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg et Zn). Lombi et al. (2000) reportent que les contaminants inorganiques rencontrés le plus fréquemment sur les sites contaminés aux Etats-Unis d'Amérique sont Pb (47%), As (41%), Cr (37%), Cd (32%) et Zn (29%) (EPA US, 1997). Pour la France, les proportions sont Pb (18 %), Cr (16 %), Cu (15 %), As (12 %), Zn (10 %), Ni (10 %) et Cd (6 %)¹⁰.

La pollution des sols par les ETM est un problème majeur car, contrairement aux autres milieux (atmosphère et eau), le sol possède une plus faible capacité à s'épurer. De plus, les polluants se fixent principalement aux particules de sols et sédiments (Berthelin et Bourrelier, 1998). L'attention portée aux pollutions des sols est récente. Pendant longtemps, les sols ont été appréciés pour leurs qualités de filtre et d'épurateur pour les substances polluantes en transit. On considérait que la terre absorbait et « digérait » tout. Cette croyance naïve est aujourd'hui révolue, notamment en ce qui concerne les polluants non dégradables tels que les ETM :

⁷ Elément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposées, l'absence de conductivité électrique par exemple.

⁸ Les autres ETM concernés par ces directives sont Cr, Ni, Se et Cu.

⁹ Se dit de certains métaux et métalloïdes dont la présence, en très petite quantité, est indispensable au métabolisme.

¹⁰ <http://basol.environnement.gouv.fr/tableaux/home.htm>

- soit la charge critique est dépassée et le sol ne joue plus son rôle tampon, de sorte que les polluants pénètrent jusqu'à la nappe phréatique et les eaux de surface,
- soit les polluants s'accumulent dans le sol jusqu'au point où un changement dans les conditions physiques, chimiques ou biologiques, entraînera un transfert des polluants (Miquel, 2001).

L'analyse de la mobilité des ETM dans les sols, soit vers les plantes soit vers les nappes phréatiques, est essentielle à la détermination des risques pour la santé et l'environnement. Cependant, les propriétés des sols se modifient sur des périodes de temps pouvant être extrêmement longues, en tout cas beaucoup plus longues que les modifications sur l'eau et l'air, qui sont donc mesurables de façon quasi instantanée. En d'autres termes, s'il est possible de connaître le volume et l'évolution des émissions atmosphériques, même sur de très longues périodes (analyses de Pb dans les carottes des glaces par exemple), il est extrêmement difficile de connaître l'évolution d'une pollution des sols.

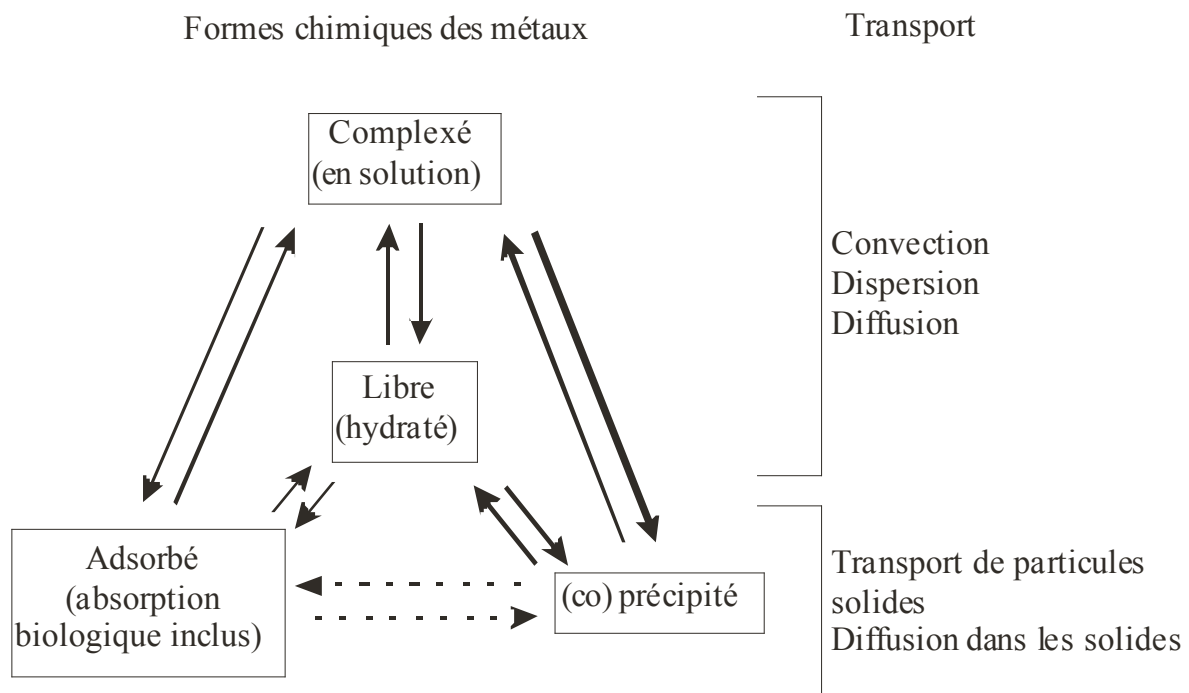


Figure 4 : Spéciation géochimique et mobilité des métaux lourds (d'après Bourg, 1988-b).

La Figure 4 résume les formes chimiques des ETM et les processus de transport existant dans les sols. Les principaux processus régissant les formes chimiques des ETM (spéciation) et influençant leur transport potentiel dans les sols sont les phénomènes d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution et de formation/dissociation de complexes en solution. Ces processus sont régis par des lois d'équilibre fonction des conditions physico-chimiques du milieu.

1.1.1. Processus physico-chimiques de mobilité des ETM dans les sols

Des interactions physico-chimiques variées

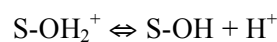
• Equilibre d'adsorption/désorption

Les ETM peuvent s'adsorber à la surface des solides qui sont, soit les composants du sol, soit des particules en suspension dans la solution du sol (colloïdes).

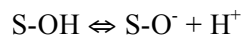
Ces solides peuvent être des :

- carbonates
- oxyhydroxydes de Fe, Mn, Al et Si
- minéraux argileux
- composés organiques provenant de débris biologiques

En milieu aqueux, les sites de surface des solides, comme la ferrihydrite (hydroxyde de Fe(III) amorphe, Cornell et Schwertmann, 2003), possèdent des groupements hydroxyles qui se comportent comme des amphotères. Ces solides peuvent aussi bien être des sorbants efficaces pour les cations comme pour les anions. Ils peuvent échanger des protons avec la solution selon les deux réactions suivantes (Équation 1 et Équation 2) :



Équation 1 : Réaction de déprotonation d'un site de surface (1^{ère} acidité).



Équation 2 : Réaction de déprotonation d'un site de surface (2^{ème} acidité).

Ces deux réactions acido-basiques sont caractérisées par les constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} (Équation 3) :

$$K_{a1} = [\text{S-OH}] \cdot (\text{H}^+) / [\text{S-OH}_2^+]$$

$$K_{a2} = [\text{S-O}^-] \cdot (\text{H}^+) / [\text{S-OH}]$$

Équation 3 : Constante d'acidité K_{a1} et K_{a2} relative à la première et la deuxième acidité respectivement avec $[\text{S-OH}_2^+]$, $[\text{S-OH}]$ et $[\text{S-O}^-]$ les concentrations en sites de surface, exprimées en mol g^{-1} , et l'activité du proton (H^+) en mol L^{-1} .

Aux pH acides, la surface est chargée positivement (S-OH_2^+ étant la forme majoritaire) et favorise l'adsorption des anions. Inversement, aux pH basiques, elle est chargée négativement (S-O^- est alors la forme majoritaire) et favorise l'adsorption des cations. La valeur critique de pH où les sites de surface sont majoritairement neutres, pour un solide donné, est appelée le point de charge nulle (pH_{ZPC}).

Dans le cas des minéraux argileux, la charge électrique de surface peut avoir une deuxième origine. Le réseau cristallin peut comporter des substitutions isomorphiques. Les ions Al^{3+} sont remplacés par des

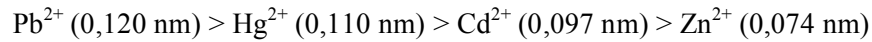
ions divalents, et les ions Si^{4+} par des ions trivalents. Il en résulte une charge permanente négative, indépendante de la solution du sol, qui exerce une attraction électrostatique envers les cations dissous. La quantité de cations que le solide peut adsorber augmente parallèlement à la densité des sites de surface. Elle dépend de la surface spécifique et de la nature du matériau et peut être estimée par la capacité d'échange cationique (CEC). Les argiles et les matières organiques (MO) sont les principaux contributeurs de la CEC des sols (Römken et Salomons, 1999 ; François *et al.*, 2004). Ainsi, les cations métalliques sont en majorité adsorbés sur le complexe argilo-humique du sol.

Les colloïdes sont des particules solides de faible taille comprise entre 1 à 1000 nm (Sigg *et al.*, 2000). Leurs tailles sont suffisamment réduites pour que l'action de la pesanteur soit très limitée sur leur comportement, mais suffisamment élevée pour les distinguer d'une molécule en solution. La formation de ces colloïdes peut permettre l'entraînement en profondeur d'éléments normalement insolubles par des « chemins préférentiels », comme les pores grossiers du sol. Ainsi, le déplacement de ce type de particule dépend de facteurs hydrauliques, de facteurs électrostatiques et de facteurs géométriques (diamètre des pores). Ces particules, lorsqu'elles sont de nature inorganique, résultent des premiers stades de la précipitation d'une phase minérale sous l'effet d'une sursaturation élevée (Skoog *et al.*, 1997). Les colloïdes peuvent également être de nature organique. Dans tous les cas, ils possèdent une surface spécifique importante qui leur confère une capacité d'adsorption élevée. Selon van der Lee (1997), près de 80% des matériaux transportés par les rivières et les nappes se trouveraient sous forme de particules en suspension, dont une part importante sous forme colloïdale.

Les réactions d'adsorption et de désorption peuvent être considérées soit comme un phénomène **physique**, soit comme un phénomène **chimique** (Bourg, 1988-a ; Bourg, 1988-b).

Approche physique : adsorption en sphère externe (non spécifique)

L'approche physique fait appel à des interactions de type électrostatique uniquement. Elles impliquent les ions de la solution et les charges de surface. Les cations métalliques peuvent se fixer en sphère externe, à la surface des argiles de type montmorillonite par exemple, dont les charges sont constantes (substitutions isomorphiques) et ainsi indépendantes du pH. Le cation adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice. Bien que l'adsorption physique corresponde à une adsorption non spécifique, c'est-à-dire qui ne tient pas compte de la nature chimique de l'ion adsorbé, la tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs : la valence du cation et son rayon hydraté. Plus la valence du cation est élevée et plus l'affinité est forte. A valence égale, un cation à faible rayon hydraté présentera plus d'affinité qu'un cation à fort rayon hydraté. Plus le rayon non hydraté d'un cation est faible et plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe (Marcos, 2001 ; Équation 4).



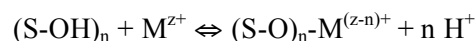
Équation 4 : Rayon atomique non hydraté de Pb, Hg, Cd et Zn à l'état d'oxydation (+II).

La faculté d'un sol à retenir des cations par adsorption physique est déterminée par la mesure de la CEC. Cependant, alors que les argiles présentent des charges permanentes de surface, la charge de surface des oxydes de Fe, Al et Mn ainsi que de la MO varie avec le pH. Le modèle, dit d'**échange d'ions**, a donc un défaut majeur : il ne permet pas de décrire l'effet du pH sur la charge et la capacité d'adsorption de la surface.

Approche chimique : adsorption en sphère interne

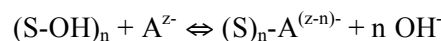
Dès que la proportion de sites pH-dépendant n'est plus négligeable, il est nécessaire de tenir compte de l'augmentation de la réactivité du milieu avec le pH. Les cations métalliques ne sont pas uniquement soumis à des attractions physiques et peuvent se fixer en sphère interne, en particulier à la surface des oxydes de Fe, Al ou Mn, des MO ou des argiles de type kaolinite. Le cation perd son cortège de molécules d'eau et forme une liaison chimique avec la surface de la matrice. Ce mode de fixation est plus fort (échange d'électrons) et spécifique, c'est à dire qu'elle n'est possible qu'entre éléments ayant une configuration électronique adaptée (Sigg *et al.*, 2000). Ce modèle, appelé modèle de **complexation de surface**, permet donc de prendre en compte l'effet du pH sur l'équilibre d'adsorption/désorption et sur la charge de surface.

Dans le modèle de complexation de surface, la surface du solide est assimilée à un ligand. L'équilibre d'adsorption/désorption d'un cation métallique M^{z+} peut être décrit par l'équation chimique suivante (Équation 5) :



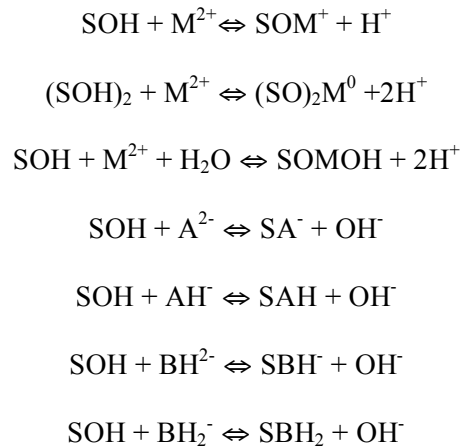
Équation 5 : Équilibre d'adsorption/désorption d'un cation métallique M^{z+} sur une surface solide $(\text{S-OH})_n$.

De la même manière, l'adsorption d'anions inorganiques A^{z-} peut être expliquée par une compétition des ions hydroxydes avec les sites de surfaces (Équation 6) :



Équation 6 : Équilibre d'adsorption/désorption d'un anion A^{z-} sur une surface solide $(\text{S-OH})_n$.

Par exemple (Équation 7) :



Équation 7 : Exemples d'équilibre d'adsorption/désorption sur une surface solide avec $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ; $\text{A}^{2-} = \text{SeO}_4^{2-}$, SeO_3^{2-} , CrO_4^{2-} ; $\text{B}^{3-} = \text{AsO}_3^{3-}$, AsO_4^{3-} , PO_4^{3-} (Bourg, 1989).

L'occupation des sites de surface est à l'origine d'un phénomène de compétition entre les cations métalliques et les protons de la solution ou les anions inorganiques et les ions hydroxydes. Le **pH** influe donc fortement sur l'équilibre d'adsorption/désorption.

Outre le pH, les **conditions d'oxydo-réduction** du milieu jouent aussi un rôle sur l'équilibre d'adsorption/désorption. Des conditions oxydantes vont favoriser la formation d'oxyhydroxydes de Fe et Mn. Ces matériaux sont susceptibles d'adsorber les ETM dissous. Si le milieu est réducteur (< 400 mV; Leyval et Toutain, 1994), cette matrice solide peut être attaquée (solubilisation). Les oxyhydroxydes de Fe et de Mn sont alors dissous et les métaux qui y étaient adsorbés sont, par conséquent, solubilisés. En ce qui concerne l'adsorption sur les composés organiques, la fixation des ETM est remise en cause en permanence lorsque la MO subit une dégradation naturelle.

L'adsorption étant un phénomène réversible, les polluants fixés peuvent être remobilisés. Mais, la cinétique, plus lente, de la désorption par rapport à l'adsorption, entraîne une irréversibilité apparente de l'adsorption, ce qui se traduit par le phénomène d'hystérésis. La réversibilité étant fonction de la liaison créée, ce phénomène s'explique par le fait que, plus le temps de contact est long, plus la rétention entre le sorbat et le sorbant est intense (complexation de surface) et la désorption est donc plus difficile (Lions, 2004). Cette réversibilité est à l'origine du pouvoir tampon du sol quant à la rétention et au relargage des polluants inorganiques. La position de l'équilibre d'adsorption/désorption est donc d'une importance capitale dans les problèmes environnementaux.

• Equilibre de précipitation/dissolution

Dans les systèmes aquatiques naturels, les concentrations en ETM sont assez faibles en général. C'est alors l'équilibre d'adsorption/désorption qui contrôle leur solubilité. Tant que la concentration dissoute en polluants inorganiques est inférieure au produit de solubilité K_s , les processus

d'adsorption/désorption prédominant. Au-delà, interviennent les processus de précipitation/dissolution (Figure 5).

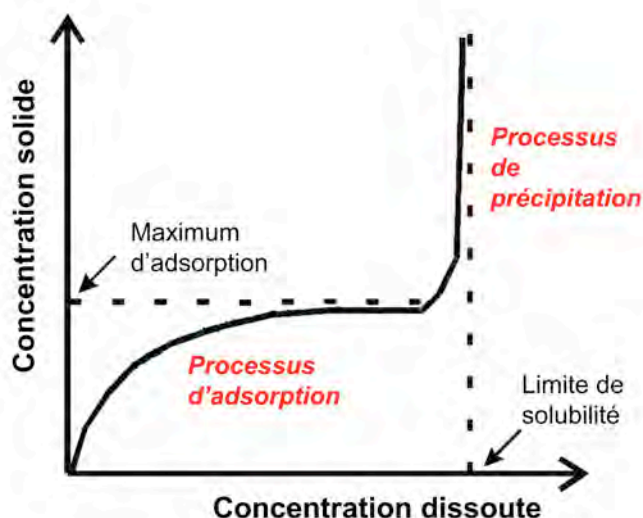
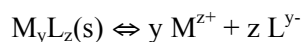


Figure 5 : Différents mécanismes (adsorption ou précipitation) impliqués dans la rétention d'un ETM en fonction de sa limite de solubilité.

L'équilibre de précipitation/dissolution entre un cation métallique (M^{z+}) et une espèce dissoute (L^{y-}) peut être décrit par l'Équation 8:



Équation 8 : Équilibre de précipitation/dissolution entre un cation métallique M^{z+} et une espèce dissoute L^{y-} .

La constante d'équilibre correspondante, appelée produit de solubilité (K_s) est définie par l'Équation 9:

$$K_s = (M^{z+})^y \cdot (L^{y-})^z$$

Équation 9 : Constante d'équilibre de la réaction de précipitation/dissolution (produit de solubilité K_s).

Certains ETM précipitent sous forme d'oxydes, d'hydroxydes et carbonates dans les sols en fonction du **pH**. Cependant, les produits de solubilité des ETM ont des valeurs relativement élevées et le processus n'intervient que dans le cas de fortes pollutions, dans les milieux alcalins ou dans les couches profondes (fortement réductrices) du sol.

Lorsque la concentration en espèces complexées à la surface d'un minéral devient suffisamment importante, un phénomène de **précipitation de surface** intervient (Dzombak et Morel, 1990). Sastre *et al.* (2007), étudiant l'adsorption de Cd, Pb, Zn et Cu, suggèrent, qu'à mesure que la concentration augmente, interviennent les processus de rétention dans l'ordre suivant : la complexation de surface,

suivi par l'échange d'ions et la précipitation de surface. La surface favorise, d'un point de vue cinétique, la formation de précipités, en fournissant un support solide. Dans certains cas, la précipitation de surface est spécifique et fait intervenir la surface d'une phase minérale hôte ayant un réseau cristallin compatible avec l'élément (épitaxie). La précipitation de surface est un phénomène qui est certainement de première importance pour le devenir des polluants inorganiques dans le sous-sol et les eaux souterraines (Blanc *et al.*, 2004).

La rétention des ETM peut aussi avoir lieu lors de phénomènes de **coprécipitation** qui consistent en la formation d'une phase solide comprenant deux espèces métalliques distinctes, l'une majeure et l'autre mineure.

Les équilibres de précipitation/dissolution peuvent être influencés par les **conditions d'oxydo-réductions**. Un exemple caractéristique concerne les sulfures présents dans les couches profondes d'un sol fortement réducteur. Certains ETM peuvent former des précipités stables avec les sulfures. Lorsque le milieu subit une oxydation, sous l'influence des conditions climatiques ou d'exploitation minière par exemple, les sulfures sont oxydés, en sulfates notamment. Cette oxydation s'accompagne d'une dissolution du précipité et d'une libération des ETM associés (Etchebers, 2004). La dissolution des sulfures concerne les ETM mais aussi le Fe et le Mn. Les conditions oxydantes favorisent la formation d'oxyhydroxydes à partir du Fe et du Mn dissous. Le Fe et le Mn ne restent donc pas en solution mais précipitent pour donner de nouvelles phases solides. Ainsi, les ETM sont successivement, mobilisés par dissolution d'un précipité puis refixés par adsorption sur un solide néoformé (Altmann et Bourg, 1997 ; Bourg, 1988-b). **Les équilibres de précipitation/dissolution et d'adsorption/désorption sont ainsi couplés.**

• **Equilibre de formation/dissociation de complexes en solution**

De nombreuses espèces dissoutes, présentes dans la solution de sol, sont capables de former des liaisons complexantes en solution avec les ETM. Les principales sont :

- les ions hydroxydes
- les ions carbonates
- les halogénures (chlorures, fluorures, etc...)
- les ions sulfates
- les acides aminés, les polypeptides...
- les acides organiques (en particulier humiques et fulviques)
- les cyanures (origine anthropique)

Composés de poids moléculaires élevés, les acides humiques et fulviques composent la principale fraction du carbone organique dissout (COD). Ces composés sont impliqués dans le transport d'un grand nombre d'éléments chimiques sous forme de complexes en solution (van der Lee, 1997). A

l'inverse, ces composés peuvent immobiliser ces éléments soit par précipitation du complexe organique (agrégation) soit parce qu'elles sont associées à une phase minérale immobile. Les conditions acido-basiques interviennent directement sur la MO et le COD. Les composés de type humique sont solubles à pH basique, alors que les composés de type fulviques sont solubles à pH acide.

L'équilibre de formation/dissociation d'un complexe entre un cation métallique (M^{z+}) et un ligand (L^{y-}) peut être décrit par l'Équation 10 :



Équation 10 : Equilibre de formation/dissociation d'un complexe entre un cation métallique M^{z+} et un ligand L^{y-} .

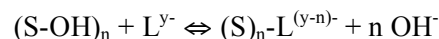
Il est représenté par une constante (K_d) de dissociation du complexe (Équation 11) :

$$K = (M^{z+}) \cdot (L^{y-}) / (ML^{(z-y)+})$$

Équation 11 : Constante d'équilibre du complexe $ML^{(z-y)+}$.

La présence de ligands dans la solution de sol peut avoir divers effets sur l'équilibre d'adsorption/désorption:

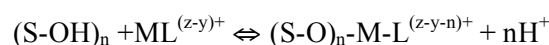
- Il y a compétition entre les ligands de la solution et les sites de surface pour la formation de complexes avec les cations métalliques. Ainsi, la présence de ligands entraîne un déplacement de l'équilibre d'adsorption/désorption, en faveur des formes solubles (complexées) du métal. Ce phénomène a été observé par de nombreux auteurs (cités par Etchebers, 2004).
- Les ligands anioniques sont susceptibles d'être adsorbés sur les sites de surface selon la réaction (Bourg, 1988-a) (Équation 12):



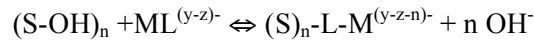
Équation 12 : Equilibre d'adsorption/désorption d'un ligand anionique L^{y-} sur une surface solide $(S-OH)_n$.

Ce phénomène induit une modification de la charge de surface. L'adsorption des cations métalliques peut alors être favorisée par des interactions électrostatiques (sphère externe).

- L'adsorption des cations métalliques est aussi favorisée par un processus de formation de complexes ternaires de surface. Le cation est alors lié à la fois à la surface et au ligand. La liaison peut se faire de deux façons (Bourg, 1988-a ; Bourg, 1988-b) :



Équation 13 : Equilibre d'adsorption/désorption du complexe cationique $ML^{(z-y)+}$ sur une surface solide $(S-OH)_n$ (Complexe ternaire de surface).



Équation 14 : Équilibre d'adsorption/désorption du complexe anionique $ML^{(y-z)-}$ sur une surface solide $(S-OH)_n$ (Complexe ternaire de surface).

Dans le premier cas (Équation 13), le complexe est chargé positivement. On se rapproche alors du phénomène d'adsorption/désorption décrit précédemment pour les cations métalliques libres M^{z+} . L'adsorption du complexe est dite « cation like » (Bourg et Schindler, 1978).

Dans le deuxième cas (Équation 14), le complexe est chargé négativement. Son adsorption est donc favorisée par une diminution de pH. L'équilibre d'adsorption/désorption a un comportement « ligand like » (Puginier, 1995 ; Puginier *et al.*, 1998).

1.1.2. Processus biologiques de mobilité des ETM dans les sols : influence des bactéries du sol et transfert aux plantes

Influence des bactéries du sol

Les paramètres physico-chimiques de la mobilité des ETM sont relativement bien connus. En revanche, cette mobilité est souvent modifiée par des paramètres biologiques. En effet, bien que les ETM ne peuvent pas être biodégradés, leur spéciation et donc leur mobilité peuvent être radicalement modifiées par l'action des organismes vivants et notamment par les bactéries. L'influence des bactéries sur le devenir des polluants dans le sol peut être directe ou indirecte et résulte des métabolismes bactériens et de leurs propriétés de biosorption et de bioaccumulation. L'activité microbienne du sol est fortement contrôlée par les caractéristiques du sol et inversement, cette même activité modifie ces caractéristiques.

• Processus métaboliques

En relation avec le monde vivant, la plupart des ETM sont souvent considérés comme nécessaires à faible concentration et inhibiteurs à forte concentration. Cependant, leur rôle en tant que principal substrat nécessaire à la croissance des bactéries est de plus en plus pris en considération. Les cellules vivantes se procurent énergie et matière dans leur environnement pour leur métabolisme et leur multiplication (Figure 6). Certaines bactéries peuvent donc utiliser les réactions d'oxydo-réduction des ETM dans leur métabolisme énergétique.

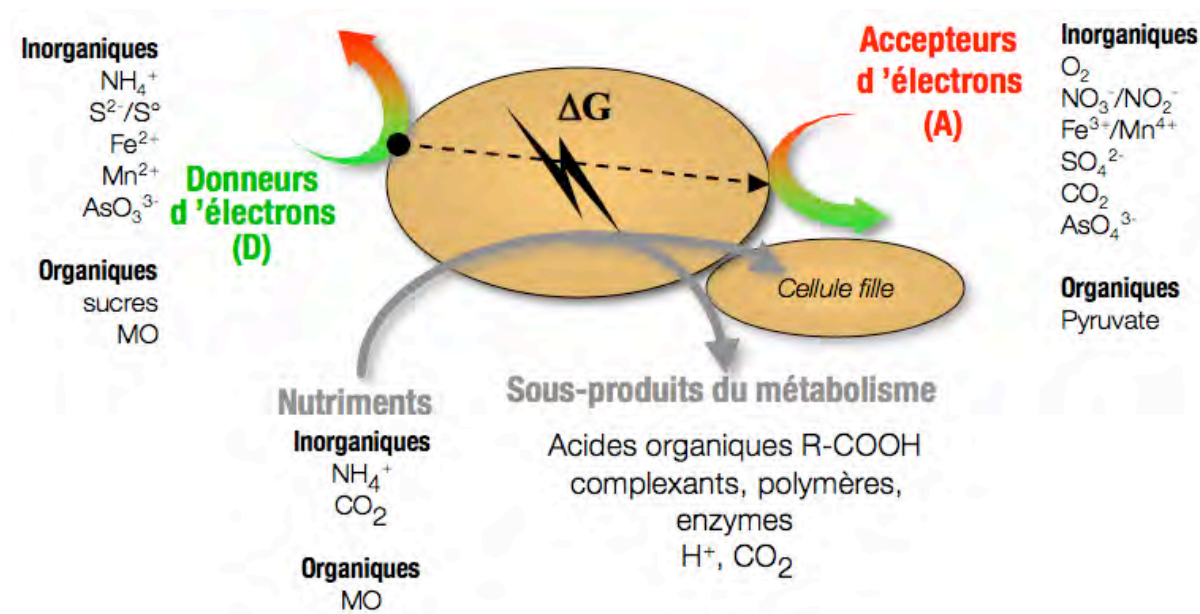
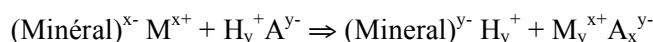


Figure 6 : Métabolisme d'une bactérie (modifié d'après Deneux-Mustin et al., 2003).

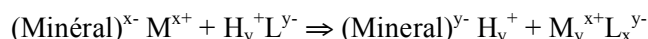
Les ETM peuvent être utilisés en tant que donneurs d'électrons et sont alors oxydés. Sous d'autres formes ou dans d'autres conditions, les ETM peuvent jouer le rôle d'accepteur terminal d'électrons. Il s'agit alors d'une « respiration » ou réduction dissimilatrice. Les bactéries anaérobies sont capables de respirer une grande variété d'accepteurs d'électrons, incluant certains ETM, induisant ainsi la baisse ou l'augmentation de la mobilité des polluants en modifiant leur état d'oxydo-réduction. Les réactions microbiennes de détoxification des ETM ont généralement moins d'impact environnemental que les réactions liées à la croissance des bactéries. Les bactéries ne tirent pas d'énergie de ces processus de détoxification mais l'utilisent afin de s'adapter à un environnement hautement concentré en ETM.

Production de composés acides ou complexants

Les bactéries sont impliquées indirectement dans des phénomènes de solubilisation des ETM en altérant leur phase porteuse par production de composés acides (acidolyse, Équation 15) ou complexants (complexolyse, Équation 16) (Deneux-Mustin et al., 2003).



Équation 15 : Réaction d'acidolyse avec $\text{A}^{y-} = \text{NO}_3^-, \text{RCOO}^-, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ et $\text{M}^{x+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Mg}^{2+}$.



Équation 16 : Réaction de complexolyse avec $\text{L}^{y-} = \text{acide oxalique, citrique, tartrique, etc...}$

Ces acides ou complexants peuvent être produits par les bactéries en aérobiose (acides carboxyliques, phénoliques, nitrique, sulfurique...) mais aussi en conditions anaérobies au cours de fermentation (acides acétique, butyrique, lactique,...). Ces composés peuvent entraîner la dissolution de silicates, phosphates, oxydes, sulfures ou carbonates (Berthelin, 1988 ; Berthelin et al., 1994 ; Berthelin et al.,

1995). De plus, par la production de CO₂, les processus de respiration acidifient l'environnement alentour et altèrent les phases porteuses.

Les sidérophores sont d'autres composés organiques de faible poids moléculaire capables de complexer les éléments en solution. Ils sont produits par les bactéries et champignons et leur permettent d'incorporer, par transport actif, le Fe dans les cellules.

A l'inverse, un grand nombre de bactéries chimio-organotrophes, utilisant les ligands organiques comme source de carbone et d'énergie, sont capables de dégrader des complexes organométalliques en solution, en milieu acide ou neutre et en conditions aérobies plutôt qu'anaérobies (Berthelin et Cheikzadeh-Mossadegh, 1977). La biodégradation du ligand libère les ETM complexés qui peuvent alors précipiter ou être immobilisés par une phase porteuse.

Réduction/Oxydation bactérienne du Fe et Mn conduisant à la dissolution/formation des oxyhydroxydes

Parmi les bactéries chimio-organotrophes particulièrement actives dans la transformation de leur environnement minéral, figurent certaines bactéries anaérobies (strictes ou facultatives). Elles sont capables, en l'absence d'oxygène, de solubiliser Fe(III) ou Mn(IV) des oxyhydroxydes, par un processus de réduction directe (enzymatique) (Ehrlich, 1996). Le phénomène mis en jeu peut être défini comme une réduction dissimilatrice où des ions métalliques, sous leur forme oxydée, jouent le rôle d'accepteur terminal d'électrons. C'est le processus principal dans le cas de la respiration anaérobie en milieux plus ou moins hydromorphes. Ces processus de dissolution d'oxyhydroxydes entraînent la dissolution des ETM associés à ces minéraux.

Inversement, en oxydant le Fe(II) et le manganèse Mn(II) en conditions aérobies ou microaérophiles, certaines bactéries, du genre *Thiobacillus* en milieu acide et *Gallionella* et *Leptothrix* en milieu neutre ou légèrement acide, peuvent précipiter de manière indirecte ces éléments par formation d'oxyhydroxydes qui vont pouvoir fixer les ETM en solution (Houot et Berthelin, 1992 ; Ehrlich, 1996).

Oxydation/Formation de sulfures métalliques

Certaines bactéries chimiolithotrophes (*Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Galionella*,...) sont capables d'oxyder les sulfures métalliques (comme la pyrite FeS₂). Les ETM associés à ces sulfures sont ainsi relargués en solution. Mais ce processus d'oxydation peut conduire à la formation de phases minérales porteuses où les ETM peuvent ensuite être retenus à nouveau par des phases porteuses néoformées (cf. Equilibre de précipitation/dissolution). Cependant, lorsque S(-II) est oxydé de manière concomitante, ces bactéries produisent une quantité importante d'acide (H₂SO₄) favorable à la solubilisation des ETM (Mustin *et al.*, 1992 ; Monroy *et al.*, 1995 ; Ehrlich, 1996). Ces bactéries sont d'ailleurs utilisées

pour extraire les métaux des minéraux sulfurés mais sont également responsables de nombreux phénomènes d'acidification des eaux et de pollution inorganique (problématique des Drainages Acides Miniers).

A l'inverse, en conditions anaérobies strictes, les bactéries sulfato-réductrices sont responsables ou co-responsables de la précipitation de nombreux éléments sous forme de sulfures insolubles (Jacq et Dommergues, 1970 ; Dommergues et Mangenot, 1970 ; Brock et Madigan, 1991 ; Ehrlich, 1996).

Méthylation

La biométhylation est une réaction assurée par certaines bactéries qui fixent un (ou plusieurs) groupement(s) méthyl sur certains ETM (As, Hg) ce qui peut induire la volatilisation des ETM méthylés. Les acteurs de cette biométhylation sont principalement les bactéries méthanogènes ou sulfatoréductrices. La méthylation se produit en effet généralement en conditions anaérobies. Les facteurs influençant la biométhylation des éléments sont ceux qui influencent l'activité microbienne, comme la réserve en substrats carbonés, la température, l'humidité, le pH et la teneur en oxygène du milieu. Des conditions acides sont favorables à la méthylation de composés inorganiques (Gilmour et Henry, 1991 ; Branfireun *et al.*, 1999 ; Ullrich *et al.*, 2001 ; Galloway et Branfireun, 2004). A moins de se redéposer sur les feuilles des plantes et d'être absorbées par celles-ci, les espèces volatiles ainsi formées sont transférées vers l'atmosphère et éliminées des sols (Ehrlich, 1996).

• Biosorption-Bioaccumulation

La biosorption des ETM sur les parois des bactéries, suivie de la mort cellulaire, peut être à l'origine de fractions organiques colloïdales (Figure 7). Les mécanismes de sorption liant les ETM aux cellules vivantes sont les mêmes que sur des composés inorganiques, comme l'adsorption (échange d'ions et complexation de surface) et la précipitation de surface. La biosorption peut être accrue lorsque les bactéries s'organisent en biofilms (agrégats bactériens de quelques μm à quelques cm), de par leur modification de propriétés de surface, la libération de substances polymériques extracellulaires (exopolysaccharides) et la modification des propriétés physico-chimiques au sein du biofilm et dans son environnement proche.

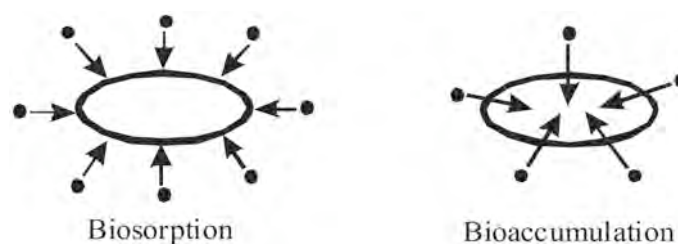


Figure 7 : Schéma de biosorption et de bioaccumulation (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

La bioaccumulation (Figure 7) est attribuée aux cellules vivantes parce qu'elle met en jeu non seulement des phénomènes passifs d'adsorption mais aussi des processus actifs d'absorption. Elle peut correspondre à un besoin nutritionnel et, en général, l'ETM pénètre dans la cellule par les mêmes voies de transport membranaires que les éléments ou les oligoéléments essentiels. Parfois, l'accumulation conduit à la précipitation de l'ETM à l'intérieur de la cellule grâce à des mécanismes de résistance (Diels *et al.*, 1995). Les bactéries sulfato-réductrices peuvent précipiter les métaux par production de sulfures (Barnes *et al.*, 1991).

Transfert des ETM aux plantes

• Mécanismes

Le transfert racinaire des ETM est lié à leur biodisponibilité (on parle de phytodisponibilité) dans les sols qui dépend des formes chimiques sous lesquelles ils sont présents dans le sol et de l'aptitude de l'organisme à les absorber (Figure 8). La plante absorbe l'eau et les éléments nécessaires à sa croissance au niveau des racines. Elle prélève en particulier la fraction hydrosoluble du sol (solution de sol). L'absorption minérale est essentiellement assurée par les poils absorbants. Les éléments entrent dans la plante par des systèmes de transport passif (majeur à fortes concentrations) ou actif (spécifique, majeur à faibles concentrations).

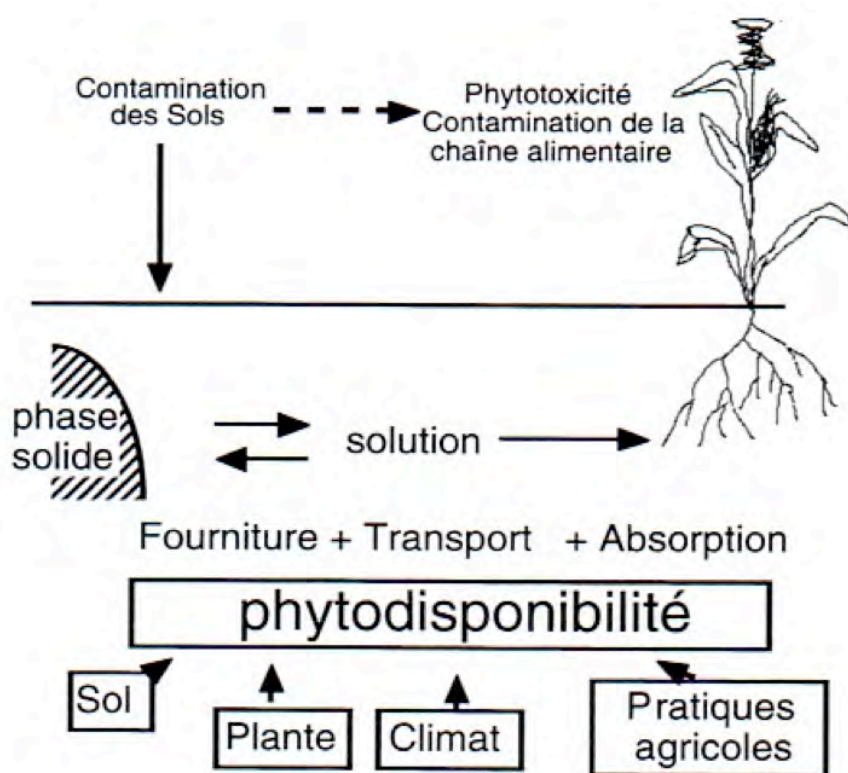


Figure 8 : Phytodisponibilité des ETM dans les sols (d'après Morel, 1996).

Parmi les éléments les plus importants à considérer en terme de contamination de la chaîne alimentaire figurent As, Cd, Hg et Pb (Chojnacka *et al.*, 2005). Cependant, comparé à As, Hg, Pb et Zn, Cd est unique par le fait qu'il atteint des concentrations préoccupantes (pour l'Homme et les animaux) dans les cultures, avant d'atteindre le seuil de phytotoxicité (McLaughlin *et al.*, 2000). Le Tableau 1 présente les concentrations en ETM généralement rencontrées ou toxiques pour différentes espèces de plantes.

Tableau 1 : Concentrations en ETM (en mg.kg^{-1} de poids sec) dans les organes supérieurs de plantes matures pour différentes espèces (d'après Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Sont présentés les niveaux de concentrations nécessaires (déficience), généralement rencontrées dans les plantes (Normal), élevées ou toxiques pour la plante (Toxique ou excessif) et tolérables dans les cultures. n.d. : non déterminé. ^a en poids frais.

Elément	Déficience	Normal	Toxique ou excessif	Tolérable dans les cultures
As	non	1 - 1,7	5 - 20	0,2 ^a
Cd	non	0,05 - 0,2	5 - 30	0,05 - 0,5
Hg	non	n.d.	1 - 3	0,2 ^a
Pb	non	5 - 10	30 - 300	0,5 - 10
Zn	< 10 - 20	27 - 150	100 - 400	50 - 100

Les plantes peuvent répondre de manière différente à l'augmentation de la concentration des ETM dans le sol. Selon Baker et Brooks (1989), cités par Bovet *et al.* (2006), les plantes peuvent être classées en trois principales catégories :

- les plantes **accumulatrices**, séquestrant de hauts niveaux d'ETM dans les feuilles, comme les métalphytes, et qui sont souvent des plantes tolérantes,
- les plantes **exclusives**, empêchant le prélèvement des ETM au niveau des racines et qui peuvent être tolérantes ou non, et enfin,
- les plantes **indicatrices**, qui accumulent les ETM proportionnellement aux concentrations totales du sol et qui présentent souvent un manque de tolérance quand elles sont exposées à des concentrations toxiques pendant de longues périodes.

A l'inverse, les plantes poussant dans des conditions où Fe ou Zn sont déficients peuvent activement augmenter la disponibilité de ces éléments en relarguant des protons ou composés organiques spécifiques dans la rhizosphère¹¹ (Gerke, 1992 ; Mench et Fargues, 1994 ; Marschner et Römheld, 1994 ; Jones et Kochian, 1996). Ces composés organiques, pouvant être excrétés en quantités considérables par les racines, sont soit des exsudats solubles dans l'eau (sucres, acides organiques et acides aminés) soit des composés insolubles dans l'eau tel que des parois cellulaires ou le mucilage (Cheng *et al.*, 1994). Beaucoup de ces composés sont facilement dégradés par les bactéries du sol mais

¹¹ région du sol directement formée et influencée par les racines et les microorganismes associés

leur relarguage continu maintient les concentrations en MO à un niveau plus élevé que dans le reste du sol.

Mais il n'est pas nécessaire que la plante subisse une quelconque carence pour modifier les conditions de pH au niveau de la rhizosphère. Le pH de la rhizosphère peut être très différent de celui du sol du fait d'un prélèvement inégal de cations et anions par les racines ; le facteur dominant étant le prélèvement de N (Lombi *et al.*, 2000). Si N est absorbé sous la forme NH_4^+ , la plante relargue H^+ pour maintenir une neutralité électrique et le pH diminue donc. A l'inverse, si la plante absorbe NO_3^- , HCO_3^- est relargué par les racines et cause une hausse de pH. Cette différence importante qui peut exister entre le pH de la rhizosphère et celui du sol peut entraîner des modifications des processus de mobilisation/fixation des ETM.

Les transferts des ETM vers les parties aériennes de la plante montrent de grandes différences spécifiques aux plantes et aux éléments (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Les ETM présents dans l'atmosphère (particules) peuvent être déposés à la surface des plantes et pénétrer par les feuilles. Les ETM peuvent ensuite, soit rester dans les feuilles, soit être transportés des feuilles aux racines via le phloème¹² (Riesen et Feller, 2005). Les parties aériennes des plantes, par sénescence, tombent généralement à la surface du sol. Du fait de la décomposition de la MO, les parties aériennes de ces plantes peuvent relarguer les ETM bioaccumulés, qui peuvent ensuite être accumulés à la surface du sol (Page *et al.*, 2006).

• Phytoremédiation

Les plantes ont été employées ces dernières années comme un moyen de stabiliser les sols ou pour extraire les ETM des sols contaminés (Arienzo *et al.*, 2004). L'activité de revégétalisation a pour but de stabiliser le site, d'établir une couverture végétale qui empêchera la dispersion de particules contaminées par l'érosion de l'eau ou du vent, et de réduire la mobilité des ETM par des processus de précipitation et d'adsorption induit par la rhizosphère (Vangronsveld *et al.*, 1991). L'objectif à long terme est la création d'un écosystème durable esthétiquement plaisant. La stabilisation végétale améliore également les caractéristiques chimiques et biologiques des sols contaminés en augmentant la quantité de MO, de nutriment, la CEC et l'activité biologique. Ces améliorations bio-physico-chimiques restaurent la surface affectée à une condition stable et acceptable pour un deuxième usage du sol (Norland et Veith, 1995).

¹² Tissu conducteur de la sève élaborée

• **Modélisation du transfert des ETM aux plantes**

Les facteurs de transfert sol-plante (FT), représentant le ratio entre la concentration d'un ETM dans la plante et celle dans le sol, sont utilisés afin d'évaluer dans quelle mesure les ETM sont prélevés par la plante. Théoriquement, FT ne peut être utilisé que s'il existe une relation linéaire entre la concentration de l'élément dans le sol et celle dans la plante. Mais, à l'instar du coefficient de distribution K_d (cf. 1.3.2), FT intègre l'**ensemble** des mécanismes qui modifient la phytodisponibilité d'un élément du sol (Deneux-Mustin *et al.*, 2003). D'après Overesh *et al.* (2007), les facteurs de transfert sol-plante suivent l'ordre : $FT(Zn) > FT(Cd) > FT(As) > FT(Hg) > FT(Pb)$. Selon certains auteurs étudiant la phytoextraction des ETM sur des sites miniers, cet ordre peut être légèrement différent : $Zn > Pb > Cd > As > Hg$ (Dinelli et Lombini, 1996 ; Chojnacka *et al.*, 2005).

Concernant les sols agricoles, il serait avantageux de prédire, avant de planter, si la concentration d'un polluant dans la plante est inférieure, ou non, au seuil de toxicité pour l'Homme ou les animaux. Il y a donc besoin de développer un modèle simple capable d'estimer le niveau de polluant dans les plantes (Chojnacka *et al.*, 2005) . Un problème significatif est le choix de variables ayant l'impact le plus large sur l'expression de la concentration du polluant dans les plantes. Pendant de nombreuses années, la concentration totale d'un ETM dans le sol a été l'unique variable prise en compte. Mais il a été difficile de trouver une réelle relation entre concentration dans le sol et concentration dans la plante car toutes les formes des ETM dans le sol ne sont pas disponibles à la plante. Bien qu'une multitude de tentatives aient été entreprises, il existe toujours un besoin d'élaborer une procédure standard, basée sur la connaissance de la composition du sol, qui permettrait de prédire si la concentration des polluants dans les plantes poussant sur un sol est acceptable ou non.

1.1.3. Facteurs de régulation de la mobilité des ETM

L'ensemble des processus de mobilité des ETM décrit précédemment (Figure 9) est contrôlé par des facteurs bio-physico-chimiques tels que le pH, Eh et la température. Bien que l'effet de pH et Eh ait été abordé précédemment, une forme résumée est proposée ici.

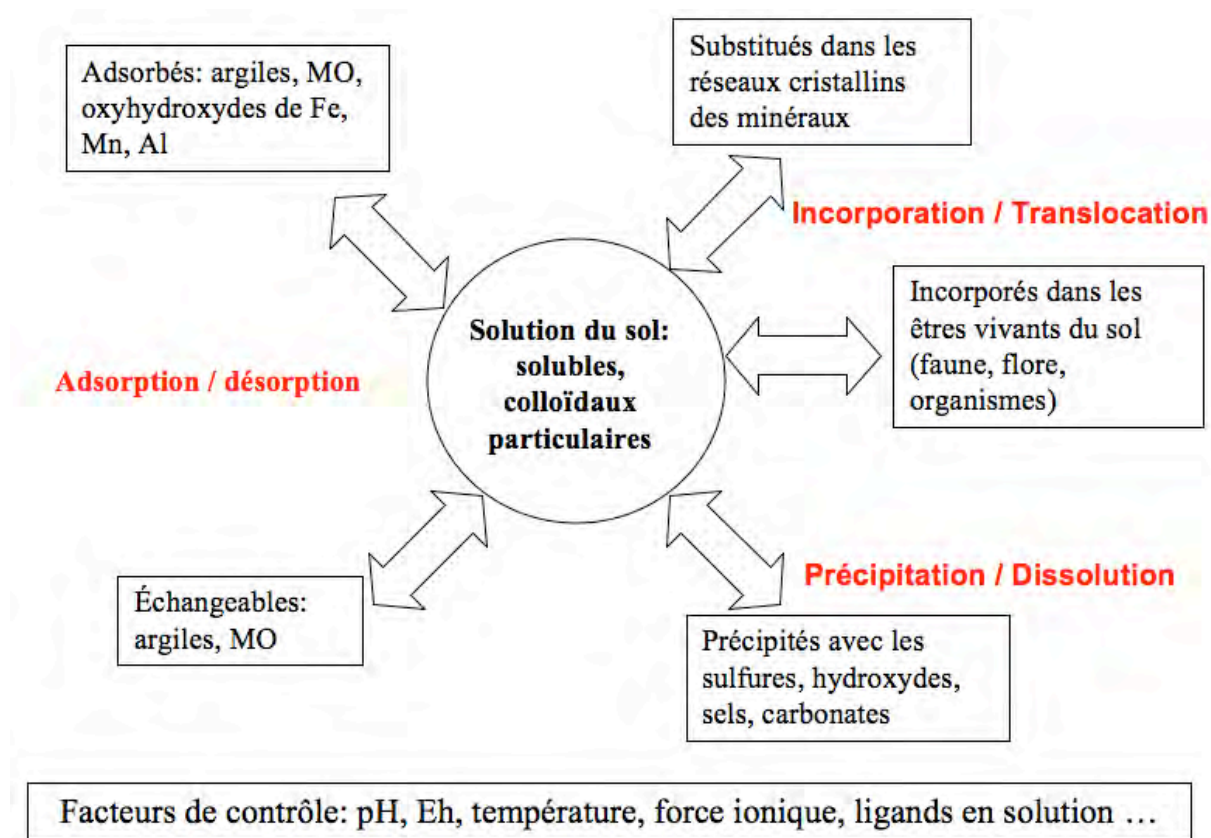


Figure 9 : Equilibres solide/solution contrôlant la teneur en ETM de la solution du sol. Ces équilibres résultent de l'action des processus d'adsorption/désorption, de précipitation/dissolution et d'incorporation/translocation soumis à des facteurs de contrôle tels que la température, le pH et/ou le potentiel redox (Eh) (Juste et al., 1995).

Le pH

La variation de pH (naturelle ou anthropique) semble être le facteur dont l'action sur la mobilité des ETM est la plus déterminante. Le pH est susceptible d'avoir un effet non seulement sur le soluté (effet direct) mais aussi sur l'adsorbant et sur le milieu liquide :

- **Effet direct** : l'acidité de la solution de sol augmente généralement la solubilité des ETM précipités en modifiant l'équilibre précipitation/dissolution. Lorsque les ETM se présentent sous forme cationique (Cd, Pb, Zn, Hg), l'augmentation du pH favorise la déprotonation des sites d'adsorption et augmente donc la fixation des cations (phénomène de compétition entre protons et ETM cationiques). Au contraire, lorsque les ETM se présentent sous forme anionique (As), la solubilité augmente avec le pH.
- **Effet indirect** : les carbonates tels que la calcite (CaCO_3) se dissolvent partiellement lorsque le pH diminue, entraînant ainsi la libération des ETM qui lui sont associés. Le pH influence fortement la charge de surface des particules du sol. En effet, les groupes fonctionnels des particules du sol (-OH, -COOH, -NH₂) acceptent ou libèrent des protons selon les conditions

de pH. A faible pH, l'association avec les protons confère une charge positive à la surface tandis qu'en conditions moins acides, la dissociation des protons confère une charge négative.

Le potentiel d'oxydo-réduction Eh

Le degré d'aération du sol est déterminé par les pratiques culturales (irrigation, tassement par passage répété d'engin, apport de MO biodégradable et donc consommatrice d'oxygène) et par les événements climatiques (précipitations massives entraînant des conditions hydromorphes). L'ensemble de ces facteurs favorise l'anoxie, c'est-à-dire la baisse du potentiel d'oxydo-réduction. Dans les sols, les principaux éléments concernés par les réactions d'oxydo-réduction sont C, N, O, S, Mn et Fe (Berthelin et Bourrelier, 1998). Les conditions d'oxydo-réduction peuvent influencer la mobilité des ETM dans les sols par 2 voies différentes :

- le changement du degré d'oxydation de l'élément peut influencer directement sa solubilité et sa mobilité, comme par exemple la réduction de As(V) en As(III) plus mobile ou la réduction de Hg(II) en Hg(0) volatil.
- le changement du degré d'oxydation induit des phénomènes de précipitation/dissolution : (i) la formation ou la dissolution de phase porteuse des ETM. La solubilisation des oxyhydroxydes de Fe et Mn, en conditions réductrices et à pH acide, est considérée comme la voie essentielle de libération des éléments associés à ces phases porteuses (Berthelin et Bourrelier, 1998). (ii) la dissolution des sulfures qui libèrent les éléments associés, quand le milieu réducteur devient oxydant, ou la précipitation des sulfates en sulfures, qui vont fixer les éléments quand le milieu oxydant devient réducteur.

Les travaux de Förstner (1985) résument le degré de mobilité relative des ETM en fonction de pH et Eh.

Tableau 2 : Effets de pH et Eh sur la mobilité des ETM dans les sols (d'après Förstner, 1985).

Mobilité relative	pH		Eh	
	Neutre-alkalin	Acide	Oxydant	Réducteur
Haute	As	Zn, Cd, Hg, (Mn)		
Moyenne	Mn	Al, Pb	Hg, Zn, Cd	Mn
Basse	Pb, Fe, Zn, Cd	Fe(III)	Pb	Fe, Zn
Très basse	Al, Hg	As	Al, Fe, Mn	Al, Hg, Cd, Pb

La température

La température va principalement influencer la solubilité de O₂ (effet sur Eh) et CO₂ (effet sur pH) et la dissolution des carbonates solides (Stumm et Morgan, 1981). D'une manière générale, la température influe sur la solubilité des gaz dans l'eau (loi de Henry) et une basse température favorise

la solubilisation tandis qu'une haute température favorise la volatilisation des gaz dissous. La température va donc indirectement influencer pH et Eh.

La sorption est généralement fonction de la température. En effet, la sorption physique est généralement exothermique, c'est-à-dire que les constantes d'équilibres diminuent avec l'augmentation de la température et que la sorption est donc favorisée par de basses températures (Smith, 1981; Lovley, 2000).

L'augmentation de la température va également accélérer les cinétiques et notamment les cinétiques biologiques. En effet, la température influe directement sur la croissance et les activités bactériennes, et une augmentation aura pour conséquence potentielle d'accentuer les phénomènes consécutifs à cette activité (processus d'oxydo-réduction, production de composés acides et complexants, solubilisation des oxyhydroxydes de Fe(III)).

1.2. MOBILITE DE ARSENIC, CADMIUM, ZINC, PLOMB ET MERCURE DANS LES SOLS

1.2.1. Arsenic

Généralités

L'As est un métalloïde, analogue chimique de P, présent naturellement dans la croûte terrestre à raison de 2 à 5 mg.kg⁻¹. Les émissions volcaniques participent à hauteur de 90 % des rejets d'As dans l'atmosphère. Environ 60% des émissions anthropiques de As proviennent des fonderies de Cu et de la combustion du charbon (Matschullat, 2000). As entre dans la composition de nombreux produits destinés au traitement du bois¹³ ou à l'élaboration de produits phytosanitaires¹⁴, comme des fongicides, insecticides, herbicides et défoliants. Ainsi, la source anthropique majeure de As dans les sols sont les pesticides, les engrais et les dessiccatifs (Smith *et al.*, 1998). Dans les sols, sa concentration est comprise entre 0,1 et 40 mg.kg⁻¹, mais peut dépasser 40 000 mg.kg⁻¹ au voisinage de fonderies et de hauts-fourneaux (Dictor *et al.*, 2004). L'exploitation minière de terrains métallifères amène également en surface des masses de déchets riches en sulfures. Ces derniers s'oxydent au contact des eaux de pluie, riches en oxygène, pour former des eaux acides transportant en solution des sulfates, du Fe et des ETM, notamment As (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2000).

¹³ L'utilisation de l'As en tant que produit de traitement du bois est réglementée par la directive européenne 2003/2/CE transposée en droit français par le décret 2004-1227. D'une façon générale, les bois traités à l'As sont interdits de mise sur le marché.

¹⁴ Selon Fengxiang *et al.* (2003), les composés arséniés ont été utilisés dans le domaine agricole (environ 90 %) pendant plus d'un siècle jusqu'aux années 1940.

L'As, connu pour ses propriétés toxiques et cancérigènes, est aussi un élément essentiel à très faible dose (oligo-élément ; Jacotot et Le Parco, 1999). En milieux aqueux, les formes inorganiques sont particulièrement dangereuses mais il existe aussi des espèces méthylées trivalentes comme l'acide monométhylarsine $(\text{CH}_3)\text{As}^{\text{III}}(\text{OH})_2$ (MMA) ou l'acide diméthylarsine $(\text{CH}_3)_2\text{As}^{\text{III}}\text{O}(\text{OH})$ (DMA) encore plus toxiques car capables de briser l'ADN (Styblo *et al.*, 2000 ; Dopp *et al.*, 2004). La propension des composés de As à causer des dommages à l'ADN en milieux aqueux suit l'ordre décroissant suivant : $\text{DMA}(\text{III}) > \text{MMA}(\text{III}) > \text{arsénite As}(\text{III}) > \text{arséniate As}(\text{V}) > \text{MMA}(\text{V}) > \text{DMA}(\text{V}) > \text{Oxyde triméthylarsenic TMAO}(\text{V})$ (Dopp *et al.*, 2004). Le composé le plus toxique est l'arsine (H_3As), un hydruure gazeux qui se forme en conditions fortement réductrices.

Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de As

L'As possède 4 degrés d'oxydation (-III, 0, III et V). La distribution entre les formes d'As(III) et d'As(V) est fortement dépendante du potentiel d'oxydo-réduction (Figure 10). As(V) s'observe dans les milieux oxydés sous la forme d'arséniate AsO_4^{3-} (principalement sous la forme H_2AsO_4^- et HAsO_4^{2-}) tandis qu'As (III) s'observe dans les milieux faiblement réduits ($E_h > 100\text{mV}$) sous la forme d'arsénite AsO_3^{3-} (sous la forme HAsO_2^0 et H_2AsO_3^-) et que l'As(0) élémentaire ainsi que As (-III) n'apparaissent que dans les milieux fortement réducteurs (Sadiq, 1995 ; Cappuyns *et al.*, 2002).

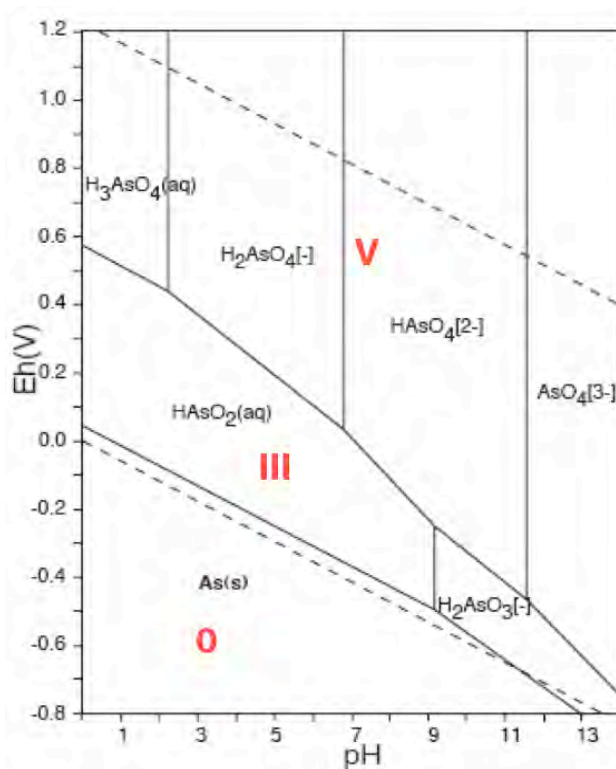


Figure 10 : Diagramme Eh-pH du système As-O-H ($10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ de As et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Dans les sols forestiers, As est principalement présent sous forme As(V) dans la zone non saturée (Gustafsson et Jacks, 1995). Dans ces sols, des formes organiques de As peuvent provenir des vers de terre bien que leur activité soit limitée dans les sols acides (Langdon *et al.*, 2003). Les formes organiques de As dans les sols semblent généralement présentes en très faible quantité (Gustafsson and Jacks, 1995 ; Sarkar *et al.*, 2007 ; Huang et Matzner, 2007) et les processus de sorption des composés organiques de As dans le sol n'ont pas été étudiés jusqu'ici (Huang et Matzner, 2007).

Parmi les phases minérales capables de contrôler la concentration de l'As en solution, on trouve l'orpiment As_2S_3 , le réalgar AsS et l'arsénopyrite $FeAsS$ dans des environnements très réducteurs (Akai *et al.*, 2002 ; Sracek *et al.*, 2004), et l'hydroxyapatite, formant une solution solide du type $Ca_5(P,As)O_3Cl$, en présence de phosphore dissout.

L'**adsorption** (complexation de surface) et la **coprécipitation** sont les mécanismes les plus cités en ce qui concerne l'atténuation de As dans le sol (Sracek *et al.*, 2004). En milieu oxydé, les oxydes de Mn, de Fe et Al sont considérés comme étant les principaux composés solides contrôlant l'adsorption de As dans les sols (Dictor *et al.*, 2003 ; Stollenwerk, 2003 ; Sracek *et al.*, 2004). De récentes incubations de sédiments issus de l'Ouest du Bengale (Islam *et al.*, 2004) et du Bangladesh (van Geen *et al.*, 2004), où de graves problèmes de contamination en As existent¹⁵, ont montré clairement que As est fortement adsorbé ou incorporé dans une phase prédominante d'oxyhydroxydes de Fe(III). La ferrihydrite (oxyde de Fe(III) amorphe) est un substrat particulièrement favorable à la rétention de As mais sa transformation, avec le temps, en goethite (α -FeOOH), qui possède une surface d'adsorption plus faible, induirait le relargage d'une part d'As (Fuller *et al.*, 1993 ; Deutsch, 1997). Dixit et Hering (2003) montrent que la fixation de As sur la magnétite (Fe_3O_4 , oxyde de Fe(II,III)) est aussi forte que sur un oxyhydroxyde de Fe(III). L'As est également fortement adsorbé par les particules argileuses du sol (Stollenwerk, 2003 ; Hossain, 2006).

As (V) forme des complexes de sphère interne (complexation de surface) à la surface des oxyhydroxydes de Fe(III) (Waychunas *et al.*, 1993) et des rouilles vertes $(Fe(II)_4Fe(III)_2(OH)_{12}X_x, nH_2O)$ (Randall *et al.*, 2001). Il existe également des preuves d'une complexation de surface de As(III) à la surface des oxyhydroxydes de Fe(III) (Sun et Doner, 1996 ; Thorat *et al.*, 2005). L'affinité pour l'adsorption serait plus forte pour As(V) à bas pH et pour As(III) à des pH plus élevés (Stollenwerk, 2003). Selon Pierce et Moore (1982), un pH de 7 serait l'optimum d'adsorption pour l'arsénite et un pH de 4 pour l'arséniate. La réduction de As (V) en As (III) a été observée au niveau de la zone de

¹⁵ 97% de la population (25 millions de personnes) utilisent l'eau souterraine contaminé en As pour boire et pour les usages domestiques, du fait d'une très mauvaise gestion des eaux de surface (Hossain, 2006). L'eau souterraine est également utilisée pour l'irrigation du riz qui est la première source de nourriture au Bangladesh (le même auteur précise néanmoins que de faibles quantités de As s'accumulent dans les grains de riz, à l'inverse des racines, où As est hautement concentré) ; cette pratique augmente le niveau de As dans les sols, les rendant impropre, à l'agriculture.

transition aérobie-anaérobie dans les sédiments des lacs et dans les sols (Dictor *et al.*, 2004). La démonstration que As(III) s'adsorbe plus fortement aux oxyhydroxydes de Fe que As(V) sous certaines conditions, contrairement à ce que l'on croyait, a conduit à reconsidérer la nécessité de la réduction de As(V) pour sa mobilisation (Manning et Goldberg, 1997 ; Manning *et al.*, 1998 ; Inskeep *et al.*, 2002 ; Dixit et Hering, 2003 ; van Geen *et al.*, 2004).

La rétention de As dans les sols souffre de la compétition avec plusieurs espèces anioniques telles que les ions carbonates (Appelo *et al.*, 2002 ; Anawar *et al.*, 2003 ; Garcia-Sanchez *et al.*, 2005) ou phosphates (Manning et Goldberg, 1996 ; Alam *et al.*, 2001 ; Smith *et al.*, 2002 ; Violante et Pigna, 2002 ; Goh et Lim, 2004 ; Mukhopadhyay et Sanyal, 2004 ; Sracek *et al.*, 2004). Concernant la compétition des ions carbonates pour les sites d'adsorption, Radu *et al.* (2005) montrent la faiblesse de l'effet de compétition comparé à celui des ions phosphates qui présentent un comportement chimique voisin de l'arséniate.

Goldberg et Glaubig (1988) ainsi que Sadiq (1997) ont pu observer un rôle majeur joué par les carbonates de calcium dans l'adsorption de As en milieu alcalin. Cappuyns *et al.* (2002) suggèrent une liaison entre As et la calcite (CaCO_3) ou la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Moon *et al.* (2007) ainsi que Kumpiene *et al.* (2007) émettent également l'hypothèse d'une association Ca-As. Selon Wenzel *et al.* (2001), Ca a un effet significatif sur la fixation de As. En présence de Ca en conditions fortement oxydantes et à un pH modéré, l'arséniate de Ca (CaHAsO_4 , $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$) peut précipiter (Porter *et al.*, 2004, Krysiak et Karczewska, 2007). Il existe de très nombreuses études montrant les possibilités de coprécipitation de l'arsenic (Akai *et al.*, 2002) :

- en milieu oxydant principalement avec des oxyhydroxydes de Fe (Cances *et al.*, 2005) mais aussi de Mn et Al. Jia *et al.* (2005) montrent que la coprécipitation d'arséniate avec le Fe(III) est plus efficace en terme de rétention que son adsorption sur la ferrihydrite.
- en milieu réducteur avec de la pyrite (arsénopyrite, FeAsS).

Ainsi, la réduction des oxyhydroxydes de Fe (Matisoff *et al.*, 1982 ; Nickson *et al.*, 2000 ; Harvey *et al.*, 2002 ; Anawar *et al.*, 2003 ; McArthur *et al.*, 2004 ; Wang et Mulligan, 2006) ou l'oxydation de l'arsénopyrite entraînant la solubilisation de ces solides, peuvent avoir des conséquences dramatiques sur la libération de As dans l'environnement. Van Geen *et al.* (2004) indiquent que des conditions réellement anoxiques ne sont pas forcément nécessaires au relargage de As sorbé sur des oxyhydroxydes de Fe. Ils suggèrent que, soit la dissolution de Fe n'est pas toujours nécessaire au relargage de As, soit que le Fe reprécipite ou se réadsorbe après sa dissolution. En fait, la dissolution de Fe n'est pas nécessairement associée à une augmentation mesurable de As dissous. Au final, bien que la dissolution d'une phase sorbante ne semble pas être forcément nécessaire pour mobiliser As, il apparaît tout de même que cela favorise le processus.

Les recherches sur l'influence de la MO sur la mobilité de As présentent des résultats contradictoires (Kumpiene *et al.*, 2007). La MO dissoute peut entrer en compétition pour les sites d'adsorption des oxydes de Fe (hematite) et induire le relargage de As(V) et As(III) (Redman *et al.*, 2002). Cao et Ma (2004) observent une adsorption de As par la MO mais Fitz et Wenzel (2002) et Paikaray *et al.* (2005) concluent qu'il n'y a aucune preuve d'une contribution de la MO dans les processus de sorption d'une importante part de As. Enfin Mench *et al.* (2003) et Bandyopadhyay *et al.* (2004) observent une augmentation de la lixiviation de As par un sol amendé par du compost. Sur des sites pollués en As, une solubilité accrue de As dans les horizons organiques de surface de sols forestier a également été reportée (Brandstetter *et al.*, 2000 ; Wenzel *et al.*, 2002). L'effet du pH sur la MO (Shiralipour *et al.*, 2002) et le type de MO (Grafe *et al.*, 2002) pourraient jouer un rôle dans ces résultats contradictoires de l'influence de la MO sur la mobilité de As.

Chen *et al.* (2002), étudiant l'influence des propriétés du sol sur l'accumulation de As dans les sols de Floride, montrent que la teneur en P est l'un des indicateurs majeurs de la concentration totale de As. A l'inverse, Zhang *et al.* (2006) ne distinguent pas d'influence importante des propriétés du sol (260 profils de sol étudiés) et considèrent que la distribution de As dans les sols est dépendante des propriétés de la roche mère, des apports anthropiques et que des facteurs, tels que le climat et le potentiel redox, affectent le niveau de concentration de As dans les sols (Mandal et Suzuki, 2002).

Influence des bactéries sur la mobilité de As dans les sols

La mobilisation de As dans les écosystèmes naturels est principalement reliée aux interactions biogéochimiques avec les bactéries (Bhattacharya *et al.*, 2007) et il est aujourd'hui largement accepté que les bactéries jouent un rôle important dans le cycle de As dans les horizons de surface (Ahmann *et al.*, 1997 ; Jones *et al.*, 2000 ; Islam *et al.*, 2004). Park *et al.* (2006) montrent que le relargage de As est 4 fois plus important en conditions biotiques que abiotiques et que cette tendance est accentuée par l'ajout d'acétate. Les études en laboratoire indiquent que les processus microbiens impliqués dans la réduction et la mobilisation de As(V) sont beaucoup plus rapides que les transformations inorganiques chimiques (Ahmann *et al.*, 1997 ; Jones *et al.*, 2000). Des espèces variées de bactéries utilisent cet élément toxique comme source d'énergie ou ont développé un système de résistance.

Plusieurs bactéries ont été isolées de divers environnements pollués par l'arsenic et leur capacité à réduire ou à oxyder l'arsenic a été démontrée (Battaglia *et al.*, 2002, 2006). Des bactéries utilisent As(V) comme accepteur d'électron lors de respirations anaérobies, résultant en une réduction de As(V) en As(III). Ces procaryotes oxydent une large variété de donneurs d'électrons organiques (par exemple : lactate, acétate, formate, aromatiques) et inorganiques (ions sulfures, hydrogène) et sont compris entre mésophiles et extrêmophiles (Oremland et Stolz, 2003). Ces bactéries sont capables de réduire As(V) soit sous forme liquide soit sous forme adsorbée (Zobrist *et al.*, 2000). La réduction de

l'As (V) est réalisée préférentiellement par rapport à celle du sulfate. Par contre, lorsqu'il est présent, NO_3^- est utilisé préférentiellement à l'As (V). De nombreux microbes réduisent également As(V) en As(III) comme un moyen de résistance (détoxification).

Les bactéries qui oxydent As(III) sont généralement divisées en deux groupes. Les chimiolithoautotrophes utilisent As(III) en tant que donneur d'électrons (respiration) pour générer de l'énergie, tandis que les hétérotrophes utilisent As(III) dans un processus de détoxification¹⁶.

En conditions réductrices, les formes inorganiques de As peuvent être méthylées par des bactéries anaérobies, ferri-réductrices, manganèse-réductrices, sulfato-réductrices et méthanogènes. Les sédiments contiennent une grande variété de composés arséniés méthylés. La concentration maximale en composés méthylés est détectée entre 5 et 15 cm de profondeur, ce qui suggère que la méthylation pourrait être principalement liée à l'activité des bactéries sulfato-réductrices (Dictor *et al.*, 2004). La méthylation de As conduit à la formation de composés gazeux (arsine) et de composés organométalliques dont le plus fréquent est l'acide mono-méthylarsinique (MMA) et l'acide diméthylarsinique (DMA).

La solubilisation du Fe en conditions anaérobies est accélérée par l'action bactérienne. Cette mise en solution du Fe entraîne par voie de conséquence une libération de l'As(V) adsorbé. Au Bangladesh, où de nombreux chercheurs étudient les raisons d'une telle contamination en As, une des hypothèses majeures est que le carbone organique en surface ait pu être transporté vers les zones plus profondes, où les communautés bactériennes ont pu jouer un rôle clé, en mobilisant As par réduction d'une proportion significative d'hydroxydes de Fe(III) (Harvey *et al.*, 2002 ; Swartz *et al.*, 2004). Cette libération de As n'apparaît pas toujours synchrone avec celle du Fe du fait de la combinaison possible de plusieurs processus bactériens et géochimiques : adsorption/désorption de As, réduction/oxydation de As, dissolution/précipitation de phases minérales. Casiot *et al.* (2003) ont mis en évidence que l'élimination de As en solution était liée à l'oxydation bactérienne du Fe (II) en Fe(III) qui précipite ou sorbe ensuite avec l'As(V). Un modèle numérique intégrant la composante bactérienne permet de simuler les effets des mécanismes de dissolution d'oxyhydroxydes de Fe arséniés sur la libération de l'As (Burnol *et al.*, 2007).

¹⁶ Il existe donc chez les bactéries un mécanisme de detoxification de As(III) et de As(V). On pense qu'à l'époque où l'oxygène gazeux n'était pas présent sur Terre, les bactéries auraient développé le système de detoxification de As(III). La photosynthèse a permis ensuite la production d'oxygène, oxydant As(III) en As(V) et induisant ainsi, par pression de sélection, l'apparition d'un système de detoxification additionnel consistant en une enzyme arséniate réductase. As(V) serait alors réduit puis expulsé par la pompe d'efflux ArsB, permettant ainsi la detoxification de As(V) ainsi que de As(III) (Oremland et Stolz, 2003).

Transfert de As aux plantes

Le prélèvement de As par les plantes est plus important sous forme minérale que organique (Koch *et al.*, 2000) et l'arséniate est préférentiellement prélevé par les plantes (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1998). En revanche chez la tomate, le radis ou le navet, les formes organiques (MMA et DMA) sont préférentiellement prélevées (Carbonell-Barrachina *et al.*, 1999-a, b ; Burlo *et al.*, 1999 ; Ma *et al.*, 2001). L'As, sous forme d'arséniate, est absorbé par les plantes probablement par un processus de transport actif qui entre en compétition avec le prélèvement du phosphate (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2000 ; Pickering *et al.*, 2000 ; Meharg et Hartley-Whitaker, 2002 ; Bleeker *et al.*, 2003). Jankong *et al.* (2007) reportent que l'addition d'engrais phosphorés a significativement augmenté la biomasse des plantes et l'accumulation de As. Dans le cas de la plante hyperaccumulatrice *Pteris vittata*, Cao *et al.*, (2003) ont montré qu'un amendement en phosphate augmente le prélèvement de As pour les 2 sols testés (contamination au « CCA »¹⁷ et sol amendé en As). Cependant, pour la même plante, Caille *et al.* (2004) ont montré que l'addition de phosphate sur un sol contaminé en As n'a pas eu d'effets significatifs sur le prélèvement de As par la plante.

Les légumineuses ont été identifiées comme des espèces pionnières apparaissant naturellement sur les sites contaminés à l'As (Carrasco *et al.*, 2005). Les espèces légumineuses sont souvent utilisées dans la rémédiation des sites contaminés du fait de leur capacité à fixer l'azote (en symbiose avec les diazotrophes) et à augmenter la fertilité du site (Reichman, 2007).

Bhattacharya *et al.* (2007) montrent que le transfert de As dans la plante est très faible sur 3 sites contaminés en As où les concentrations totales dans le sol sont supérieures à la valeur d'intervention. Ils démontrent ainsi que le faible transfert sol-plante de As est indépendant de la source de As dans le sol (également Madejon et Lepp, 2007). Un facteur de transfert sol-plante typique de As est compris entre 0,01 et 0,1 (Kloke *et al.*, 1984) et est comparativement plus faible que celui de beaucoup d'autres éléments. De nombreux auteurs reportent que la majorité de As prélevé par la plante de riz est retenu dans les racines plutôt que dans les feuilles et les grains de riz (Meharg *et al.*, 2001 ; Abedin *et al.*, 2002 ; Duxbury *et al.*, 2002 ; Rahman *et al.*, 2004, 2006, 2007). Bien que le mécanisme de rétention de As dans la plante de riz ne soit pas bien déterminé, Liu *et al.* (2004) reportent que des plaques d'oxydes de Fe formées autour des racines, retiennent As et réduisent sa translocation dans la plante. La rétention préférentielle de As dans les racines a également été constatée pour d'autres plantes (Smith *et al.*, 1998 ; Madejon *et al.*, 2003 ; Madejon et Lepp, 2007).

¹⁷ Chrome, Cuivre, Arsenic

Le prélèvement de As par la plante, ou un organe de la plante, est fonction de la concentration de As dans le sol pour certains auteurs (NRC, 2001 ; Rahman *et al.*, 2007) et ne l'est pas pour d'autres (Huang *et al.*, 2006 ; Madejon et Lepp, 2007).

1.2.2. Cadmium

Généralités

L'abondance naturelle de Cd dans l'écorce terrestre est de 0,11 mg.kg⁻¹. Le Cd se présente sous forme de cristaux de greenockite ou de hawleyite (CdS), d'octavite (CdCO₃), de montéponite (CdO) et de cadmosélite (CdSe). Les propriétés chalcophiles de Cd favorisent son association avec Zn et Hg et dans une moindre mesure avec Pb et Cu.

Dans l'industrie, Cd est principalement utilisé pour la fabrication des batteries (en déclin¹⁸), mais aussi pour protéger l'acier contre la corrosion (cadmiage) ou comme stabilisant pour les plastiques et les pigments. La contamination des sols en Cd peut résulter de l'activité minière ou d'usines métallurgiques. En agriculture, l'apport de Cd dans les sols cultivés est essentiellement lié aux apports d'engrais phosphatés. Les concentrations moyennes de Cd dans les sols sont de l'ordre de 0,4 mg.kg⁻¹, mais peuvent atteindre plusieurs centaines de mg.kg⁻¹ dans les sols contaminés.

Le Cd est un élément très toxique et provoque chez l'Homme des problèmes rénaux et une augmentation de la tension. Le Cd est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le métabolisme de l'Homme, des bactéries ou des plantes.

Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Cd

Le Cd possède 2 états de valence (0, +II) mais n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente. En solution, le Cd se trouve principalement sous forme de cation divalent Cd²⁺ (Figure 11).

¹⁸ La directive 2006/66/CE du 6/09/2006 interdit les piles et accumulateurs contenant plus de 0,002 % de Cd en masse (<http://europa.eu/scadplus/leg/fr/lvb/l21202.htm>)

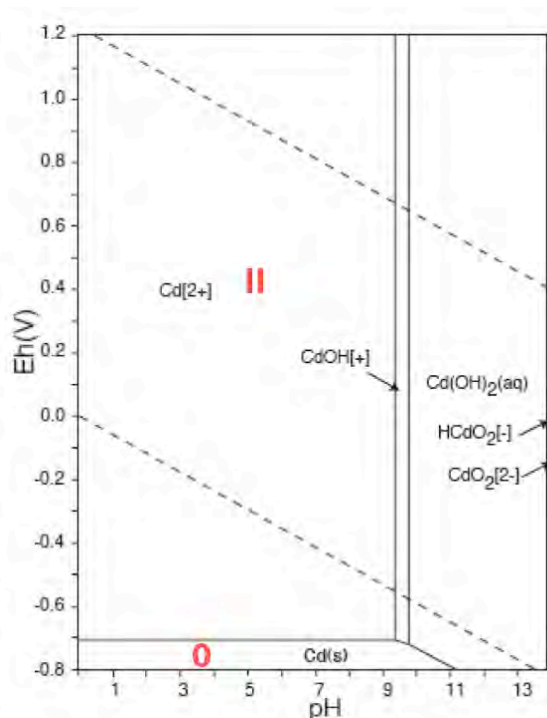


Figure 11 : Diagramme Eh-pH du système Cd-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ de Cd et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le comportement du Cd se rapproche de celui du Zn. Dans les eaux douces et à $\text{pH} > 8,2$, le complexe aqueux dominant est CdCO_3^0 et l'otavite (CdCO_3) peut précipiter. A $\text{pH} < 8,2$, Cd serait majoritairement sous forme Cd^{2+} en milieu oxydant mais de fortes concentrations en chlore provoquent la formation de complexes de type CdCl_2^0 ou CdCl^+ . Dans des milieux réduits, il est plutôt piégé sous forme de sulfure (CdS) ou en solution solide dans la blende (ZnS) mais le Cl peut entrer en compétition avec les ions sulfures et provoquer, là encore, la formation de complexes CdCl_2^0 ou CdCl^+ (Gonzalez, 2001). L'adsorption du Cd par des surfaces minérales concernerait donc essentiellement les solutions à $\text{pH} < 8$.

D'après Bolton et Evans (1996), le principal mécanisme influençant la mobilité du Cd serait la complexation de surface. Prokop *et al.* (2003), étudiant la mobilité du Cd sur des sols dopés, montrent que Cd se lie fortement avec la MO et faiblement avec les argiles. Le pH est un facteur majeur qui régit la solubilité du Cd dans les sols (Sauve *et al.*, 2000). De pH 3,5 à 7, le substrat pédologique pour lequel Cd aurait le plus d'affinité serait les acides humiques. A $\text{pH} > 7$, Cd s'adsorberait préférentiellement sur des hydroxydes de Fe mal cristallisés (de type ferrihydrite). La solubilité du Cd serait plus forte en milieu oxydant qu'en milieu réducteur.

Près de 95 % du Cd transporté par les rivières serait sous forme particulaire, adsorbé à la surface de colloïdes minéraux ou organiques (Gonzalez, 2001). En effet, Cd peut également se lier avec les MO acido-solubles (acides fulviques), possédant du fait de leur solubilité, une grande capacité de transport.

Influence des bactéries sur la mobilité de Cd dans les sols

La microflore des sols intervient de façon indirecte dans les phénomènes de séquestration (biosorption, bioaccumulation) et de solubilisation du Cd (solubilisation des phosphates, excrétion d'acides organiques complexants, de protons entraînant la dissolution des phases porteuses de Cd et minéralisation de la MO). La minéralisation de la MO et la production de composés solubles acides ou complexants sont donc les principaux processus par lesquels les bactéries peuvent modifier la solubilité du Cd dans les sols (Deneux-Mustin, 2003).

Transfert de Cd aux plantes

La pH du sol est sans aucun doute le principal facteur contrôlant le transfert du Cd à la plante (Andersson et Nilsson, 1974 ; Hooda et Alloway, 1993, Kabata-Pendias et Pendias, 2001). L'acidification de la rhizosphère, due à une nutrition azotée sous forme d'ions ammonium, peut induire une augmentation de la solubilité et du transfert du Cd vers les plantes (Wu *et al.*, 1989 ; Youssef et Chino, 1989-a et b ; Neng-Chang et Huai-Man, 1992). Dans les sols alcalins, une carence en Fe ou en Zn, induite par le pH élevé, entraîne la production, par les racines, de phytosidérophores augmentant le prélèvement de Cd par les plantes. La capacité des exsudats racinaires, collectés de différentes plantes, pour mobiliser Cd a été étudié par Mench et Martin (1991). Le transfert de Cd dans les sols salins serait plus élevé, suite à la formation de chloro-complexes augmentant la solubilisation du Cd solide (Norvell *et al.*, 2000).

La concentration de Cd dans les plantes augmente avec la concentration totale de Cd dans le sol (Sillanpää et Jansson, 1992 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). En moyenne pour Cd, tous végétaux confondus, le facteur de transfert serait compris entre 1 et 10 (Alloway, 1995). Une grande proportion de Cd est connue pour s'accumuler dans les racines (Green *et al.*, 2006), même quand Cd pénètre la plante par les feuilles (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

1.2.3. Zinc

Généralités

Le Zn est un ETM qui semble nécessaire à toute forme de vie (Hantke, 2005). Le Zn ne devient toxique qu'à forte concentration au même titre que n'importe quel élément chimique. La concentration totale en Zn dans la lithosphère est approximativement de 80 mg.kg⁻¹ et la gamme de concentration rencontrée dans les sols varie entre 10 et 300 mg.kg⁻¹ avec une concentration moyenne de 50 mg.kg⁻¹. Les dépôts de Zn ont pour origine une double source (Duchaufour, 1993) : les retombées atmosphériques provenant de combustions et les fumures organiques et composts urbains. Dans

certaines zones industrielles, des concentrations de quelques milliers à des dizaines de milliers de mg.kg^{-1} ont été rencontrées dans les sols.

Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Zn

Le Zn possède 2 états de valence (+I, +II) mais n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente. En solution, en deçà de pH 8, la forme prédominante de Zn est Zn^{2+} . Au-delà de pH 9, l'espèce neutre Zn(OH)_2^0 est majoritaire (Figure 12).

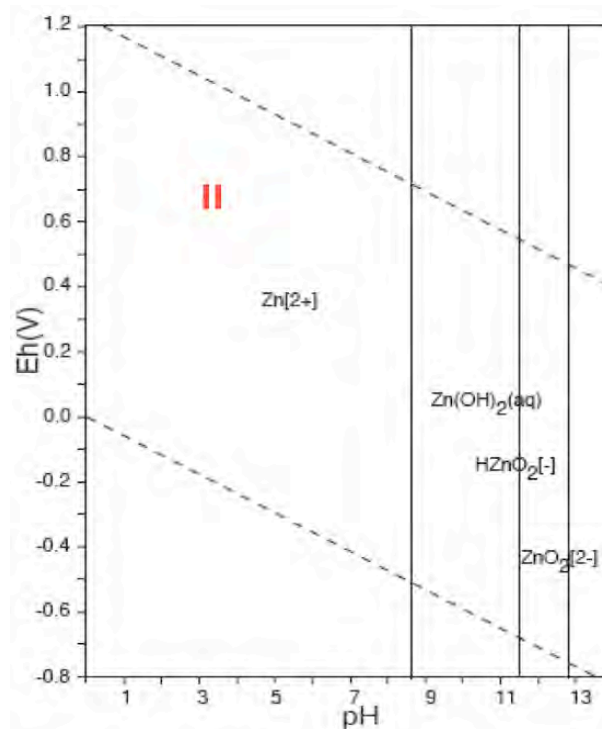


Figure 12 : Diagramme Eh-pH du système Zn-O-H ($10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ de Zn et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le Zn peut précipiter avec les ions hydroxydes, carbonates, phosphates, sulfures mais aussi avec les acides humiques, fulviques et d'autres ligands organiques. Le Zn peut former des complexes en solution avec les ions chlorures, phosphates, nitrates et sulfates. Il semble que les complexes ZnSO_4^0 et ZnHPO_4^0 soient les formes majoritaires complexées en solution, mais il existe également des formes organiques complexées de Zn. Les acides fulviques peuvent former des complexes avec le Zn sur une large gamme de pH, augmentant la solubilité et la mobilité du Zn. La complexation de Zn avec les acides humiques augmente avec le pH. Enfin, les composés organiques simples tels que les aminoacides, les hydroxyacides ainsi que les acides phosphoriques contribuent également à la complexation du Zn. Luo *et al.* (2006), étudiant la mobilité de Zn dans des sols agricoles contaminés, estiment que 92 % du Zn dissous est présent sous forme de complexes organiques à pH > 6.

Les composés du sol participant à l'adsorption du Zn sont les argiles, les oxydes de Fe, Al et Mn et la MO. Zn s'adsorbe préférentiellement de manière non-spécifique (échange d'ions) (de Matos *et al.*, 2001). Mais, il semble que l'échange d'ions ait lieu en conditions acides tandis que la complexation de surface entrerait en jeu pour des conditions plus alcalines (Alloway, 1990 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Dans les sols sableux acides, la MO semble être le principal responsable de la rétention du Zn, alors que les oxydes de Al, Mn et Fe sont de moindre importance (Kabata-Pendias et Pendias, 2001).

Influence des bactéries sur la mobilité de Zn dans les sols

Zn est un élément essentiel pour la bactérie (cofacteur, élément structural de diverses enzymes comme ARN et ADN polymérase, déshydrogénases, phosphatases,...). La cellule régule l'équilibre délicat entre le besoin et la toxicité en Zn induite par une trop forte concentration (Hantke, 2005). Comme pour Cd, la microflore des sols intervient de façon indirecte dans les phénomènes de solubilisation du Zn. La minéralisation de la MO et la production de composés solubles acides ou complexants (entraînant la solubilisation de Zn solide ou la dissolution de phases porteuses de Zn) sont les principaux processus par lesquels les bactéries pourront modifier la solubilité du Zn dans les sols. Morris *et al.* (2005) estiment qu'une large quantité de Zn peut être retenue par des biofilms bactériens.

Transfert de Zn aux plantes

Zn est un élément essentiel à la plante. En cas de carence en Zn, la plante produit des phytosidérophores capables de complexer Zn et le rendre disponible à la plante. L'acidification de la rhizosphère augmente également la solubilité et le transfert de Zn à la plante (Youssef et Chino, 1989-a et b ; Neng-Chang et Huai-Man, 1992). Les plantes poussant sur un sol contaminé en Zn accumulent une grande proportion du métal dans les racines mais Green *et al.* (2006) reportent que pour un sol amendé en boue d'épuration, l'accumulation de Zn se fait dans les racines comme dans les feuilles.

1.2.4. Plomb

Généralités

La concentration de Pb dans la croûte terrestre est d'environ 15 mg.kg⁻¹. C'est l'ETM le plus répandu à la surface de la terre. Le Pb se trouve à l'état naturel dans divers minéraux sous forme de carbonate PbCO₃ (cérosite), de sulfure PbS (galène), de sulfate PbSO₄ (anglésite), etc...

Le Pb est utilisé dans des alliages, pour la soudure, ainsi que dans les écrans protecteurs contre les rayons X pour son coefficient d'absorption élevé. Certains oxydes mixtes de Pb (II), ferroélectriques, sont utilisés dans des condensateurs. Son utilisation comme pigment dans les peintures et sous forme

de tetraalkyls (tétraméthyle et tétraéthyle) de Pb comme agents antidétonants dans l'essence est progressivement abandonnée en Europe à partir de 1990 et totalement en 2000.

Sa concentration moyenne dans les sols dépend de la roche mère et est comprise entre 20 et 50 mg.kg^{-1} . Les retombées atmosphériques (processus de combustion, fonderies ; Badawy *et al.*, 2002) et les gaz d'échappement contribuent à 68 % de l'enrichissement moyen annuel des sols (Berthelin et Bourrelie, 1998). Manosa *et al.* (2001) estiment que l'accumulation dans le sol de cartouches de Pb (utilisées pour la chasse) est responsable de la mort de quelques 16 300 oiseaux d'eau dans le delta de l'Ebre chaque année. La toxicité de Pb concerne son atteinte au système nerveux (saturnisme en particulier). Dans la plupart des sols urbains industriels, le Pb se situe à des teneurs comprises entre 100 et 200 mg.kg^{-1} .

Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Pb

Le Pb possède trois états de valence (0, +II et +IV) mais il n'est présent dans les eaux naturelles que sous sa forme divalente (Figure 13). A $\text{pH} < 5-6$, la forme dominante en solution est Pb^{2+} alors qu'à $\text{pH} > 5-6$, on observe majoritairement la formation de PbCO_3^0 . L'adsorption du Pb sur des surfaces minérales concernerait donc plutôt les pH faiblement acides à neutres.

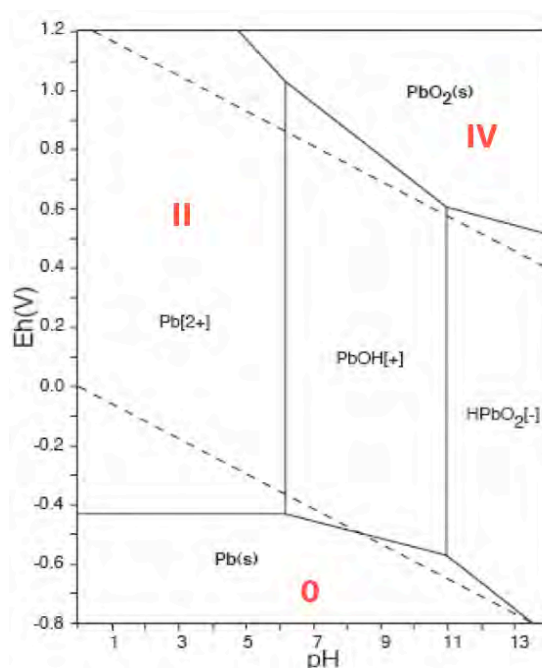


Figure 13 : Diagramme Eh-pH du système Pb-O-H ($10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ de Pb et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le Pb est généralement considéré comme étant fortement retenu dans les sols et donc peu mobile, en particulier en conditions réductrices (Blanc *et al.*, 2004). Les proportions de Pb piégées dans les sols dépendent fortement de la CEC et du pH du sol ce qui indique une fixation forte par le biais des

phénomènes d'échange d'ions et de complexation de surface respectivement (Morin *et al.*, 2001). Les oxydes de Fe et de Mn seraient des substrats particulièrement favorables à la complexation du Pb dans le sol (Morin *et al.*, 2001). Le Pb est également présent dans de nombreuses phases minérales :

- carbonates et phosphates en conditions oxydantes,
- sulfures en conditions réductrices.

La forte rétention de Pb vient également de sa propension à se fixer à la MO et notamment par complexation avec les substances humiques (Johnson et Petras, 1998). Pb est généralement retenu dans les premiers centimètres d'un sol si celui-ci contient au moins 5 % de MO ou présente un pH supérieur à 5. Mais sa solubilité peut augmenter en raison de la formation de complexes organiques dissous. Ces complexes sont particulièrement présents de pH neutre à acide. Sauvé *et al.* (1997) estiment que 30 à 50 % du Pb dissous est sous forme de complexe organique à bas pH (3 à 6,5) et 80 à 99 % lorsque le pH est proche de la neutralité.

Influence des bactéries sur la mobilité de Pb dans les sols

La microflore des sols intervient sur la mobilité de Pb de façon indirecte, par des phénomènes de solubilisation (excrétion d'acides organiques complexants et de protons, minéralisation de la MO) et de séquestration (biosorption, bioaccumulation). L'excrétion d'acides organiques par des bactéries du genre *Clostridium* a permis de solubiliser jusqu'à 40 % du Pb contenu dans des oxydes de Pb en conditions anaérobies (Francis et Dodge, 1988). L'étude a montré que le Pb libéré par les bactéries restait peu en solution et était immobilisé par adsorption sur les parois bactériennes. La biosorption de Pb^{2+} a été étudiée chez les bactéries libres ou immobilisées (biofilms) ainsi que chez les champignons (Deneux-Mustin *et al.*, 2003). Accumulés ou sorbés à la surface de la paroi cellulaire, le Pb peut être transformé par l'activité métabolique de la cellule (Richards *et al.*, 2002). Pb peut également être fixé sur des biofilms constitués d'exopolysaccharides (EPS) sécrétés par les bactéries (Guibaud *et al.*, 2005).

Transfert de Pb aux plantes

Bien que naturellement présent dans les plantes, il n'a pas été démontré que Pb puisse jouer un rôle essentiel dans leur métabolisme. Mais, d'une manière générale, les plantes accumulent peu le Pb. En moyenne, tous végétaux confondus, le facteur de transfert est compris entre 0,01 et 0,1 (Alloway, 1995). Cependant des concentrations élevées de Pb ont été mesurées dans les racines de pins (Hartley *et al.*, 1999). Peu soluble dans l'eau, Pb est absorbé principalement par les poils absorbants et stocké sur les parois cellulaires de la plante (Kabata-Pendias, 2001). Diehl *et al.* (1983) montrent que le tétraalkyl de Pb (issu de l'essence au Pb) dans le sol est rapidement converti en composés solubles facilement disponibles pour les plantes et donc particulièrement accumulé. Le Pb absorbé par les

plantes est donc accumulé principalement dans les racines et sa translocation vers les parties aériennes est très limitée (Dahmani-Muller *et al.*, 2000 ; Kohler *et al.*, 2000-a ; Dahmani-Muller *et al.*, 2001 ; Hozhina *et al.*, 2001).

La quantité de Pb dans la plante ayant poussé sur une surface contaminée, est, en général, bien corrélée à la quantité de Pb dans le sol, bien que cette relation diffère selon les organes de la plante (Kabata-Pendias, 2001). En effet, le Pb transporté par les particules atmosphériques, source majeure de pollution en Pb, est aussi facilement prélevé à travers les feuilles (Kabata-Pendias, 2001). Il a été estimé que jusqu'à 95 % du Pb total dans la plante pourrait provenir de dépôts atmosphériques sur les plantes à feuilles (Dalenberg et van Driel, 1990).

1.2.5. Mercure

Généralités

Le Hg est rare dans le milieu naturel : il se trouve cependant en traces dans les roches, parfois dans des concentrations justifiant une exploitation. Le Hg est notamment extrait du cinabre (HgS). Les minerais de Pb et de Zn contiennent des traces de Hg. Les émissions anthropiques de Hg dans l'atmosphère (principalement issues de la combustion du charbon et de l'incinération de résidus) représente 60 % des émissions totales (la principale source naturelle étant les volcans) (Porcella *et al.*, 1994). Les émissions anthropiques de Hg ont cependant diminué de moitié depuis les années 1980 (Pacyna *et al.*, 2001 ; Moreno *et al.*, 2005).

Le Hg, comme le Pb, est utilisé depuis l'Antiquité. Ses capacités à s'associer à d'autres métaux (amalgames) ont été mises à profit pour extraire l'or. Le Hg a aussi été utilisé pour ses propriétés biologiques, y compris ses propriétés toxiques (comme biocide, pesticide). Le Hg est utilisé dans la production de chlore, de soude et de certains produits de consommation (miroirs, piles) ou de mesure comme les thermomètres et les baromètres¹⁹.

L'apport anthropique direct de Hg dans les sols provient de certaines techniques agricoles : l'utilisation de fertilisants, de fongicides ou l'épandage de boues de stations d'épuration ou de compost²⁰ (Thomassin et Touze, 2003). La contamination des sols en Hg peut également provenir de dépôt atmosphérique (déposition sèche ou humide) principalement sous forme Hg⁰ (Wang *et al.*, 2004)

¹⁹ Les thermomètres à Hg sont interdits à la vente depuis 1999 en France mais ce n'est qu'au premier semestre 2009 que l'interdiction des thermomètres et baromètres devrait entrer en vigueur en Europe (http://www.actu-environnement.com/ae/news/mercure_parlement_conseil_thermometre_barometre_3069.php4).

²⁰ Depuis les années 1970, les engrais et les pesticides contenant de fortes teneurs en Hg sont interdits à la production.

(également sous forme de diméthylmercure Me_2Hg ou $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ mais rapidement dégradé en Hg^0 ; Alloway, 1990).

La toxicité du Hg lui vient en particulier de son extrême volatilité²¹, de sa relative solubilité dans l'eau et surtout de la solubilité importante du méthyl de mercure (MeHg^+) dans les graisses. MeHg^+ est l'un des composés connus les plus toxiques pour l'Homme (Miretzky *et al.*, 2005). Du fait de ses propriétés lipophiliques et chalcophile, MeHg^+ est facilement accumulé par le biota aquatique puis au fil de la chaîne alimentaire (Ulrich *et al.*, 2001).

Influence des paramètres physico-chimiques et des principaux constituants du sol sur la mobilité de Hg

Le Hg possède trois degrés d'oxydation : 0, +I et +II. En solution, il est présent sous forme divalente ou neutre (Figure 14). La chimie du Hg est complexe, rendant la prédiction du devenir de cet élément difficile à appréhender. De plus, il est présent dans l'environnement sous forme dissoute dans les eaux, sous forme minérale mais aussi sous forme gazeuse.

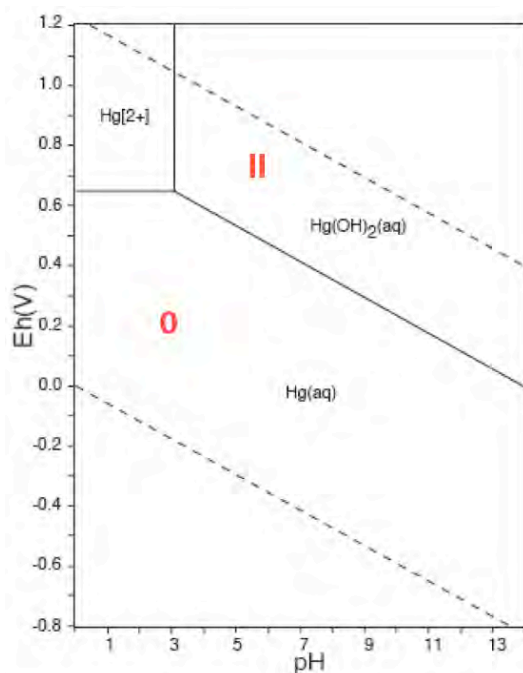


Figure 14 : Diagramme Eh-pH du système Hg-O-H ($10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$ de Hg et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005).

Le Hg se complexe dans les environnements réduits avec les ions sulfures sous la forme de HgS^0 . En milieu oxydant, il est principalement présent sous la forme de trois complexes neutres $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$, HgOHCl^0 et HgCl_2^0 (Cossa et Ficht, 1999) en fonction des conditions de pH et des concentrations en

²¹ Du fait de sa capacité à se déplacer dans l'atmosphère sur de longues distances, Hg est considéré comme un polluant global.

chlorures du milieu. Les ions chlorures interviennent non seulement en complexant le Hg en milieu oxydant, mais aussi en entrant en compétition avec le Hg au niveau des sites de complexation des acides humiques (Zhang et Lindberg, 1999). La spéciation du Hg dans les eaux naturelles est dominée par des complexes avec la MO et en particulier les acides humiques. Cet élément forme un complexe très stable et particulièrement toxique avec les groupements méthyls : CH_3HgOH^0 .

En fait, le Hg se concentre principalement dans la fraction solide fine du sol, une très faible proportion se répartit dans les phases aqueuse et gazeuse du sol. Dans une étude réalisée par Loredó *et al.* (2006), la teneur en Hg dans le sol augmente lorsque la granulométrie se fait plus fine. Parmi les phases minérales porteuses de Hg, on retrouve, suivant les milieux :

- la montroydite HgO , en milieu oxydant,
- le cinabre HgS , en environnement réduit (particulièrement insoluble).

Parmi les phénomènes de rétention du Hg dans les sols, l'adsorption est le processus le plus important. En conditions naturelles, Hg se lie avec les argiles, les hydroxydes de Fe ou la MO (Thomassin et Touze, 2003). Le Hg s'adsorbe fortement sur la MO du sol (Yin *et al.*, 1997-a et b ; Grigal, 2003), en particulier à bas pH (Yin *et al.*, 1996). Dès que le pH atteint ou dépasse la neutralité, une partie du Hg dissout, présent sous forme de HgOH^+ , va pouvoir se complexer avec les oxydes de Fe, de Mn et les argiles (Ullrich *et al.*, 2001). L'adsorption du Hg sur les oxyhydroxydes métalliques et les acides humiques est le principal vecteur de transport du Hg sous forme de colloïdes ou de complexes dissous (Cossa et Ficht, 1999 ; Thomassin et Touze, 2003). Les résultats de Miretzky *et al.* (2005) suggèrent que la sorption de Hg n'est pas un processus réversible.

Influence des bactéries sur la mobilité de Hg dans les sols

Des activités bactériennes aérobies et anaérobies peuvent être impliquées dans les transformations du Hg, notamment dans la réduction de Hg(II) en Hg(0) (volatile) et dans la synthèse du méthylmercure (MeHg^+) et diméthylmercure (Me_2Hg , volatile) à partir d' Hg^{2+} (Barkay, 1987 ; Barkay *et al.*, 1991 ; Barkay *et al.*, 1992 ; Saouter *et al.*, 1994).

Il n'a pas été prouvé que les cellules peuvent utiliser Hg comme accepteur terminal d'électrons (Lovley *et al.*, 1993). La réduction bactérienne de Hg(II) en Hg(0) résulte donc d'un mécanisme de détoxification.

La méthylation de Hg^{2+} est principalement un processus biologique naturel entraînant la production de composés de MeHg^+ et $(\text{Me})_2\text{Hg}$ (volatile). Une variété de bactéries, principalement les bactéries sulfato-réductrices, participeraient à la conversion de Hg^{2+} en MeHg^+ dans les milieux réduits et riches en MO. Mais la production de MeHg^+ en milieu oxydant demeure possible, comme le montrent les

niveaux relevés en surface dans les Grands Lacs canadiens et les océans (Morel *et al.* 1998). Le processus de méthylation peut s'inverser (déméthylation) par photolyse mais s'avère essentiellement atmosphérique. En effet, dans l'eau, les composés organo-mercuriels sont fortement associés à la matière en suspension et sont donc peu soumis à l'action de la lumière. Par contre, de nombreuses bactéries assurent, par voie enzymatique, la dégradation du MeHg⁺ en Hg²⁺ puis en Hg⁰. Des études ont montré que la température est un facteur important contrôlant la méthylation de Hg (Ullrich *et al.*, 2001) et la déméthylation est favorisée à plus basse température (Ramlal *et al.*, 1993).

Pour Bailey *et al.* (2002) ainsi que Qiu *et al.* (2005), les corrélations entre MeHg⁺ et Hg total dans le sol sont pauvres, ce qui démontre que la méthylation n'est pas uniquement dépendante des concentrations totales de Hg dans le sol du fait probablement de l'implication bactérienne dans les processus de méthylation.

Transfert de Hg aux plantes

Le Hg est faiblement mobile dans le sol et très peu phytodisponible mais certains auteurs suggèrent que la voie primaire d'accumulation de Hg ne vient pas du sol. En effet, l'accumulation de Hg dans la plante est plutôt attribuée au prélèvement de Hg atmosphérique par les feuilles (Du et Fang, 1982 ; Munthe *et al.*, 1995 ; Cavallini *et al.*, 1999 ; Rea *et al.*, 2001 ; Bailey *et al.*, 2002). D'un autre côté, la source de Hg atmosphérique provient sûrement de la volatilisation de Hg issus des sols contaminés en Hg car de fortes corrélations entre les concentrations atmosphériques de Hg et les concentrations totales de Hg dans les sols ont été déterminées (Qiu *et al.*, 2005). Le Hg du sol n'est donc pas seulement absorbé par la plante, mais aussi indirectement absorbé grâce aux dépôts des vapeurs de Hg graduellement relarguées du sol (Kabata-Pendias, 2001). A l'inverse, la volatilisation par les plantes est une voie majeure de disparition de Hg des sols (Moreno *et al.*, 2005) bien que la translocation de Hg dans les feuilles soit très faible (Beauford *et al.*, 1977 ; Godbold et Hutterman, 1988 ; Wang et Greger, 2004 ; Greger *et al.*, 2005).

La faible disponibilité de Hg dans les sols est un facteur restrictif pour la phytoextraction des sols contaminés en Hg (Wang et Greger, 2006). Deux approches différentes ont été proposées pour la phytoremédiation des sols contaminés en Hg (Moreno *et al.*, 2005). La première consiste à utiliser des plantes modifiées génétiquement (en insérant le gène de bactérie codant les processus de detoxification de Hg) qui ont vu leur résistance au Hg augmenter ainsi que leur capacité à volatiliser Hg. Ainsi, ces plantes transgéniques sont capables d'extraire Hg(II) et MeHg⁺ des sols et sédiments contaminés et de le convertir en composé moins toxique et plus volatil, Hg(0) (Rugh *et al.*, 1996 ; Bizily *et al.*, 1999). La seconde approche consiste à utiliser des solutions de thiosulfate afin d'induire l'accumulation de Hg dans les tissus d'une espèce de plante produisant de grandes quantités de biomasse (Moreno *et al.*, 2004).

1.3. MODELISATION DE LA MOBILITE DES ETM DANS LES SOLS

1.3.1. Méthodes d'estimation de la mobilité et de la biodisponibilité des ETM dans les sols

L'évaluation des risques environnementaux des sols et sédiments pollués par des ETM est basée, dans la plupart des pays, sur la quantification des concentrations totales en ETM dont la limite d'intervention dépend de l'usage futur du sol²² (McLaughlin *et al.*, 2000 ; Sahuquillo *et al.*, 2003). De la même manière, la réglementation du niveau acceptable des ETM dans les boues d'épandage, utilisées sur les sols agricoles, est basée sur la quantité totale de chaque ETM (Renoux *et al.*, 2007). La connaissance de la teneur totale en ETM ne suffit pas à estimer l'impact sur l'environnement et n'est pas un indicateur suffisant ni de la mobilité²³ ni de la biodisponibilité²⁴ (Prokop *et al.*, 2003 ; François *et al.*, 2004, Gray et McLaren, 2006, Lee, 2006).

Afin de prédire la fraction **mobile** dans les sols et sédiments, différentes procédures d'extraction séquentielles, utilisant différents extractants tels que l'acétate d'ammonium et EDTA (Tessier *et al.*, 1979), l'acide acétique (Quevauviller *et al.*, 1997), le chlorure de calcium (Degryse *et al.*, 2003) ou le nitrate de calcium (McLaughlin *et al.*, 1999) ont été utilisées. De nombreux auteurs ont également considéré la fraction mobile comme la fraction extraite à l'eau ou l'eau de pore du sol (Cappuyns *et al.*, 2002 ; François *et al.*, 2004). La fraction extraite à l'eau est également utilisée dans le cadre de biotests sur la biodisponibilité (Ivask *et al.*, 2004 ; Prokop *et al.*, 2003) et l'écotoxicité des ETM dans les sols (Kasemets *et al.*, 2003 ; Aruoja *et al.*, 2004).

La fraction mobile a d'ailleurs souvent été considérée comme une fraction également **biodisponible** mais la fraction extraite ne correspond pas forcément à la quantité disponible pour les organismes du sol (Impellitteri *et al.*, 2003). La concentration biodisponible doit être reliée à une toxicité biologique (Tokalioglu *et al.*, 2000 ; Ahnstrom et Parker, 2001). Ainsi les méthodes d'extractions séquentielles, ayant pour but d'estimer le fractionnement des ETM parmi les différentes phases du sol, sont souvent décriées lorsqu'il s'agit d'en interpréter la biodisponibilité des ETM (Ahnstrom et Parker, 2001), d'autant plus que les résultats obtenus par différentes méthodes d'extraction, également critiquées²⁵, ne sont pas comparables (Kartal *et al.*, 2006 ; Mendoza *et al.*, 2006). En revanche, certains auteurs ont pu démontrer que le prélèvement par les plantes et la toxicité des ETM peuvent être reliés à des

²² parc, agriculture, résidence, loisirs ou industrie.

²³ capacité d'un élément à passer d'un compartiment (solide, liquide ou gazeux) du sol à un autre (Juste, 1988).

²⁴ capacité d'un élément à passer d'un compartiment du sol à un être vivant (Juste, 1988).

²⁵ non sélectivité des extractants et redistribution potentielle des ETM parmi les différentes phases (Sauvé *et al.*, 1997 ; Bermont, 2001).

fractions spécifiques de procédures d'extraction séquentielles (Woolson *et al.*, 1971 ; Chlopecka et Adriano, 1996 ; Guo et Yost, 1998 ; Krishnamurti et Naidu, 2000 ; Chaignon *et al.*, 2003 ; Tang *et al.*, 2006) ou d'extraction simples (Stephens *et al.*, 2001 ; Ye *et al.*, 2002 ; Margui *et al.*, 2007). Des corrélations significatives entre solubilité et biodisponibilité pourrait améliorer la connaissance des mécanismes de transfert des ETM du sol vers la plante sur les surfaces polluées (Francois *et al.*, 2004) mais il n'existe pas, à l'heure actuelle, de méthode généralement acceptée pour estimer la biodisponibilité des ETM dans les sols (Bovet *et al.*, 2006).

1.3.2. Partitionnement solide-solution : le coefficient de distribution K_d

Définition

A l'origine, le coefficient de distribution K_d représente la pente d'une isotherme d'adsorption linéaire correspondant à la concentration adsorbée d'un ion sur un adsorbant, en fonction de sa concentration dissoute (McBride *et al.*, 1994 ; Lee *et al.*, 1996 ; Christensen *et al.*, 1996, 2000 ; Sastre *et al.*, 2007) (Figure 15). Ce coefficient n'est donc théoriquement applicable que dans le cadre d'un processus d'adsorption à l'équilibre. Cet équilibre est supposé être toujours satisfait : si la concentration en solution vient à diminuer, on suppose qu'une partie du polluant fixé se remette immédiatement en solution afin que le rapport concentration solide / concentration dissoute demeure toujours identique ; c'est l'hypothèse de « réversibilité » de l'adsorption. Par ailleurs, on néglige le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ; c'est l'hypothèse « d'instantanéité » de l'adsorption.

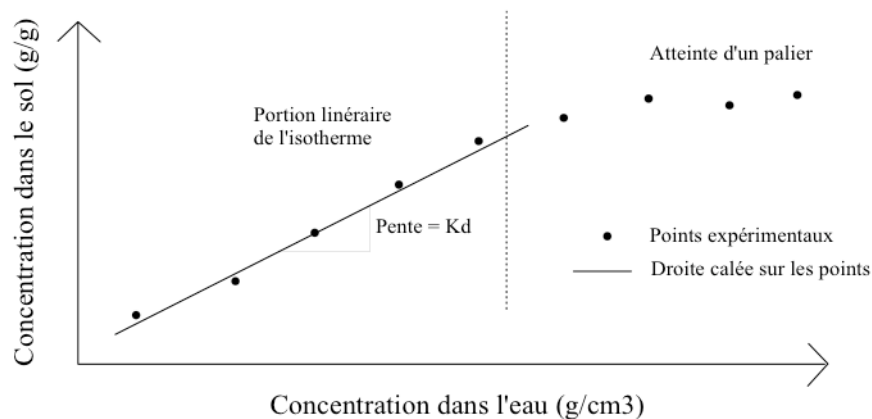


Figure 15 : Illustration schématique d'une isotherme d'adsorption (d'après Blanc *et al.*, 2004).

Le modèle K_d repose également sur les hypothèses suivantes : (i) les solutés sont présents à de faibles concentrations, (ii) la température est constante, (iii) il n'y a pas de compétition entre espèces pour un site particulier, (iv) la quantité de sites de surfaces occupés par des ETM est très faible et n'influe pas sur le comportement des autres sites et (v) il y a une seule espèce en solution et ce soluté présente un comportement idéal en solution.

Inadéquation

Cependant l'inadéquation du modèle linéaire (K_d constant) est obtenue en faisant l'expérience inverse de l'adsorption : l'isotherme de désorption (Figure 16). En effet, bien souvent dans le cas des ETM, on observe que la courbe de désorption ne suit pas la courbe d'adsorption, ce qui est en contradiction avec l'hypothèse de réversibilité d'un modèle linéaire à K_d constant. Janssen *et al.* (1997) critiquent également la méthode employée généralement pour effectuer les isothermes d'adsorption : l'utilisation d'un échantillon de sol sec. En effet, l'échantillon de sol est altéré par le séchage, et la solution de sol obtenue par la suite, au laboratoire, ne sera pas représentative de la solution réelle du sol. La méthode de dopage en ETM lors de la détermination de l'isotherme d'adsorption est également critiquée. En effet, McBride *et al.* (1997) ainsi que Sauvé *et al.* (2000) rapportent qu'au fil du temps, en conditions naturelles, le polluant va se placer dans des conditions de plus en plus proches d'un équilibre qui est en respect avec ses mécanismes spécifiques de rétention (appelé « ageing effect »). Le fractionnement des ETM dans les sols est en effet caractérisé par une rétention initiale rapide, suivi de réactions lentes, dépendant de l'élément, des propriétés du sol, de la concentration du polluant et du temps (Brummer *et al.*, 1988 ; Han et Banin, 1997, 1999 ; Han *et al.*, 2001, 2003). Les ETM sont donc redistribués d'une fraction labile vers une forme plus stable avec le temps (McGrath et Cegarra, 1992 ; McLaren et Ritchie, 1993; Han et Banin, 1997, 1999 ; Han *et al.*, 2003). La procédure de dopage du sol par le polluant à différentes concentrations, afin de déterminer une isotherme d'adsorption, ou de désorption, n'est donc pas représentative des conditions d'équilibre naturel de terrain.

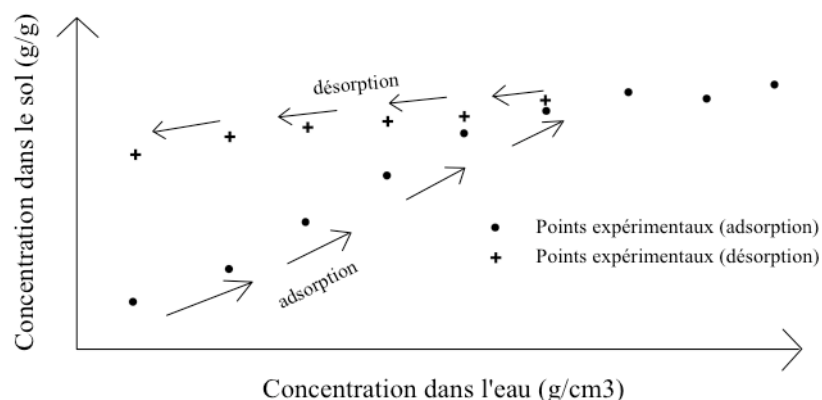


Figure 16 : Illustration d'une absence de réversibilité linéaire à K_d constant entre adsorption et désorption (d'après Blanc *et al.*, 2004).

Utilisation et gamme de valeurs dans les sols

L'inadéquation du modèle théorique de K_d constant a conduit de nombreux chercheurs à utiliser le coefficient de partage K_d comme un rapport variable, à l'équilibre, entre la concentration de l'ETM dans la phase solide et celle dans la phase liquide (Équation 17) permettant d'estimer la mobilité des ETM dans les sols (par exemple Sauvé *et al.*, 2000 ; Sastre *et al.*, 2004). Ici, les expressions du K_d

représentent donc une approche globale où aucune discrimination n'est faite entre les différents processus (adsorption / desorption, précipitation / dissolution,...) mis en jeu dans la distribution de l'élément entre la phase liquide et solide (Bourg, 1986). L'avantage déterminant de l'approche est sa simplicité, d'où son usage fréquent. Nous considérerons donc le K_d , non pas comme une constante thermodynamique mais comme une variable globale, tenant compte de l'ensemble des processus de solubilisation des ETM dans les sols.

$$K_d = [Ms] / [Me]$$

Équation 17 : Expression du coefficient de distribution K_d en $L.kg^{-1}$. $[Ms]$ représente la concentration de l'ETM retenus (en $mg.kg^{-1}$) et $[Me]$ la concentration de l'ETM en solution (en $mg.L^{-1}$).

Cette notion de K_d peut être introduite dans les calculs de transfert de masse sous la forme d'un « facteur de retard ». Le facteur de retard est défini comme le rapport entre la vitesse de transfert d'un front de changement de concentration pour un ETM se fixant (soit $K_d > 0$) et celle d'un traceur idéal de l'eau ($K_d = 0$). Le facteur de retard, R_d , pour le cas de l'advection, s'écrit sous la forme (d'après Berthelin et Bourelle, 1998) (Équation 18) :

$$R_d = 1 + K_d \cdot \rho \cdot (1 - \epsilon) / \theta$$

Équation 18 : Expression du facteur de retard R_d en fonction du K_d où ρ est la masse volumique en $g.cm^{-3}$, ϵ la porosité et θ le degré de saturation.

Ce facteur de retard peut être estimé par des expériences en colonne et permet d'étudier la mobilité des ETM dans les sols et l'effet des facteurs bio-physico-chimiques.

Tableau 3 : Valeurs de K_d dans les sols, issues de la littérature (les valeurs sont en log et N correspond au nombre de publications) (Allison et Allison, 2005).

Elément	K_d	Médiane	N
As	0,3 - 4,3	3,4	22
Cd	0,1 - 5,0	2,9	41
Pb	0,7 - 5,0	4,2	33
Zn	(-1,0) - 5,0	3,1	21
Hg	2,2 - 5,8	3,8	17

Allison et Allison (2005) pour le compte de l'EPA²⁶ résument une étude bibliographique portant, entre autre, sur les valeurs de K_d des ETM dans les sols (Tableau 3), les matières en suspension et les sédiments, issus de 245 articles. Il ressort de cette étude que les valeurs de K_d pour les ETM suivent la tendance générale :

²⁶ Environmental Protection Agency, USA

- K_d (matières en suspension) > K_d (sédiments) > K_d (sols),
- pour les sols : $K_d \text{ Pb} > K_d \text{ Hg} > K_d \text{ As} > K_d \text{ Zn} > K_d \text{ Cd}$.

1.3.3. Modèles empiriques de solubilité des ETM dans les sols

Modélisation empirique et mécanistique

Prédire et modéliser la solubilité des ETM dans les sols est de la plus haute importance dans la gestion des sols pollués. Deux approches peuvent être envisagées.

- La première consiste à établir des relations empiriques, par une analyse de régression multiple, entre, soit la concentration dissoute totale de l'élément, soit la concentration de l'ion libre, et les différentes caractéristiques du sol telles que la concentration totale de l'élément, le pH du sol, la quantité de MO, la CEC, la quantité de phosphore, d'oxydes de Fe et Al (Jopony et Young, 1994 ; Römken et Salomons, 1999 ; Francois *et al.*, 2004 ; Watmough *et al.*, 2005 ; Luo *et al.*, 2006). De Groot *et al.* (1998) obtiennent de meilleurs modèles de prédiction de la solubilité des ETM à partir de la fraction extraite à l'eau plutôt que la fraction extraite au CaCl_2 (Christensen *et al.*, 1989). Ils améliorent encore leurs résultats en utilisant l'activité²⁷ plutôt que la concentration de l'élément dans l'eau. McBride *et al.* (1997) ont développé un modèle semi-empirique (« competitive adsorption model ») qui suppose que l'ion métallique libre (M^{x+}) et l'ion H^+ sont en compétition pour l'adsorption sur les sites d'échange du sol (Sauvé *et al.*, 2000 ; Gray et McLaren, 2006). Ainsi, l'activité du métal dans la solution de sol est reliée au pH du sol, la concentration totale de l'ETM et la quantité de sites potentiels de sorption dans les sols (MO pour McBride *et al.*, 1997 et Sauvé *et al.*, 2000, Équation 19).

$$\log(M) = a + b \times \text{pH} + c \times \log[\text{totalM}] + d \times \log[\text{MO}]$$

Équation 19 : Modèle semi-empirique d'expression de la concentration dissoute du métal M (« Competitive adsorption model », McBride *et al.* 1997) où (M) est l'activité du métal dissous M en mg.L^{-1} , $[\text{totalM}]$ est la concentration totale du métal M dans le sol en mg.kg^{-1} et $[\text{MO}]$ est la MO du sol en g.kg^{-1} .

Gray et McLaren (2006) reprennent le modèle de McBride *et al.* (1997) en considérant la quantité de sites potentiels de sorption dans les sols comme étant représentée par le carbone total ainsi que Fe et Al amorphe (Équation 20) :

²⁷ L'activité chimique d'une espèce correspond à la concentration active de cette espèce. En effet, au sein d'une solution les interactions d'ordre électrostatique entre les différentes espèces amoindrissent leur potentiel de réactivité. Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient inférieur à l'unité, appelé coefficient d'activité.

$$\log(M) = a + b \times pH + c \times \log[totalM] + d \times \log[totalC] + e \times \log[Felibre] + f \times \log[Allibre]$$

Équation 20 : Modèle semi-empirique d'expression de la concentration dissoute du métal M (Gray et McLaren, 2006) où (M) est l'activité du métal dissous M en $mg.L^{-1}$, $[totalM]$ la concentration totale du métal M dans le sol en $mg.kg^{-1}$, $[totalC]$ la concentration totale en carbone en $g.kg^{-1}$ et $[Felibre]$ et $[Allibre]$ la quantité de Fe et Al libre (amorphe) en %.

- La deuxième approche consiste à utiliser un modèle mécanistique décrivant les interactions entre les différents éléments du système (par exemple : NICA, WHAM, GEOCHEM, ECOSAT, MINTEQ, NICA) (Tipping *et al.*, 2003 ; Nolan *et al.*, 2003 ; Schröder *et al.*, 2005 ; MacDonald et Hendershot, 2006).

A l'instar des méthodes de prédiction et de modélisation des concentrations dissoutes en ETM dans les sols, de nombreux auteurs ont également prédit le coefficient de distribution K_d en fonction des propriétés des sols, soit par une méthode empirique (Janssen *et al.*, 1996 ; Janssen *et al.*, 1997 ; Römkens et Salomons, 1999 ; de Groot *et al.*, 1998 ; Impelliteri *et al.*, 2003 ; Degryse *et al.*, 2003 ; Carlon *et al.*, 2004 ; Watmough *et al.*, 2005 ; Luo *et al.*, 2006), semi-empirique (Sauve *et al.*, 2000) ou mécanistique (Tipping *et al.*, 2003 ; McDonald et Hendershot, 2006). Le modèle semi-empirique de Sauve *et al.* (2000) est en fait basé sur celui de McBride *et al.* (1997) (Équation 19) ; l'expression du K_d est donc fonction du pH et de la MO du sol.

De nombreuses disparités existent également entre les méthodes employées pour déterminer le K_d . Le K_d peut être défini comme le ratio entre la fraction échangeable (obtenue grâce à des solutions salines plus ou moins concentrées) et la solution du sol (Goody *et al.*, 1995), le ratio entre la fraction sorbée et la fraction dissoute à l'équilibre (Carlon *et al.*, 2004), ou le ratio entre la concentration totale dans le sol et la solution du sol (obtenue par lixiviation, centrifugation ou par une extraction à l'eau) (Krishnamurti et Naidu, 2003). Sauvé *et al.* (2000), dans une revue critique de plusieurs centaines de valeurs de K_d issues de la littérature, soulignent très justement qu'il n'est pas possible de prendre en considération toutes les méthodologies employées permettant de déterminer le coefficient de distribution K_d malgré que les techniques analytiques et la méthode vont bien évidemment impacter la valeur de K_d .

Ces différents modèles d'expression de la solubilité ou K_d des ETM pourraient être utilisés pour produire des cartes d'évaluation des risques capables de prédire la mobilité des ETM dans les sols (Gray et McLaren, 2006). Ces cartes pourraient être particulièrement utiles aux décideurs afin d'aider à identifier les régions où il serait plus approprié, ou non, d'appliquer des boues d'épuration aux sols agricoles ou décider du meilleur emplacement d'une installation potentiellement émettrice en ETM.

Modélisation de la concentration dissoute et Kd des ETM en fonction des caractéristiques des sols (Etude bibliographique)

Une recherche bibliographique a été menée sur les différents modèles d'expression empiriques (ou semi-empiriques) de la concentration dissoute ou du coefficient de distribution Kd, en fonction des caractéristiques des sols. Les études décrites ici concernent uniquement des expériences de désorption de sols contaminés. Les études concernant les isothermes d'adsorption ou les expériences de désorption suite au dopage du sol en ETM n'ont pas été prises en compte. En revanche, l'estimation de la fraction mobile a été obtenue par divers extractants (solution de sol, extraction à l'eau, solutions salines...).

• Expressions de la concentration dissoute en ETM

Le pH du sol et la concentration totale en Zn sont des variables significatives de l'expression de la concentration soluble en Zn dans bon nombre d'études (Tableau 4). Le Fe, soit total (TotalFe) soit amorphe (FeAmorphe), est une variable significative pour Schröder *et al.* (2005) et Gray et McLaren (2006), respectivement. La MO²⁸ est également une variable significative d'expression de la solubilité de Zn. Enfin, Römken et Salomons (1999) et François *et al.* (2004) montrent que la CEC ou certaines fractions granulométriques (argiles et sables fins) peuvent être des variables significatives.

Tableau 4 : Expressions de la concentration dissoute en Zn en fonction des caractéristiques du sol. La qualité des modèles est estimée par le coefficient de détermination R², le test F de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$) et le nombre d'échantillons de sol (N).

Auteurs	Régresseurs	R²	Test F	N
Watmough <i>et al.</i> , 2005	pH	0,53	< 0,001	46
Römken et Salomons, 1999	pH CEC	0,83	< 0,001	100
McBride <i>et al.</i> , 1997	pH TotalZn	0,86	< 0,15	31
Luo <i>et al.</i> , 2006	pH TotalZn	0,75	< 0,0001	40
Zhao <i>et al.</i> , 1999	pH TotalZn Corg	n.d.	n.d.	72
Sauve <i>et al.</i> , 2000	pH TotalZn MO	0,62	< 0,001	212
Gray et McLaren, 2006	pH TotalZn FeAmorphe	0,75	< 0,05	48
Tipping <i>et al.</i> 2003	pH TotalZn COD pdm	0,57	< 0,01	99
Schroder <i>et al.</i> , 2005	pH TotalZn Corg TotalFe	n.d.	< 0,05	48
Francois <i>et al.</i> , 2004	pH MO argile sable fins	0,42	< 0,1	458

Pour Cd, le pH du sol et la concentration totale sont également des variables significatives de l'expression de la concentration soluble en Cd dans bon nombre d'études (Tableau 5). La MO²⁹ est une variable significative de l'expression de la solubilité de Cd ainsi que le Fe ou le Mn total (TotalMn) (Schröder *et al.*, 2005). Enfin Römken et Salomons (1999) et François *et al.* (2004)

²⁸ soit totale (MO), soit exprimée en carbone organique (Corg), soit en carbone organique dissous (COD), soit en perte de masse (pdm).

²⁹ soit totale, soit exprimée en Corg, soit en COD, soit en carbone total (CT), soit en pdm.

montrent que la CEC ou certaines fractions granulométriques (argiles et sables grossiers) peuvent également être des variables significatives.

Tableau 5 : Expressions de la concentration dissoute en **Cd** en fonction des caractéristiques du sol. La qualité des modèles est estimée par le coefficient de détermination R^2 , le test F de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$) et le nombre d'échantillons de sol (N). n.d. : non déterminé.

Auteurs	Régresseurs	R^2	Test F	N
Watmough <i>et al.</i> , 2005	pH	0,42	< 0,001	46
Luo <i>et al.</i> , 2006	pH	0,59	< 0,0001	40
Römken et Salomons, 1999	pH CEC	0,76	< 0,001	100
Meers <i>et al.</i> , 2005	pH TotalCd	n.d.	n.d.	29
McBride <i>et al.</i> , 1997	pH TotalCd MO	0,93	< 0,15	31
Sauve <i>et al.</i> , 2000	pH TotalCd MO	0,88	< 0,001	751
Gray et McLaren, 2006	pH TotalCd TotalC	0,5	< 0,001	125
Tipping <i>et al.</i> 2003	pH TotalCd COD pdm	0,55	< 0,01	99
Francois <i>et al.</i> , 2004	pH MO argiles sables grossiers	0,48	< 0,1	458
Schroder <i>et al.</i> , 2005	pH TotalCd Corg COD TotalFe TotalMn argiles	n.d.	< 0,05	48

Pour Pb, le pH du sol et la concentration totale sont des variables significatives de l'expression de la concentration soluble en Pb dans bon nombre d'études (Tableau 6). La MO³⁰ est également une variable significative. Enfin, certains auteurs montrent que le Mn total, certaines fractions granulométriques (argiles et sable fins), ainsi que la concentration en phosphate dissous (PO₄) peuvent également être des variables significatives (Sauve *et al.*, 1997 ; Schroder *et al.*, 2005 ; François *et al.*, 2004).

Tableau 6 : Expressions de la concentration dissoute en **Pb** en fonction des caractéristiques du sol. La qualité des modèles est estimée par le coefficient de détermination R^2 , le test F de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$) et le nombre d'échantillons de sol (N).

Auteurs	Régresseurs	R^2	Test F	N
Watmough <i>et al.</i> , 2005	pH	0,72	< 0,001	46
McBride <i>et al.</i> , 1997	pH MO	0,6	< 0,15	31
Sauve <i>et al.</i> , 2000	pH TotalPb	0,35	< 0,001	204
Gray et McLaren, 2006	TotalPb TotalC	0,78	< 0,001	60
Sauvé <i>et al.</i> , 1997	pH TotalPb PO ₄	0,41	< 0,001	84
Tipping <i>et al.</i> 2003	pH TotalPb COD pdm	0,81	< 0,01	99
Schroder <i>et al.</i> , 2005	pH TotalPb COD TotalMn argiles	n.d.	< 0,05	48
Francois <i>et al.</i> , 2004	pH TotalPb MO argiles sables fins	0,61	< 0,1	458

Pour As, peu d'études rapportent des expressions de la concentration dissoute en As en fonction des caractéristiques du sol. Schroder *et al.* (2005) expriment la solubilité de As en fonction du pH du sol, de la quantité totale de As dans le sol, de la teneur en carbone organique, de la concentration en Fe et la teneur en argiles, de manière significative ($p < 0,05$) (Tableau 7). Huang *et al.* (2006) établissent des corrélations entre la fraction mobile de As (extrait par NaH₂PO₄) et plusieurs composantes du sol pour

³⁰ soit totale, soit exprimée en COD, soit en CT, soit en pdm.

2 types de sol (potager et champs de riz). Dans les deux cas, la concentration totale de As ainsi que la concentration en oxydes de Fe amorphes sont des régresseurs significatifs de l'expression de la concentration dissoute de As.

Tableau 7 : Expressions de la concentration dissoute en As en fonction des caractéristiques du sol. La qualité des modèles est estimée par le coefficient de corrélation r , le test F de Fisher ($\alpha = 0,05$) et le nombre d'échantillons de sol (N).

Auteurs	Régresseurs	r	Test F	N
Schroder <i>et al.</i> , 2005	pH TotalAs Corg TotalFe argile	n.d.	< 0,05	48
Huang <i>et al.</i> , 2006	TotalAs / pH / MO / FeAmorphe	0,74 / 0,47 / 0,60 / 0,38	< 0,01	174 (Potager)
Huang <i>et al.</i> , 2006	TotalAs / FeAmorphe	0,53 / 0,87	< 0,01	36 (Champs de riz)

• Expressions du Kd des ETM

D'après le Tableau 8, regroupant des études concernant l'expression des coefficients de distribution Kd des ETM étudiés en fonction des caractéristiques du sol, le pH est, ici encore, la variable prédominante pour Pb, Cd et Zn mais pas pour As.

Tableau 8 : Expressions des coefficients de distribution Kd de As, Cd, Pb et Zn en fonction des caractéristiques du sol. La qualité des modèles est estimée par le coefficient de détermination R^2 , le test F de Fisher ($\alpha = 0,05$) et le nombre d'échantillons de sol (N).

Auteur	Elément	Régresseurs	R^2	Probabilité	N
Janssen <i>et al.</i> , 1997	KdAs	FeAmorphe	0,85	< 0,0001	20
de Groot <i>et al.</i> , 1998	KdAs	Pdm FeAmorphe AlAmorphe	0,39	< 0,001	46
Sauve <i>et al.</i> , 2000	KdCd	pH	0,47	< 0,001	830
Janssen <i>et al.</i> , 1997	KdCd	pH	0,74	< 0,0001	20
Watmough <i>et al.</i> , 2005	KdCd	pH	0,7	< 0,001	46
Sauve <i>et al.</i> , 2000	KdCd	pH MO	0,61	< 0,001	751
Luo <i>et al.</i> , 2006	KdCd	pH TotalCd	0,7	< 0,0001	40
de Groot <i>et al.</i> , 1998	KdCd	pH AlAmorphe	0,81	< 0,001	45
Loux <i>et al.</i> , 2005	KdCd	pH Corg Sables	0,78	< 0,01	676
Carlou <i>et al.</i> , 2004	KdPb	pH	n.d.	n.d.	247
Watmough <i>et al.</i> , 2005	KdPb	pH	0,69	< 0,001	46
Sauve <i>et al.</i> , 2000	KdPb	pH TotalPb	0,56	< 0,001	204
Janssen <i>et al.</i> , 1997	KdPb	pH FeAmorphe	0,71	< 0,0001	20
de Groot <i>et al.</i> , 1998	KdPb	pH fraction granulo (2-38 μ m)	0,84	< 0,001	45
Loux <i>et al.</i> , 2005	KdPb	pH Corg Sables	0,76	< 0,01	432
Watmough <i>et al.</i> , 2005	KdZn	pH	0,68	< 0,001	46
Janssen <i>et al.</i> , 1997	KdZn	pH	0,85	< 0,0001	20
Sauve <i>et al.</i> , 2000	KdZn	pH TotalZn	0,57	< 0,001	298
Luo <i>et al.</i> , 2006	KdZn	pH TotalZn	0,73	< 0,0001	40
Yin <i>et al.</i> , 2002	KdZn	pH MO	0,83	< 0,05	15
de Groot <i>et al.</i> , 1998	KdZn	pH argile AlAmorphe	0,84	< 0,001	46

Que ce soit pour l'expression de la concentration dissoute ou du Kd, le pH du sol et la concentration totale semblent être les variables les plus significatives pour Cd, Pb et Zn. En Annexe 1 est présenté un travail complémentaire d'expression mécanistique du Log Kd en fonction du pH pour différents processus de sorption. Les études portant sur As dans ce domaine sont peu nombreuses, celles concernant Hg, si elles existent, n'ont pas été trouvées durant cette recherche bibliographique. Pour As, la concentration totale ainsi que la teneur en oxydes de Fe ont été les variables les plus significatives dans l'expression de la concentration dissoute ou du Kd.

1.3.4. Objectifs scientifiques

Influence de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM dans les sols dans le contexte du changement global

La synthèse bibliographique montre que de nombreuses études ont été menées afin d'exprimer l'équilibre solide-solution des ETM en fonction des caractéristiques du sol. En revanche, peu d'études ont été menées sur l'influence de facteurs environnementaux, et de leurs variations, sur la mobilité des ETM. D'autant que, pour la première fois en 2001, le Groupe Intergouvernemental d'experts sur l'Evolution du Climat (GIEC), conclue dans leur troisième rapport que « la majeure partie du réchauffement observé ces 50 dernières années est **probablement (66 à 90 % de probabilité)** due à l'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre » (IPCC, 2001³¹). Dans leur quatrième rapport paru en 2007, les experts concluent : « Le réchauffement du système climatique est sans équivoque, car il est maintenant évident dans les observations de l'accroissement des températures moyennes mondiales de l'atmosphère et de l'océan, de la fonte généralisée de la neige et de la glace, et de l'élévation du niveau moyen mondial de la mer » et « L'essentiel de l'accroissement observé sur la température moyenne globale depuis le milieu du XX^{ème} siècle est **très vraisemblablement (90 à 99 % de probabilité)** dû à l'augmentation observée des gaz à effet de serre d'origine anthropique. On peut maintenant discerner des influences humaines dans d'autres aspects du climat, comme le réchauffement de l'océan, les températures continentales moyennes, les températures extrêmes et la structure des vents. » (IPCC, 2007).

Il est donc primordial de prendre en considération et de prévoir, dès aujourd'hui, les conséquences à moyen et long terme des variations de facteurs environnementaux, induites par le changement climatique, sur les processus biogéochimiques de mobilisation des ETM dans les sols. Le changement climatique ainsi que le changement d'utilisation des sols associés à la pollution des sols et des sédiments, peuvent avoir des impacts négatifs et de grande échelle sur les quantités et la qualité de

³¹ Les rapports du GIEC sont téléchargeables à l'adresse suivante : <http://www.ipcc.ch/ipccreports/assessments-reports.htm>

l'eau dans le monde. Les connaissances actuelles sur lesquelles sont fondées les modes de gestion des bassins versants ne sont pas suffisantes pour traiter de ces effets.

Le changement climatique, comme l'augmentation des températures et du taux de CO₂ sont susceptibles d'affecter la biogéochimie du sol (Van Ittersum *et al.*, 2003). Ces deux facteurs pourraient stimuler l'activité microbologique du sol et ainsi influencer le pH et les conditions d'oxydo-réduction du sol (Karnosky, 2003). Une augmentation de l'activité microbienne du sol pourrait augmenter le taux de CO₂ dans la solution du sol, la consommation de l'oxygène et la transformation des composés azotés, modifiant ainsi les conditions de pH et d'oxydo-réduction. Parallèlement, le changement dans la distribution spatiale et temporelle des précipitations, accompagné par une augmentation du risque d'inondations et de sécheresse (IPCC, 2001 ; Eckardt et Ulbrich, 2003) pourrait modifier le régime hydrique et donc la disponibilité en oxygène et les conditions d'oxydo-réduction induites. De plus, le changement d'utilisation des sols (urbanisation par exemple) et une mauvaise gestion des sols peuvent également induire une augmentation des inondations (Mansouri *et al.*, 2005) et modifier la mobilité des ETM. Ainsi, le changement climatique et le changement d'utilisation des sols peuvent potentiellement induire des variations de facteurs environnementaux dits « sensibles au changement global » sur la mobilité des ETM dans les sols. Le **Chapitre 2** traite donc de l'effet de facteurs tels que la température, la composition de la phase gazeuse, la modification de pH et l'activité microbienne sur la mobilité des ETM d'échantillons de sol représentatifs de 3 sites d'étude des bassins de la Meuse et de l'Ebre en Europe. Une partie de cette étude est parue dans *Environmental Pollution* 148 (2007) et présentée en Annexe 12. Le **Chapitre 3** traite plus précisément de l'effet de la composition de la phase gazeuse et d'une concentration plus ou moins élevée en CO₂(g) sur la solubilisation des ETM.

Estimation et modélisation de la phytodisponibilité des ETM dans les sols

La variation des facteurs environnementaux modifie potentiellement la fraction mobile, susceptible d'être transférée à la plante. De nombreux auteurs ont étudié les corrélations entre la fraction mobile et la fraction phytodisponible des ETM dans les sols. Le **Chapitre 4** traite donc des corrélations entre la fraction mobile obtenue sous l'influence des variations de facteurs environnementaux (Chapitre 2), et la phytodisponibilité des ETM dans le sol. De plus, peu d'étude tentent de modéliser l'accumulation des ETM dans les plantes en fonction des caractéristiques des sols par une analyse de régression multiple et encore moins par une procédure de type « stepwise » (Tudoreanu et Phillips, 2004). Une étape de modélisation de la phytodisponibilité des ETM a donc été entreprise à l'aide d'un test rapide et reproductible et a permis de proposer des modèles d'expression de la concentration accumulées dans les plantes et des facteurs de transfert sol-plante des ETM pour les échantillons des 3 sites d'étude des bassins de la Meuse et de l'Ebre en Europe.

2. Effets de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM dans le contexte du changement global

2.1. OBJECTIFS

L'objectif de l'étude est d'analyser l'effet de la variation de facteurs environnementaux sur la mobilité de As, Pb, Zn, Cd et Hg d'échantillons de sol représentatifs de l'hétérogénéité de contamination de 3 sites d'étude localisés dans les bassins de la Meuse et de l'Ebre en Europe. Il s'agit également de déterminer dans quelle proportion les ETM sont influencés par les variations des facteurs environnementaux ou par l'effet inhérent à la nature même du sol. Le dernier objectif consiste à modéliser les variations des concentrations dissoutes et du coefficient de distribution K_d des ETM en fonction des facteurs environnementaux et en fonction des caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques intrinsèques des échantillons de sol.

2.2. MATERIELS ET METHODES

2.2.1. Sites d'étude et campagnes d'échantillonnage

Deux bassins versants européens ont été sélectionnés, dans le cadre du projet AQUATERRA, pour les travaux effectués par le groupe de travail BGC3. Il s'agit du bassin de la Meuse (France, Belgique et Pays-bas) et du bassin de l'Ebre (Espagne). Ces deux bassins versants se différencient par :

- un contraste **climatique** : (i) le bassin de la Meuse est représentatif des bassins d'Europe du Nord dont le climat est tempéré et océanique tandis que (ii) le bassin de l'Ebre est représentatif des bassins d'Europe du Sud dont le climat est semi-aride et méditerranéen
- un contraste de **pollution** : (i) le long de la Meuse, de nombreux problèmes de contamination (sédiments, sols et eaux souterraines) sont particulièrement liés aux **activités industrielles passées** (métaux lourds, PCB et HAP) notamment métallurgiques. C'est ainsi que, durant le siècle dernier, de grandes quantités d'ETM se sont accumulées dans certaines parties de la plaine alluviale hollandaise du bassin de la Meuse où de nombreux champs captants sont localisés (Schröder *et al.*, 2005). La Meuse et ses affluents ont également été intensivement utilisés en tant que décharge de déchets domestiques, industriels et miniers. (ii) la plaine alluviale et le delta de l'Ebre sont le lieu d'une **agriculture intensive** qui amène, à cause de l'irrigation, des problèmes de déficit hydraulique (en moyenne $300 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ sont issus du fleuve, réduisant le débit naturel à $430 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Cette agriculture requiert une large utilisation de pesticides, principale source de pollution (DDT et PCB) de la partie aval du bassin du fait de leur ancienne production et de leur utilisation (Lacorte *et al.*, 2006 ; Terrado *et al.*, 2006). Il

existe également une pollution historique de Hg issu de la production de composés organochlorés.

Bassin de la Meuse

La Meuse est un fleuve d'environ 925 km de long pour une surface de bassin de 33 000 km². Le fleuve prend sa source au Nord de la France, traverse la Belgique et les Pays-Bas pour se jeter dans la Mer du Nord (Figure 17).

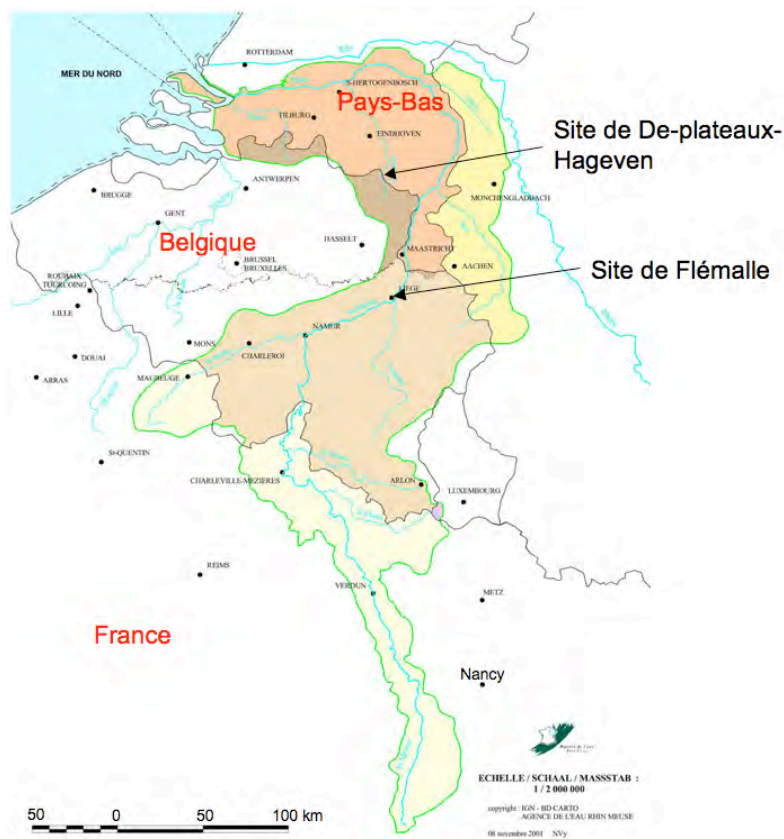


Figure 17 : Localisations des 2 sites d'étude du bassin de la Meuse : le site de De plateaux-Hageven localisé dans le sous-bassin du Dommel et le site de Flémalle.

Deux sites localisés dans le bassin de la Meuse ont été étudiés (Figure 17) :

- le site de De plateaux-Hageven aux Pays-Bas localisé dans le sous-bassin du Dommel où une décharge ainsi qu'un dépôt séculaire atmosphérique de cendres de Zn ont contaminé une réserve naturelle,
- et le site de Flémalle en Belgique où se situe une friche industrielle d'une ancienne cokerie.

• Le site de De plateaux-Hageven

Description du site

Le site se situe en bordure du Dommel, dans la réserve naturelle de «De plateaux-Hageven» à la frontière entre Belgique et Pays-Bas (Figure 17). Le Dommel est un affluent de la Meuse, s'écoulant au travers d'une zone industrielle de production de Zn. Depuis un siècle, ces activités, présentes des deux côtés de la frontière belge et hollandaise, ont conduit au dépôt atmosphérique de Zn et Cd (son association avec Zn est favorisée par ses propriétés chalcophiles) sur les terrains agricoles et les réserves naturelles alentours. L'abondance de la dispersion des ETM issus de fonderies de Zn dans la région du Dommel est bien documentée (Sonke *et al.*, 2002). Le site d'étude est non seulement impacté par le dépôt atmosphérique de cendres mais aussi par un ancien dépôt (décharge) de cendres d'origine industrielle (fonderies de Zn) à même le sol de la réserve naturelle. La végétation est absente au niveau de la zone de décharge, tandis qu'en bordure la végétation (bouleau, graminée, molinie) a pu reprendre ses droits.

La carte pédologique (Soil Map of the European Communities 1 :1 000 000, Commission of the European Communities) a permis de connaître le type de sol présent sur le site. Ainsi, le site de De plateaux-Hageven présente des sols podzolisés développés sur des sables d'origine alluviale et caractérisés, dans un premier temps, par un horizon d'accumulation B apparemment podzolique. L'horizon B podzolique est l'horizon obligatoire d'un podzosol. Il est caractérisé par une accumulation de produits amorphes constitués par des MO et de Al, avec ou sans Fe. Un solum caractéristique d'un podzosol se présente sous la forme O/A/E/Bh/Bs (Baize et Girard, 1992 ; Figure 18).

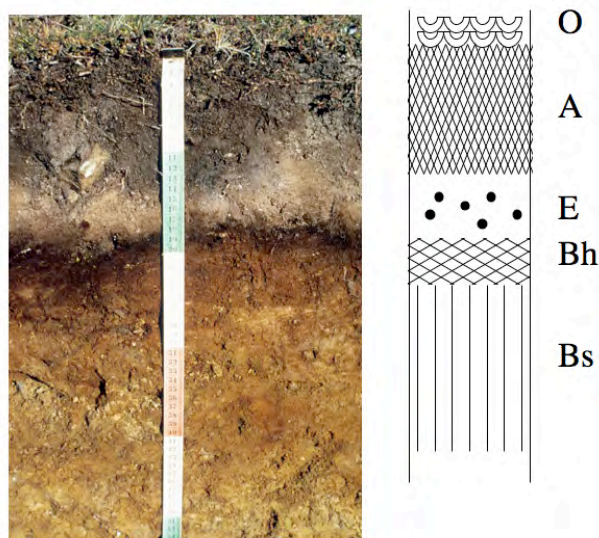


Figure 18 : Profil type d'un podzosol.

L'horizon O est la litière du sol composée essentiellement de végétaux en cours de transformation biologique plus ou moins avancée. L'horizon A est organo-minéral, composé de MO et de sable. Il présente une structuration pédologique généralisée d'origine biologique (action de la faune, des racines et des MO). C'est à partir de cet horizon que les ETM, toxiques ou non, peuvent être émis vers les horizons plus profonds du sol. L'horizon E est éluvial, essentiellement composé de sable. Il peut être une zone de transfert rapide des ETM, sous forme complexée à des substances organiques solubles. L'horizon Bh est le premier horizon d'accumulation de l'horizon podzolique. Il est caractérisé par une accumulation résultant d'une précipitation des complexes du Fe associés aux substances organiques (essentiellement humiques). L'horizon Bs est le deuxième horizon d'accumulation de l'horizon podzolique. Il est le siège d'une accumulation de l'Al complexé aux MO (essentiellement sous forme d'acides fulviques).

Plan d'échantillonnage

L'ancien dépôt de cendres est susceptible d'impacter la rivière Dommel située à quelques dizaines de mètres. L'échantillonnage a donc été réalisé à partir de la zone fortement contaminée, puis en aval du sens supposé d'écoulement de la nappe vers le Dommel. Trois points de prélèvement ont été définis sur une ligne d'une vingtaine de mètres de long environ. Chaque point de prélèvement correspond à une zone différente (Figure 19). La zone 1 est située en bordure de la source de contamination (dépôt de cendres de Zn), tandis que les zones 2 et 3 se trouvent consécutivement dans le sens supposé d'écoulement de la nappe, suivant, *a priori*, un gradient d'anthropisation décroissant. Une quatrième zone, excentrée par rapport à la zone de dépôt, a été échantillonnée en tant que référence de sol naturel non remanié. La campagne d'échantillonnage s'est déroulée le 17 Novembre 2004.

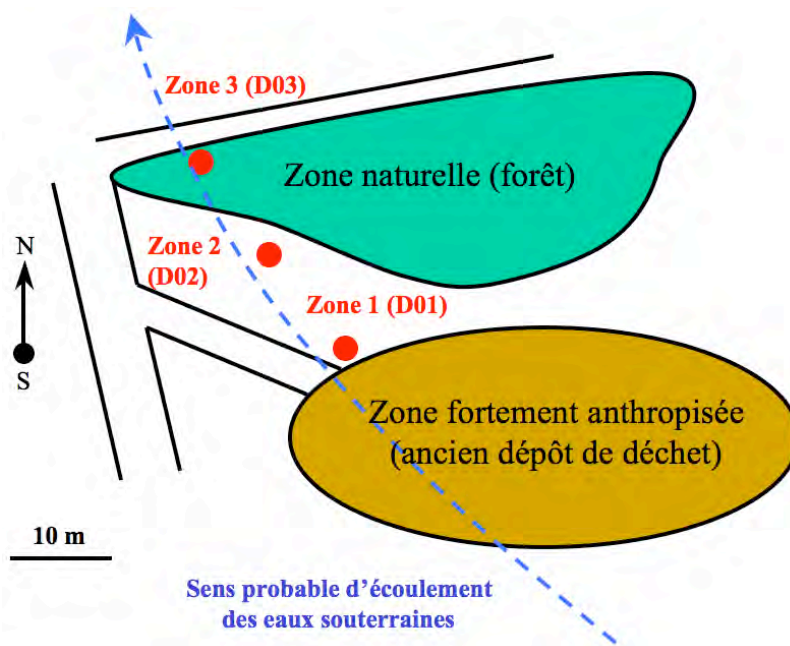


Figure 19 : Localisation des zones d'échantillonnage du site de De plateaux-Hageven.

• Le site de Flémalle

Description du site

L'ancienne cokerie de Flémalle est située Rue de Flémalle, sur la rive gauche de la Meuse, à la limite des communes de Flémalle et de Seraing aux environs de Liège (Belgique) (Figure 20). Sa superficie est d'environ 7,3 ha. La zone est classée comme étant une ancienne zone industrielle, et la pollution rencontrée est une pollution mixte : organique et minérale.

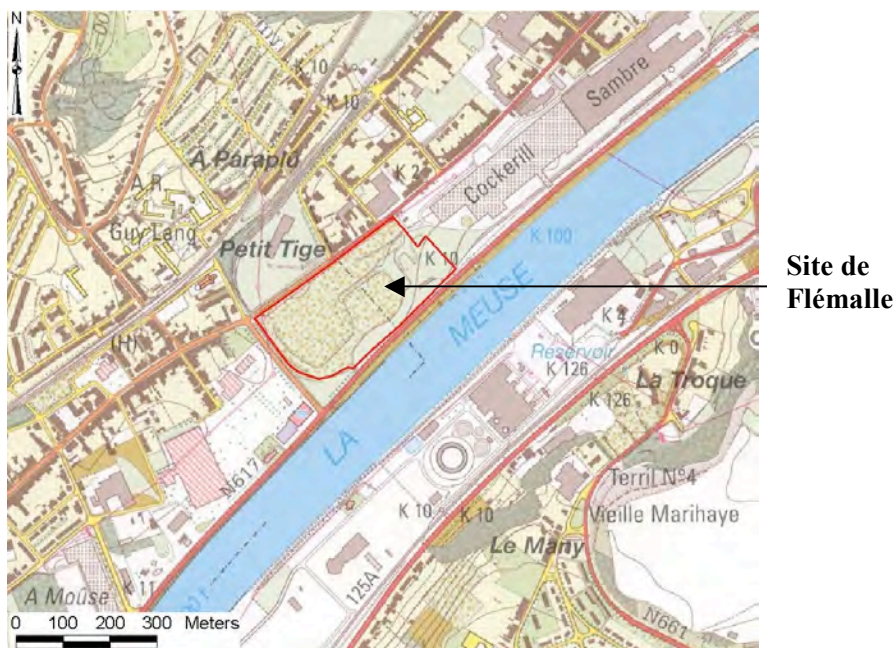


Figure 20 : Localisation du site de la cokerie de Flémalle sur la carte IGN (SPAQUE, 2004).

Les zones au droit du site sont :

- au Nord-Ouest, de l'autre côté de la chaussée, une zone industrielle et une zone d'habitat ;
- au Nord-Est et au Sud-Est, de l'autre côté de la Meuse, des zones industrielles ;
- au Sud-Ouest, de l'autre côté de la chaussée, une zone d'habitat, une zone commerciale.

Historique des activités et occupation actuelle (SPAQUE, 2004)

En 1922, une première cokerie est installée sur la partie Est du site. Elle comprend à cette époque une batterie de 45 fours à coke³², une zone pour le stockage et la préparation du charbon pour le traitement du gaz brut, et pour la récupération des sous-produits et le criblage du coke. En 1950, une seconde cokerie est installée sur la zone Ouest du site. Elle comprend 44 fours à coke ainsi que les installations annexes. Ces deux cokeries fonctionnent en collaboration jusqu'en 1975, date à laquelle la première

³² Le coke est obtenu par distillation de la houille dans un four à l'abri de l'air.

cokerie, sur la partie Est, cesse ses activités. En 1984, toutes les activités restantes sur le site sont arrêtées. L'implantation des bâtiments à cette époque figure sur l'extrait de la photo aérienne de 1984 (Figure 21). En 1990, les installations sont démontées pour une mise à nu du site. La végétation reprit ensuite ses droits sur certaines parties du site. La Figure 22, montrant l'état actuel du site, indique qu'il existe cependant des zones de dépôt de déchets provenant des activités passées et de nombreuses zones fortement polluées où la végétation ne repousse pas.



Figure 21 : Implantation des bâtiments sur le site de Flémalle en 1984 (SPAQUE, 2004).



Figure 22 : Etat actuel et matériaux résiduels sur le site de Flémalle (SPAQUE, 2004).

Situation géologique et hydrogéologique (SPAQUE, 2004)

Deux nappes sont présentes sur le site (Figure 23):

- la nappe des limons, non continue, perchée dans la couche des remblais ;
- la nappe des graviers de Meuse, présente à partir de 5,5 m de profondeur. Le gravier de la Meuse est entièrement saturé et l'écoulement est dirigé vers la Meuse.

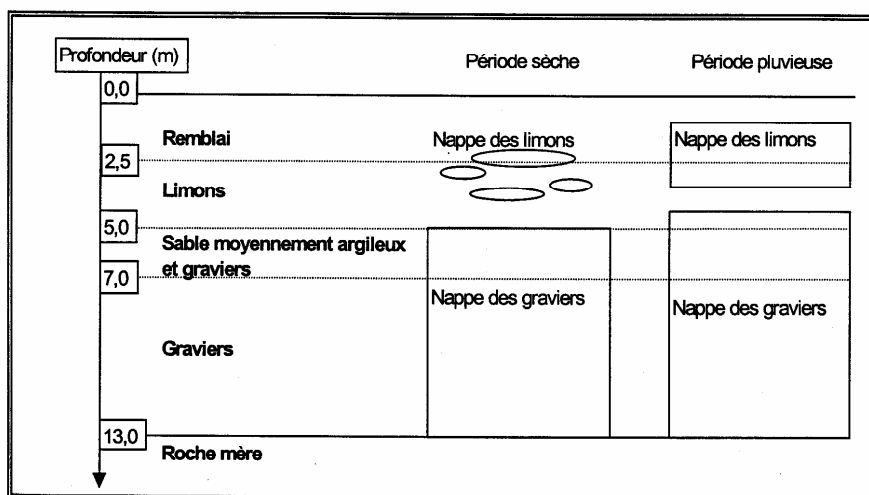


Figure 23 : Position des nappes en période sèche et humide du site de Flémalle (SPAQUE, 2004).

Ces nappes présentent donc deux types de fonctionnement selon la période de l'année (sèche et pluvieuse) et il n'est pas exclu que les nappes fusionnent en période de forte alimentation en eau.

Plan d'échantillonnage

L'ancienne cokerie de Flémalle est une friche industrielle fortement contaminée en polluants inorganiques (ETM, cyanures, huiles minérales) et organiques (BTEX³³, HAP³⁴, phénols). La SPAQUE, agence belge responsable de l'Etude Détaillée des Risques (EDR) du site de Flémalle, a mené 5 campagnes sur le site, entre 1992 et 2002, portant sur la qualité des sols et des eaux souterraines. Les normes concernant les sols et utilisées dans le cadre de l'EDR sont issues de l'Arrêté du Gouvernement Wallon du 4 mars 1999 (Annexe 7). La conclusion de cette étude au sujet de la contamination en ETM des échantillons de sol est la suivante (SPAQUE, 2004) : « Fortes contaminations (supérieures aux Valeurs d'Intervention VI) en métaux lourds mesurées principalement au Nord-Ouest du site (une réserve doit quand même être émise sur la localisation de la contamination, vu le nombre moins important de résultats obtenus sur ces paramètres dans les études). Les concentrations maximales dépassent de plus de 10 fois la VI. Les ETM sont présents sur toute l'épaisseur du remblai jusque dans le limon. La délimitation de la contamination est estimée atteinte dans cette couche vers 6 m de profondeur. La dispersion horizontale des contaminants à l'extérieur du site n'est pas connue. ». La partie Nord-Ouest (Figure 24) est particulièrement contaminée et a été bien caractérisée au niveau des concentrations totales en contaminants. La contamination en HAP est présente sur l'ensemble du site et particulièrement au Nord-Ouest. Pour les

³³ Benzène, Toluène, Ethylène, Xylène.

³⁴ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

BTEX, la contamination est surtout localisée au Nord et Nord-Ouest du site. Les cyanures, phénols et huiles minérales sont également présents en fortes concentrations sur la partie Nord-Ouest du site.

Concernant l'eau souterraine, un transfert important des contaminants a pu être observé. Des concentrations supérieures, voire largement supérieures, aux VI (selon diverses normes flamandes, bruxelloises et wallones) pour les cyanures, huiles minérales, HAP, BTEX et ETM ont été mesurées dans les 2 nappes souterraines (excepté pour les cyanures où seule la nappe des graviers a été impactée, Figure 23). La contamination en huile minérale, BTEX et HAP est considérée comme limitée au site, cependant pour les autres contaminants, la dispersion verticale et horizontale n'est pas connue. Cette contamination, notamment en ETM, est susceptible de contaminer la Meuse et l'écosystème sur de très longues distances. De plus, d'après les études réalisées par la SPAQUE, la partie Nord-Est n'a pas été entièrement caractérisée en terme de concentrations totales en ETM. La stratégie d'échantillonnage a donc consisté, à l'aide de la SPAQUE, à effectuer des tranchées de sol à différentes localisations du site, y compris la partie Nord-Est, de manière à pouvoir caractériser l'hétérogénéité du site. Les prélèvements d'échantillons de sol (cf. 2.2.2) ont été effectués à même les tranchées, environ à la moitié de l'épaisseur du remblais puis dans la partie haute du limon. La localisation des 9 tranchées (T1, T2, T3, T5, T6, T7, T8, T12 et T13), échantillonnées le 19 et 20 Avril 2005 par le LIMOS et le BRGM, est présentée en Figure 24. Seize échantillons de sol ont été prélevés au niveau des 9 tranchées : 9 échantillons ont été prélevés dans les remblais (T1R, T3R, T3R', T5R, T6R, T7R, T8R, T12R et T13R) et 7 dans les limons (T1L, T2L, T3L, T5L, T6L, T8L et T12L).

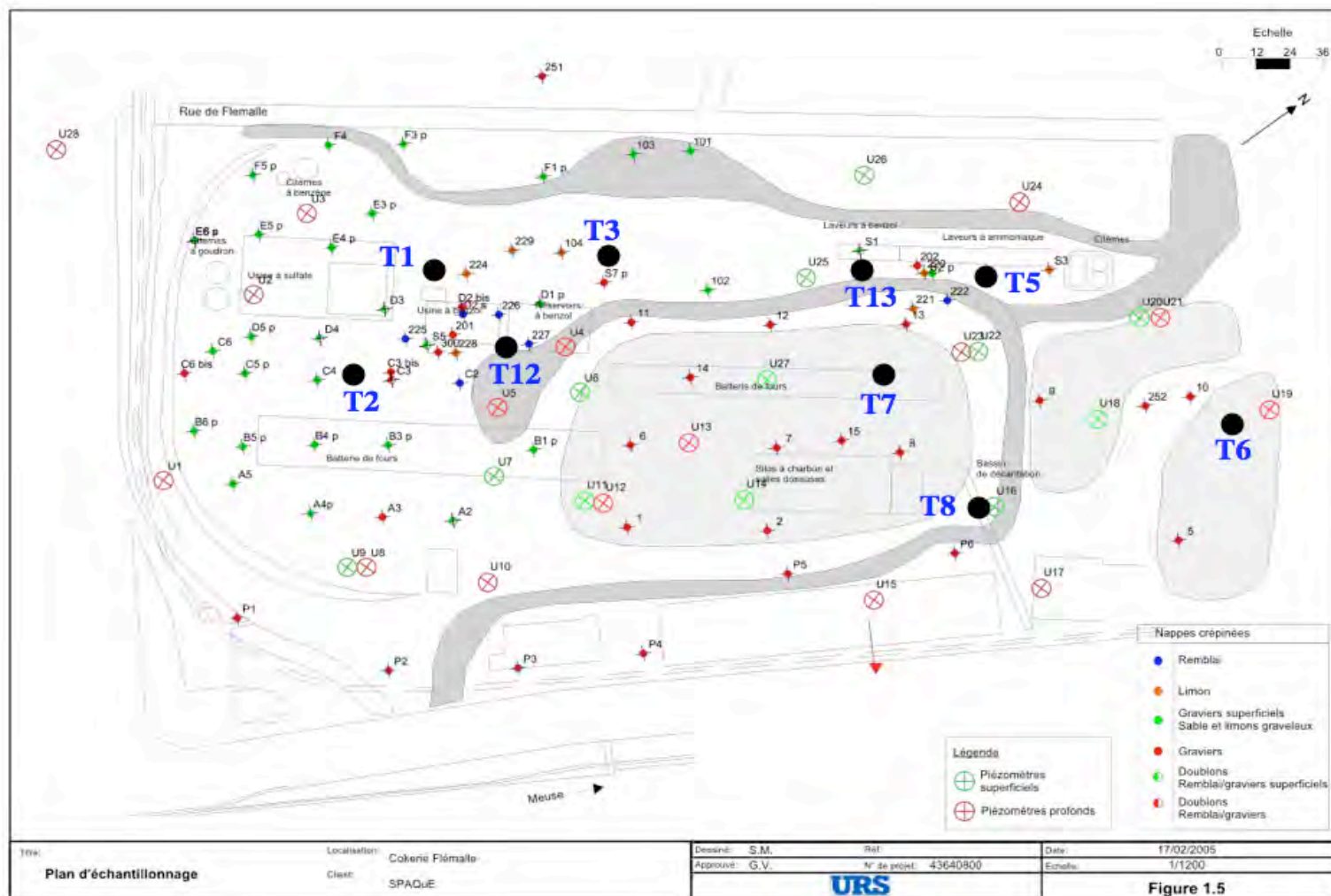


Figure 24 : Localisation des tranchées où les échantillons de sols ont été prélevés sur le site de Flémalle.

Bassin de l'Ebre

L'Ebre est un fleuve d'environ 928 km de long pour une surface de 85 550 km². Le fleuve prend sa source au Nord-Ouest de l'Espagne pour se jeter dans la Mer Méditerranée. L'Ebre est un fleuve méditerranéen typique, caractérisé par de faibles débits mais des inondations ponctuelles importantes. Une partie du bassin hydrographique de l'Ebre correspond au sous-bassin de la rivière Gallego, un affluent de l'Ebre (Figure 25).

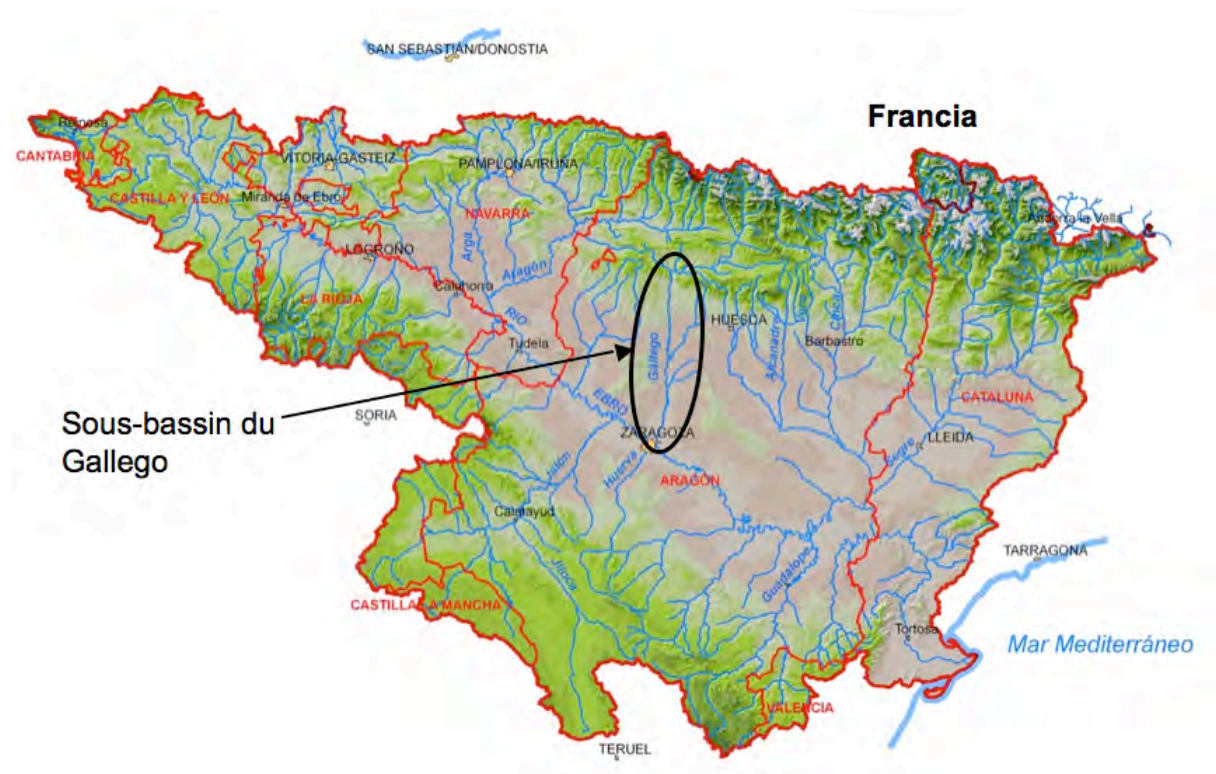


Figure 25 : Le bassin de l'Ebre et le sous-bassin Gallego.

• Le sous-bassin Gallego

Description

La rivière Gallego se situe dans la plaine alluviale de l'Ebre qui, d'un point de vue hydrogéologique, présente une importante perméabilité. La luzerne, le maïs et le blé y sont principalement cultivés. Le sous-bassin Gallego comporte des sols brunifiés de différentes natures (Cambisols, Xérosols et Fluvisols brunifiés pour les zones alluviales). Les sols brunifiés sont caractérisés par la présence d'un horizon structural (horizon S) à structure pédique très nette. Leur pédogénèse est marquée par des altérations modérées et par une faible néogénèse d'argiles. Un solum caractéristique d'un brunisol sous culture se présente sous la forme LA ou LS/S (Figure 26). Les horizons LA et LS correspondent aux horizons A et S labourés (L). Les transformations induites par l'activité agricole sont d'origine mécanique. L'horizon A est organo-minéral et présente une structuration pédologique généralisée

d'origine biologique. L'horizon S diffère des horizons A car il n'est pas le siège de l'humification primaire et qu'il ne présente pas une structuration d'origine biologique. En climat méditerranéen, ces sols peuvent être plus ou moins influencés par la dynamique de l'eau et des sels solubles (carbonates, sulfates et chlorures).

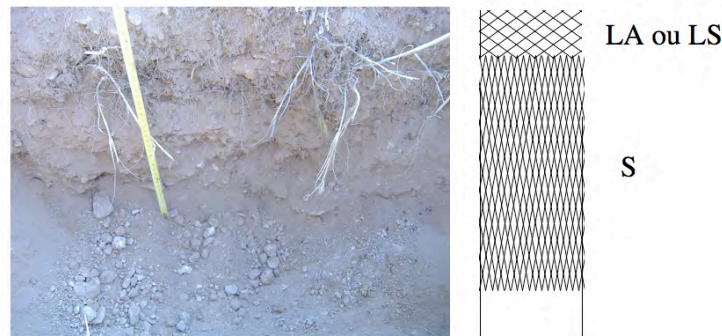


Figure 26 : Profil type d'un brunisol (Baize et Girard, 1992).

Un système de canaux, relativement ancien, prend sa source au niveau de la ville d'Ontinar (prise d'eau intermédiaire), permettant, par gravité, l'irrigation des champs en bordure du Gallego (Figure 27). L'exutoire du système d'irrigation se situe au niveau de la ville de Juslibol, vers l'Ebre, légèrement en amont de la ville de Saragosse. La contamination en ETM est, *a priori*, de nature diffuse et d'origine agricole. Le long du canal d'irrigation, d'amont en aval, la turbidité diminue à mesure que les matières en suspension (débris végétaux, colloïdes) sédimentent. Les canaux d'irrigation peuvent être potentiellement vecteur de contamination et impacter les sols et cultures irrigués en ETM. En effet, les matières en suspensions, et les colloïdes plus particulièrement, sont susceptibles de transporter les contaminants adsorbés sur de longues distances. Les matériaux s'accumulent par sédimentation et constituent un stock (pool) de polluants qui peuvent soit être fixé par le sédiment soit être relargué au grès des équilibres chimiques de fixation / solubilisation des ETM.

Plan d'échantillonnage

Sept échantillons de sol ont été prélevés en surface (5 - 25 cm) dans des champs cultivés et irrigués, ou non, par l'eau du Gallego (Figure 27 et Figure 28) :

- L'échantillon de sol **1** prélevé dans un champ de blé irrigué par de l'eau souterraine à proximité de la ville de Villanueva de Gallego
- Les échantillons de sol **2**, **3** et **4** prélevés dans des champs de luzerne, blé et maïs, respectivement et irrigués, via les canaux, par l'eau du Gallego, à proximité de la ville de Villanueva de Gallego

- L'échantillon de sol **5** prélevé dans un champ de luzerne irrigué par l'eau du Gallego et localisé au niveau de la prise d'eau intermédiaire des canaux d'irrigation à proximité de la ville d'Ontinar
- L'échantillon de sol **6** prélevé dans un champ de maïs irrigué, via les canaux, par l'eau du Gallego et situé à proximité de la ville de La Paül.
- L'échantillon de sol **7** prélevé dans un champ de maïs irrigué, via les canaux, par l'eau du Gallego et localisé au niveau de l'exutoire du canal d'irrigation à proximité de la ville de Juslibol.



Figure 27 : Plan d'échantillonnage d'échantillons de sol (triangle noir) et de sédiments (triangle) du sous-bassin Gallego.



Figure 28 : Echantillonnage du sous-bassin Gallego.

Des échantillons de sédiments ont également été collectés (Figure 27 et Figure 29):

- au niveau de la prise d'eau intermédiaire, en amont du canal, à proximité d'**Ontinar**. Echantillon nommé SG1.
- au niveau de l'exutoire du canal d'irrigation, à **Juslibol**,
- au niveau de l'**Ebre**



Figure 29 : Prélèvements de sédiments dans le canal d'irrigation (Juslibol).

2.2.2. Conditionnement des échantillons

Échantillons de sol

Des fosses pédologiques de 70 cm x 40 cm en surface et 70 cm en profondeur ont été effectuées lors de l'échantillonnage des sites de De Plateaux-Hageven et du sous-bassin Gallego. Pour le site de Flémalle, les prélèvements ont été faits grâce à une truelle (stérilisée à l'éthanol), au niveau de la pelle mécanique ayant effectuée les tranchées de sol.

Un cylindre métallique en acier inoxydable, d'un volume de 250 cm³ a été utilisé pour prélever les différents échantillons de sol (utilisés pour les expériences d'incubation, les dénombrements microbiens et les analyses minérales et physico-chimiques) en condition stériles. De manière à ne pas contaminer ces échantillons par des microorganismes autres que ceux du sol même, les cylindres ont été enveloppés dans du papier sulfurisé puis stérilisés, par autoclave (20 mn, 120°C), et conservés à l'abri de l'air et de tout contact. Un nouveau cylindre a été utilisé pour chaque prélèvement. Au préalable, le manipulateur désinfecte à l'éthanol ses mains ainsi que tout ustensile rentrant en contact avec le cylindre ou le sol. Les échantillons provenant du site de De Plateaux-Hageven et du sous-bassin Gallego ont été stockés dans des flacons plastiques stériles. Les échantillons de sol provenant du site de Flémalle ont été stockés dans des bocaux en verre stériles du fait d'une importante contamination organique (HAP, BTEX, phénols...) susceptible d'interagir avec un flaconnage plastique. Les échantillons de sols ont enfin été déposés dans une glacière puis en chambre froide à 4°C.

Échantillons de sédiment

Les échantillons de sédiments prélevés au niveau du sous-bassin Gallego ont été directement stockés dans des flacons plastiques stériles déposés dans une glacière puis en chambre froide à 4°C.

2.2.3. Analyses

Les analyses des échantillons de sol et de sédiment ont été effectuées en 2 lieux distincts:

- Les analyses granulométriques et chimiques au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA à Arras.
- Les analyses minéralogiques et chimiques complémentaires au service d'analyse du BRGM, et les dénombrements bactériens à l'unité Ecotechnologies du service Environnement et Procédés Innovants (EPI) du BRGM à Orléans.

Le Tableau 9 présente la plupart des analyses, et leurs normes, réalisées, pour les 3 sites d'études, par les laboratoires d'analyse de l'INRA et du BRGM et au service EPI du BRGM.

Tableau 9 : Analyses réalisées au laboratoire d'analyse des sols de l'INRA à Arras et au service analyse du BRGM à Orléans.

Analyse/Préparation	Normes
Humidité (Perte de masse à 40°C)	MO106 (Méthode BRGM)
MO (Perte de masse à 450°C)	MO077 (Méthode BRGM)
Éléments majeurs et éléments traces ³⁵	MO111, NF X31-147 (AFNOR, 1996)
Analyses par spectrométrie de fluorescence X ³⁶	MO111 (Méthode BRGM)
Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation ³⁷	NF X31-107 (AFNOR, 1983)
pH du sol	NF X31-117 (AFNOR, 1994)
pH KCl 1N	NF ISO 10390
CEC et cations échangeables ³⁸	NF X31-130 (AFNOR, 1993)
Oxyhydroxydes Fe et Al amorphes (dits « libre », méthode Tamm)	Tamm, 1922; Duchaufour et Souchier, 1966
Dénombrements bactériens totaux aérobie et anaérobie	Annexe 6

2.2.4. Plan d'expérience

Un plan d'expérience a été conçu pour mesurer les effets de quatre facteurs environnementaux sur la mobilité de As, Zn, Pb, Cd et Hg des échantillons de sol issus des trois différents sites d'étude (De Plateaux-Hageven, Flémalle et sous-bassin Gallego). Ce plan expérimental (plan factoriel fractionnaire) est un outil conceptuel, indépendant de la nature du sol, basé sur une matrice d'Hadamard dont la particularité est de faire varier tous les facteurs en même temps.

Définitions

Les plans d'expériences permettent d'optimiser l'organisation des essais afin d'obtenir le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences (Ubal dini *et al.*, 1997 ; Massacci *et al.*, 1998 ; Lock et Janssen, 2001 ; Goupy, 2005 ; Spolaore, 2006 ; Tingey *et al.*, 2006). Cette organisation permet également d'accroître la précision sur les résultats, en induisant un écart-type sur la réponse, inférieur à celui généré par le principe de base et intuitif, qui est de ne faire varier qu'un seul facteur à la fois. Il est ainsi plus efficace de faire varier, selon certaines règles, tous les facteurs à la fois.

³⁵ Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, La, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, V, W, Y, Zn et Zr.

³⁶ Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, SiO₂, CaO, K₂O, MnO, P₂O₅ et TiO₂.

³⁷ Argiles (< 2 µm), limons fins (2 – 20 µm), limons grossiers (20 - 50 µm), sables fins (50 – 200 µm) et sables grossiers (200 - 2000 µm).

³⁸ Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn et Al (méthode au chlorure de cobaltihexamine).

Les plans d'expériences peuvent être classés en catégories, selon qu'ils sont réservés à des facteurs indépendants ou non. Par définition, des facteurs indépendants sont des facteurs dont les niveaux peuvent être choisis sans entraîner aucune contrainte sur le choix des niveaux des autres facteurs. Au contraire, des facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation. Par exemple, lorsqu'il s'agit d'un mélange, la somme des proportions des constituants de ce mélange est toujours égale à 100 %. Si on modifie le pourcentage d'un constituant, le pourcentage d'au moins un autre constituant est également modifié.

Parmi les plans d'expérience réservés aux facteurs indépendants, il existe les plans d'expériences factoriels découverts par Ronald A. Fisher (1890 - 1962) et basés sur une matrice dite d'Hadamard, qui permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. D'après Goupy (2005), les travaux du mathématicien Jacques Hadamard (1865 - 1963) sur les matrices, qui portent aujourd'hui son nom, sont antérieurs à ceux de Fisher. Les études d'Hadamard portaient uniquement sur la théorie de ces matrices particulières, sans aucun souci d'application pratique. C'est en cherchant à résoudre le problème de la minimisation des erreurs expérimentales que R.A. Fisher aurait découvert les plans d'expériences. Ce n'est qu'ensuite, après les travaux indépendants de ces deux savants, que l'on établit un lien entre Fisher et Hadamard.

Parmi les plans d'expériences factoriels, il existe les plans factoriels complets et les plans factoriels fractionnaires. Les premiers nécessitent un nombre important d'essais mais peuvent servir à faire, en plus du criblage (détermination des facteurs les plus influents), de la modélisation. Les plans factoriels fractionnaires permettent d'étudier beaucoup de facteurs ou du moins d'étudier un maximum de facteurs en utilisant un minimum d'essais mais sont moins bien adaptés à la modélisation. Il est en revanche possible de déterminer les interactions entre les divers facteurs. Mais il peut s'avérer que cela nécessite des essais complémentaires pour discriminer les différentes interactions. Ces plans d'expériences sont si populaires dans le milieu de l'expérimentation qu'on les trouve cités sous différentes appellations : matrices de pesées, matrice de Plackett et Burman ou tables de Taguchi.

Construction du plan factoriel fractionnaire

• Définition et interprétation théorique

Parmi les nombreux plans d'expérience existants, un plan factoriel fractionnaire a été choisi pour permettre le meilleur compromis possible entre un nombre relativement important de facteurs et le minimum d'expérience possible en conservant, tout à la fois, la possibilité d'opérer une étape de modélisation. Ce plan d'expérience a été conçu pour permettre une analyse statistique des résultats quantifiant la prédominance de l'effet de 4 facteurs et de leurs interactions sur la mobilité des ETM du sol dans le temps. Divers sols étant à l'étude, nous avons défini un cadre d'expérimentation respectant

celui du projet AQUATERRA (changement climatique et changement d'utilisation des sols) et applicable à un grand nombre de type de sol.

Quatre facteurs (représentés par A, B, C et D dans le Tableau 10) ont été définis selon deux conditions extrêmes (limites du domaine d'étude représentées par +1 et -1) et une condition centrale (représentée par 0). Le plan factoriel complet qui aurait permis l'étude de 4 facteurs dans ce domaine aurait nécessité $2^4 = 16$ expériences. Cependant, on remarque que dans un très grand nombre de cas les interactions d'ordre 2 (c'est-à-dire entre 3 facteurs comme l'interaction ABC) sont nulles, d'où la possibilité d'associer un facteur à cette interaction. Afin de diminuer le nombre d'expériences, le quatrième facteur D a donc été associé à l'interaction ABC des 3 autres facteurs. On dit que le facteur D est aliasé à l'interaction ABC. On obtient ainsi un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} nécessitant 11 expériences pour l'étude de 4 facteurs au lieu de 19 avec un plan factoriel complet.

Tableau 10 : Plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} pour l'étude de 4 facteurs A, B, C et D.

Facteur	I	A	B	C	D (ABC)
Expérience					
1	+1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	+1	+1
3	+1	-1	+1	-1	+1
4	+1	-1	+1	+1	-1
5	+1	+1	-1	-1	+1
6	+1	+1	-1	+1	-1
7	+1	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	+1	+1
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0

Le générateur d'alias (Goupy, 2005) permet de retrouver comment les facteurs et leurs interactions sont aliasés dans les contrastes. Un contraste est la somme de l'effet d'un facteur et des effets des interactions qui lui sont aliasées. Le générateur d'alias correspond à la matrice identité **I** (Tableau 10) et l'on peut remarquer qu'il correspond à l'interaction ABCD entre les 4 facteurs d'où $\mathbf{I} = ABCD$. Le calcul de Box (Goupy, 2005) va permettre de déterminer comment les facteurs et leurs interactions sont aliasés à partir de ce générateur d'alias. Il s'agit de calcul matriciel dont les règles suivantes sont à rappeler :

- Commutativité : $AB = BA$
- Multiplication d'une colonne par elle-même : $AA = \mathbf{I}$; $BB = \mathbf{I}$
- Multiplication d'une colonne par \mathbf{I} : $A\mathbf{I} = A$; $B\mathbf{I} = B$; $\mathbf{II} = \mathbf{I}$

Sachant que $\mathbf{I} = ABCD$ dans le plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} , on multiplie chaque facteur par le générateur d'alias pour obtenir les relations entre les facteurs et les interactions.

$IA = ABCDA = BCD$, ce qui équivaut à $A = BCD$. On dit que le facteur A est aliasé à l'interaction BCD.

$IB = ABCDB = ACD$, ce qui équivaut à $B = ACD$. On dit que le facteur B est aliasé à l'interaction ACD

$IC = ABCDC = ABD$, ce qui équivaut à $C = ABD$. On dit que le facteur C est aliasé à l'interaction ABD

et $D = ABC$

De la même manière, en reprenant les relations d'équivalence ci-dessus,

$$AB = AACD = CD$$

$$BC = BABD = AD$$

$$AC = AABD = BD$$

Expérimentalement, on observe dans un plan factoriel complet que certaines interactions sont souvent, voire toujours, non-significatives. C'est le cas des interactions d'ordre 2 (entre 3 facteurs) et d'autant plus pour les interactions d'ordre supérieur. Les interactions ABC, BCD, ACD et ABD ont donc une faible probabilité d'être significative et le risque d'erreur en ne considérant pas ces interactions est minime. On considèrera donc que pour les facteurs A, B, C et D, les contrastes (Z) sont égaux aux effets (a) :

$$Z_A = a_A + a_{BCD} = a_A$$

$$Z_B = a_B + a_{ACD} = a_B$$

$$Z_C = a_C + a_{ABD} = a_C$$

$$Z_D = a_D + a_{ABC} = a_D$$

$$Z_0 = a_0 + a_{ABCD} = a_0$$

Cependant les interactions d'ordre 1 (entre 2 facteurs), peuvent être bien souvent significatives. De plus, les propriétés du plan factoriel fractionnaire induisent le fait que les interactions sont confondues entre elles. Ainsi, d'après les relations d'équivalence obtenues ci-dessus, les interactions AB et CD sont confondues ainsi que les interactions BC et AD, et AC et BD. Les contrastes AB (Z_{AB}) et CD (Z_{CD}) sont donc égaux à l'effet de l'interaction AB (a_{AB}) ajoutée à l'effet de l'interaction CD (a_{CD}) :

$$Z_{AB} = Z_{CD} = a_{AB} + a_{CD}$$

$$Z_{BC} = Z_{AD} = a_{BC} + a_{AD}$$

$$Z_{AC} = Z_{BD} = a_{AC} + a_{BD}$$

C'est en quelque sorte « le prix à payer », du fait de l'utilisation d'un plan factoriel fractionnaire, car il est possible d'avoir des ambiguïtés sur certaines interactions. Cependant, la connaissance des effets des facteurs, peut permettre de savoir l'origine exacte d'un effet. En effet, une interaction entre 2 facteurs non-significatifs est généralement non-significative. En revanche, si l'un des deux facteurs composant l'interaction est significatif, il n'est pas possible de considérer l'interaction comme non-significative. C'est ensuite à l'expérimentateur de discuter de la pertinence d'une interaction. L'interprétation sera d'autant plus facilitée que les facteurs sont indépendants, c'est-à-dire que les interactions sont faibles.

La Figure 30 présente le traitement matriciel permettant de déterminer la moyenne de la réponse et les effets des facteurs et de leurs interactions.

	Moyenne	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Facteur D	Interaction AB+CD	Interaction BC+AD	Interaction AC+BD	[X] à T
	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	X1
	+1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	-1	X2
	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	X3
	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	X4
	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	X5
	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	+1	X6
	+1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	X7
	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	X8

Elément	Moyenne à T	Effet Facteur A	Effet Facteur B	Effet Facteur C	Effet Facteur D	Effet interaction AB+CD	Effet interaction BC+AD	Effet interaction AC+BD
X	$a_0 = \frac{(X1 + X2 + X3 + X4 + X5 + X6 + X7 + X8)}{8}$	$a_A = \frac{(-X1 - X2 - X3 - X4 + X5 + X6 + X7 + X8)}{8}$	$a_B = \frac{(-X1 - X2 + X3 + X4 - X5 - X6 + X7 + X8)}{8}$	$a_C = \frac{(-X1 + X2 - X3 + X4 - X5 + X6 - X7 + X8)}{8}$	$a_D = \frac{(-X1 + X2 + X3 - X4 + X5 - X6 - X7 + X8)}{8}$	$a_{AB} + a_{CD} = \frac{(X1 + X2 - X3 - X4 - X5 - X6 + X7 + X8)}{8}$	$a_{BC} + a_{AD} = \frac{(X1 - X2 - X3 + X4 + X5 - X6 - X7 + X8)}{8}$	$a_{AC} + a_{BD} = \frac{(X1 - X2 + X3 - X4 - X5 + X6 - X7 + X8)}{8}$

Figure 30 : Traitement matriciel du plan d'expérience.

Pour chaque expérience, une réponse (X_1, X_2, \dots, X_8) est mesurée (la Figure 30 présente le cas d'une concentration dissoute d'un élément X à un temps T donné mais il peut aussi bien s'agir du potentiel

d'oxydo-réduction ou du pH). L'ensemble des réponses pour chaque expérience est appelé matrice de résultats. La moyenne, ainsi que les effets des facteurs et de leurs interactions, sont calculés par la multiplication de la matrice d'Hadamard et de la matrice de résultats, puis divisé par le nombre d'expérience (8 dans notre cas). Une valeur positive de l'effet signifie qu'entre la position 0 et +1 du facteur, un effet positif sur la réponse mesurée est observé ; une valeur négative de l'effet signifie qu'entre la position 0 et -1, un effet positif sur la réponse mesurée est observée. Dans le cadre de cette étude (la matrice de résultats étant l'ensemble des concentrations dissoutes d'un élément à un temps donné), une valeur positive de l'effet A signifie que lorsque l'on tend vers la position +1 du facteur A, la concentration de l'élément X à T tend vers la moyenne a_0 augmentée de la valeur de l'effet a_A du facteur A (Figure 30).

Afin de déterminer quels sont les facteurs influents sur la réponse mesurée, il est nécessaire de déterminer l'incertitude permettant de juger si l'effet d'un facteur est significatif ou non. Dans le plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} , 11 expériences sont nécessaires pour chaque échantillon de sol, dont 3 correspondent à la même expérience en conditions centrales (expériences 9, 10 et 11, Tableau 10). Cette expérience en triplicat va permettre de définir l'incertitude δ sur les effets des facteurs et leurs interactions à partir de l'écart-type sur les mesures des réponses de cette expérience, selon l'Équation 21 :

$$\delta = t \cdot \sigma \cdot n^{-0,5}$$

Équation 21 : Calcul de l'incertitude des effets des facteurs avec, t le coefficient statistique de Student défini pour 2 degrés de liberté et pour une confiance de 90 % ($t = 2,92$) ; σ , l'écart type sur les mesures des réponses de l'expérience en conditions centrales répétées en triplicat ; n , le nombre d'expériences du plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} (8 dans notre cas).

• Modélisation des données

Après l'interprétation qualitative des effets significatifs des facteurs et de leurs interactions, il est possible d'opérer une étape de modélisation (quantitative) afin de prévoir, dans le cadre des conditions utilisées dans le plan d'expérience, les réponses, en fonction de l'effet des facteurs et de leurs interactions. Considérant un plan 2^{4-1} , le modèle d'ordre 1 est (Équation 22) :

$$y = a_0 + a_A x_A + a_B x_B + a_C x_C + a_D x_D + a_{AB} x_A x_B + a_{BC} x_B x_C + a_{AC} x_A x_C + a_{CD} x_C x_D + a_{AD} x_A x_D + a_{BD} x_B x_D$$

Équation 22 : Expression du modèle d'ordre 1 d'un plan 2^{4-1} avec a_0 , la moyenne des réponses, a_A , a_B , a_C , a_D les effets des facteurs A, B, C et D, a_{AB} , a_{BC} , a_{AC} , a_{CD} , a_{AD} et a_{BD} les effets des interactions AB, BC, AC, CD, AD et BD, les termes x_A , x_B , x_C et x_D sont les niveaux (-1, +1 ou 0) des facteurs A, B, C et D et enfin les termes $x_A x_B$, $x_B x_C$, $x_A x_C$, $x_C x_D$, $x_A x_D$ et $x_B x_D$ les produits respectifs des niveaux des facteurs A et B, B et C, A et C, C et D, A et D, et B et D.

• Paramétrisation des facteurs et hypothèses de travail

Les 4 facteurs, dits « sensibles au changement global », ont été définis comme suivant (Tableau 11) :

- La « **Température** » est un facteur qui fluctue selon les saisons. Il a été choisi de travailler à une condition centrale (0) de température correspondant à la température moyenne des zones vadose et des aquifères peu profonds dans des zones tempérées (Europe) estimé à 14°C (Lalonde et Girardot, 1991). Afin de rester dans une fourchette réaliste, mais contrastée, de température, les deux conditions extrêmes ont été 4°C (-1) et 37°C (+1). 37°C correspond à la température optimale comprise dans la fourchette d'activité de la majorité des microorganismes (mésophiles) du sol entre 21 et 38°C (Gobat *et al.*, 2003) et 4°C correspond à une température inhibant l'activité microbienne. Il convient de distinguer un effet distinct, vis-à-vis de l'augmentation de la température, sur la croissance bactérienne et l'activité microbienne. Un effet positif sur l'un ne l'est pas forcément sur l'autre.
- La « **Composition de la phase gazeuse** » est soit l'air en équilibre constant avec l'atmosphère (+1) correspondant à une condition oxydante, soit de l'azote (-1), correspondant à une phase anoxique plus réductrice. La condition centrale (0) correspond à l'air isolé de l'atmosphère. La consommation éventuelle de l'oxygène (chimique ou biologique) durant l'incubation est comblée par de l'azote. Les conditions d'oxydo-réduction de la condition centrale sont donc intermédiaires entre celles imposées en position -1 (N₂) et +1 (Air).
- Le pH est un paramètre majeur influent sur la mobilité des ETM dans les sols (cf. 1.1.3.). Cependant, le cadre d'étude est l'influence du changement global sur la mobilité des ETM. Nous avons voulu considérer le facteur pH non pas sur une large gamme de valeurs mais plutôt en terme de modification ponctuelle du pH et observer de quelle manière le système sol est susceptible de réagir dans le temps, suite à un ajout de base ou d'acide (potentiellement causé par les activités anthropiques comme le changement d'utilisation des sols ou les pluies acides par exemple). Il a été considéré une variation de pH comprise entre plus ou moins une unité pH maximum, quelle que soit la nature du sol, autrement dit en tenant compte de la capacité tampon du système sol. Ainsi, les quantités d'acide ou de base à ajouter ont été établies en fonction de l'échantillon de sol, parmi l'ensemble de nos échantillons, pour lequel la capacité tampon est la plus faible. Des tests ont été effectués sur les horizons de surface des 3 sites d'étude. Pour D02 (horizon A de surface de la zone 2 du site de De plateaux-Hageven), caractérisé par la plus faible CEC (Tableau 22), des ajouts de 0,25 meq.L⁻¹ de OH⁻ (-1) ou 0,5 meq.L⁻¹ de H⁺ (+1) ont été suffisants pour modifier le pH de l'échantillon (ratio liquide/solide de 10 ml.g⁻¹) de plus ou moins une unité. Ces concentrations de base et d'acide ont donc été appliquées, uniquement au temps initial d'incubation, afin de créer les conditions extrêmes du

facteur « **Modification de pH** ». Pour la condition centrale (0), aucun ajout n'a été effectué afin de représenter le pH naturel de l'échantillon de sol.

- Enfin, pour le facteur « **Activité microbienne** », les conditions extrêmes ont été soit une condition abiotique (-1) (sol stérilisé par autoclave ou irradié aux rayons γ pour l'étude concernant Hg, afin d'éviter sa volatilisation) soit une condition biologiquement stimulée (+1) par l'addition d'une source de carbone facilement assimilable, l'acétate (Islam *et al.*, 2004 ; van Geen *et al.*, 2004), composé produit par décomposition avancée de MO. La stimulation engendrée par l'addition d'acétate comme source de carbone est orientée vers des processus de respiration bactérienne. De plus, l'acétate est produit par une grande variété de plantes et de microorganismes et compte parmi les acides organiques les plus abondants dans les systèmes naturels (Graustein *et al.*, 1977 ; Fisher, 1987 ; Fox et Comerford, 1990). Afin d'être cohérent avec les études effectuées sur les échantillons d'aquifère opérés par le VITO dans le cadre du projet AQUATERRA (Vanbroekhoven *et al.*, 2007), une concentration de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ d'acétate a été appliquée, uniquement en début d'incubation, afin de créer la condition +1 du facteur « Activité microbienne ». Pour la condition centrale (0), le sol est préservé en condition biotique (échantillon non stérilisé) sans aucune stimulation microbienne.

Tableau 11 : Paramétrisation des facteurs d'étude.

	-1	0	+1
Température	4°C	14°C	37°C
Composition de la phase gazeuse	Air (équilibre atm.)	Air (non équilibre atm.)	N ₂
Activité microbienne	Abiotique (autoclave/irradiation γ)	Biotique (non stérilisé)	Biotique + $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ acétate
Modification de pH	+ $0,25 \text{ meq.L}^{-1}$ NaOH	Néant	+ $0,5 \text{ meq.L}^{-1}$ HCl

Le plan d'expérience ainsi défini est présenté dans le

Tableau 12.

Tableau 12 : Plan d'expérience.

	A	B	C	D
	Température	Composition de la phase gazeuse	Activité microbienne	Modification de pH
1	4°C	Air (équilibre)	Abiotique	NaOH
2	4°C	Air (équilibre)	Biotique+Acétate	HCl
3	4°C	N ₂	Abiotique	HCl
4	4°C	N ₂	Biotique+Acétate	NaOH
5	37°C	Air (équilibre)	Abiotique	HCl
6	37°C	Air (équilibre)	Biotique+Acétate	NaOH
7	37°C	N ₂	Abiotique	NaOH
8	37°C	N ₂	Biotique+Acétate	HCl
9	14°C	Air (non équilibre)	Biotique	Néant
10	14°C	Air (non équilibre)	Biotique	Néant
11	14°C	Air (non équilibre)	Biotique	Néant

Soit A, B, C et D les facteurs « Température », « Composition de la phase gazeuse », « Activité microbienne » et « Modification de pH » (

Tableau 12), les interactions d'ordre 1 sont :

$$AB = CD, BC = AD \text{ et } AC = BD$$

Afin de faciliter l'interprétation de l'effet de ces interactions, il convient de poser quelques hypothèses de travail. Les 4 facteurs étudiés interagissent probablement mais il est possible de faire l'hypothèse qu'une interaction est plus importante qu'une autre. Le facteur susceptible d'interagir le moins avec les autres facteurs est le facteur « Modification de pH ». *A priori*, la plage de valeurs choisies pour définir ce facteur est susceptible d'impacter la mobilité des ETM dans les échantillons de sol dans une moindre mesure que les autres facteurs. De plus, son influence, dans ce domaine de valeur, est *a priori* mineure sur l'activité microbienne, contrairement aux autres facteurs. Ainsi, il est possible de négliger l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Modification de pH » (BD) par rapport à l'interaction « Température » et « Activité microbienne » (AC). Il est en effet admis que la température influence directement l'activité microbienne du sol (1.1.3) et il est peu probable qu'une modification de pH soit influencée de manière significative par la composition de la phase gazeuse (telle que définie ici, c'est-à-dire sans dopage en CO₂) ou que la composition de la phase gazeuse soit affectée par l'addition de petite quantité de base ou d'acide. De la même manière, l'interaction entre

« Température » et « Modification de pH » (AD) pourra être négligée devant l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » (BC). En effet, une phase gazeuse, soit aérobie, soit anaérobie, est susceptible d'interagir avec l'activité microbienne du sol tandis qu'il est peu probable que la température puisse influencer la modification de pH ou que cette modification de pH puisse influencer la température. Il s'agit enfin de comparer l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » (AB) avec l'interaction entre « Activité microbienne » et « Modification de pH » (CD). La température va directement influencer la solubilité des gaz dans l'eau³⁹. Une augmentation de la température va diminuer la solubilité des gaz dans l'eau et inversement. D'autre part, l'activité microbienne est *a priori* fortement influencée par ces 2 facteurs, ce qui induit probablement une interaction importante. En revanche, il est peu probable qu'une modification de pH influe significativement sur les activités microbiennes, d'autant plus que l'activité microbienne ne se développe qu'après quelques jours d'incubation et que l'addition d'acide ou de base n'est effectuée qu'au temps initial. En revanche, en condition abiotique (-1), l'échantillon de sol stérilisé ne réagira pas de la même manière à un ajout de base et d'acide qu'en conditions naturelles. Il est donc *a priori* plus délicat de négliger l'interaction entre « Activité microbienne » et « Modification de pH » face à l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse ». L'hypothèse de travail sera néanmoins de négliger cette interaction.

En résumé, la résolution du plan factoriel fractionnaire donnera l'estimation de l'effet des 4 facteurs étudiés ainsi que les interactions entre « Température » et « Activité microbienne », « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » et, « Température » et « Composition de la phase gazeuse ».

2.2.5. Incubation de sol en système fermé (batch) et analyse de la phase aqueuse

Préparation des réacteurs (de type « batch »)

40 grammes de sol ont été tamisés (5 mm) dans un environnement stérile afin de préserver les communautés microbiennes des échantillons de sol. Des flacons avec un ratio liquide/solide de 10 mL.g⁻¹ de sol humide ont été agités constamment durant 63 jours.

Pour les expériences en conditions **biotiques** (modalités 0 et +1 du facteur « Activité microbienne »), 400 mL d'eau distillée stérile ont été introduits dans les flacons stériles, ainsi que les 40 g de sol humide, dans un environnement stérile entre deux bacs bunsen. Pour les expériences en conditions **abiotiques** (modalités -1 du facteur « Activité microbienne »), les flacons ont été remplis avec l'eau et l'échantillon de sol humide puis stérilisés par autoclave 3 fois à 24 heures d'intervalle (1h à 105°C).

³⁹ La constante de Henry dépend de la température et la loi de Henry établit la solubilité d'un gaz dans un solvant liquide.

Pour l'étude concernant Hg, les sols ont été stérilisés par irradiation γ (entre 40 et 70 kGy) de manière à limiter la volatilisation du Hg. Les ajouts de **base** (modalité -1 du facteur « Modification de pH ») ou d'**acide** (modalité -1 du facteur « Modification de pH ») ont été effectués après l'étape de stérilisation suivant les conditions du plan d'expérience (

Tableau 12).

Pour les expériences dont la phase gazeuse est l'**azote** (modalité +1 du facteur « Composition de la phase gazeuse »), l'air a tout d'abord été extrait par une pompe à vide (Edwards, 160W) à l'aide d'une aiguille stérile au travers du septum durant 20 mn. L'azote a ensuite été introduit de la même manière jusqu'à une pression interne de 1,05 atmosphère durant 10 mn. Ces deux opérations (vide et mise à l'équilibre de l'azote) ont été répétées 3 fois. Durant l'incubation (63 jours), la pression interne a régulièrement été suivie et réglée si une baisse de pression était observée. Pour les expériences dont la phase gazeuse est l'**air** (modalités 0 et +1 du facteur « Composition de la phase gazeuse »), du coton cardé stérile a été utilisé pour maintenir l'équilibre avec l'atmosphère (modalité +1). Pour la condition centrale (modalité 0), la phase gazeuse est l'air mais les flacons ont été hermétiquement fermés avec un septum, évitant tout équilibre avec l'atmosphère. Néanmoins, la pression interne a régulièrement été suivie et réglée par ajout d'azote jusqu'à pression atmosphérique, si une baisse de pression était observée. Enfin, les flacons ont été placés dans des incubateurs, sous agitation soit à **14°C** (modalité 0 du facteur « Température ») soit à **37°C** (modalité +1 du facteur « Température »). Pour la modalité -1 du facteur « Température », les flacons ont été placés, sous agitation, en chambre froide à **4°C**.

Analyses des solutions de sol

La solution de sol a ensuite été régulièrement prélevée. Pour les expériences dont la phase gazeuse est isolée de l'atmosphère (modalité +1 et 0 du facteur « Composition de la phase gazeuse »), le prélèvement de la solution de sol a été fait à l'aide d'une seringue et d'une aiguille stérile au travers du septum. Pour les expériences dont la phase gazeuse est l'azote (modalité +1 du facteur « Composition de la phase gazeuse »), les prélèvements de suspension de sol ont été opérés dans une boîte à gants, dont le volume a été préalablement homogénéisé par un balayage d'azote durant 1h30 environ. Les mesures de pH, et plus particulièrement Eh, ne sont donc pas biaisées au contact de l'oxygène de l'air. Pour les expériences dont la phase gazeuse est en équilibre avec l'atmosphère (modalité -1 du facteur « Composition de la phase gazeuse »), les prélèvements ont été fait à l'aide d'une pipette, après avoir ôté le coton cardé dans des conditions stériles assurées par deux becs bunsen.

Pour chaque expérience, chaque échantillon de sol et chaque temps de prélèvement, 10 mL de suspension de sol ont été échantillonnés et le pH et Eh ont été mesurés. Dans le cas où l'étude de Hg a

également été effectuée, 10 mL supplémentaires ont été prélevés. En effet, le conditionnement de Hg diffère de celui pour As, Pb, Zn et Cd. Les suspensions de sol ont ensuite été centrifugées puis les surnageants filtrés à 0,2 mm. Les solutions filtrées ont été stabilisées par l'ajout de 0,1 % d'acide nitrique suprapur concentré (> 69 %, Fluka). Pour les solutions filtrées destinées à l'analyse du Hg, 1 % de dichromate de potassium (K_2CrO_4) à 5 g.L^{-1} a également été ajouté de manière à maintenir Hg sous forme oxydée (+II) et éviter sa volatilisation éventuelle par réduction. Hg étant également un élément particulièrement hydrophobe, les solutions ont été stockées dans un flacon en verre. Enfin, les solutions stabilisées ont été conservées à 4°C jusqu'à analyse.

Les concentrations en As, Zn, Pb et Cd ont été mesurées soit par spectroscopie d'absorption atomique four graphite (Varian Spectra AA-300) soit par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS PQ2+ Thermo Electron). Les concentrations aqueuses de Hg ont été mesurées par spectrométrie d'absorption atomique four graphite associé à un générateur d'hydrure.

2.2.6. Traitements statistiques

Analyse en Composante Principale (ACP)

Les Analyses en Composante Principale (ACP) ont été réalisées à l'aide du logiciel gratuit ADE-4⁴⁰ et du logiciel XL-STAT 2007.2 sous Mac OSX 10.4.

• Principe

L'ACP est une méthode d'analyse discriminante permettant une double analyse des observations depuis l'espace à p dimensions des p variables vers un espace orthonormé à k dimensions ($k < p$) tel qu'un maximum d'informations soit conservé sur un minimum de dimensions. L'analyse considère la variance totale du nuage de points et recherche des axes d'inertie de celui-ci. Si l'information associée aux 2 ou 3 premiers axes représente un pourcentage suffisant de la variabilité totale du nuage de points (> 70-80 %), les observations pourront être projetées sur les axes factoriels (2 à 3) et représentées sur des graphiques en 2 dimensions, facilitant ainsi grandement l'interprétation.

• Corrélation ou covariance ?

L'ACP utilise une matrice, indiquant le degré de similarité entre les variables pour calculer des matrices permettant la projection des variables dans le nouvel espace. Il est commun d'utiliser comme indice de similarité le coefficient de corrélation de Pearson, ou la covariance. Classiquement, on utilise un coefficient de corrélation et non la covariance car l'utilisation du coefficient de corrélation permet de supprimer les effets d'échelle : ainsi une variable variant entre 0 et 1 pèse autant, dans la projection,

⁴⁰ Téléchargeable à l'adresse : <http://cran.univ-lyon1.fr/src/contrib/Descriptions/ade4.html>

qu'une variable variant entre 0 et 1000. Toutefois lorsque l'on veut que la variance des variables influe sur la construction des facteurs, on utilise la covariance. C'est le cas dans le travail présenté ici. Les données utilisées sont des valeurs de concentration transformées en valeurs logarithmiques. Les unités sont identiques et l'effet d'échelle est amoindri par la transformation logarithmique et permet donc l'utilisation de la covariance comme indice de similarité.

• Représentations graphiques

L'un des avantages de l'ACP est de permettre à la fois une visualisation optimale des variables et des observations, ou des deux à la fois (**biplots de corrélation**). Néanmoins, ces représentations ne sont fiables que si la somme des pourcentages de variabilité associés aux axes de l'espace de représentation, est suffisamment élevée (variabilité > 70 - 80 %). Dans ce cas, on peut considérer que la représentation est fiable. Si le pourcentage est faible, il est conseillé de faire des représentations sur plusieurs couples d'axes afin de valider l'interprétation faite sur les deux premiers axes factoriels.

Lorsqu'une variable présente un nombre inférieur d'observations par rapport aux autres variables, deux options sont envisageables : soit opérer l'ACP en ne considérant que les observations où toutes les variables sont définies, soit remplacer les données manquantes par la moyenne de la variable.

Test de corrélation de Pearson

Les tests de corrélation ont été effectués à l'aide du logiciel XL-STAT 2007.2 sous Mac OSX 10.4. Le coefficient de corrélation utilisé lorsqu'il s'agit de traiter de variables quantitatives continues est le coefficient de Pearson. Cette statistique est le coefficient de corrélation le plus communément utilisé. Sa valeur est comprise entre -1 et 1, et il mesure le niveau de relation linéaire entre deux variables. Les probabilités calculées pour les coefficients de corrélation permettent de tester l'hypothèse nulle de corrélation non significativement différente de zéro entre les variables. Cependant, il convient d'être prudent car, si l'indépendance entre deux variables implique la nullité du coefficient de corrélation, la réciproque n'est pas vraie : on peut avoir une corrélation proche de zéro entre deux variables parce que la relation n'est pas linéaire, ou parce qu'elle est complexe et nécessite la prise en compte d'autres variables.

Modélisation des données

Les modélisations par régressions linéaires multiples ont été effectuées à l'aide du logiciel JMP 7.0 sous Mac OSX 10.4.

• Régressions linéaires

La régression linéaire est sans aucun doute la méthode statistique la plus utilisée. On distingue habituellement la régression simple (une seule variable explicative) de la régression multiple

(plusieurs variables explicatives) bien que le cadre conceptuel et les méthodes de calculs soient identiques.

Le principe de la régression linéaire est de modéliser une variable dépendante quantitative Y , au travers d'une combinaison linéaire de p variables explicatives quantitatives, X_1, X_2, \dots, X_p et d'une constante K .

$$Y = X_1 + X_2 + \dots + X_p + K$$

Le cadre statistique et les hypothèses qui l'accompagnent ne sont pas nécessaires pour ajuster ce modèle. Néanmoins si l'on veut pouvoir tester des hypothèses et mesurer le pouvoir explicatif des différentes variables explicatives dans le modèle, un cadre statistique est nécessaire. Les hypothèses de la régression linéaire sont les suivantes : les résidus suivent une même loi normale et sont indépendants. La normalité des résidus conditionne la qualité des intervalles de confiance autour des paramètres et des prédictions.

Dans le cadre du plan d'expérience, les variables ne sont pas quantitatives mais qualitatives. Néanmoins, la modélisation des données utilise le même cadre conceptuel que la régression linéaire.

• Méthodes

Parmi les méthodes de régression linéaire, la procédure « stepwise » a été choisie car elle permet de ne prendre en compte que les variables les plus importantes et les plus significatives. Le modèle de régression est ainsi plus robuste. Le processus de sélection commence par l'ajout de la variable ayant la plus forte contribution au modèle (le critère utilisé est la statistique t de Student). Si une seconde variable est telle que la probabilité associée à son t est inférieure à la « Probabilité pour l'entrée » (fixée au seuil de 5 %), elle est ajoutée au modèle. Il en est de même pour une troisième variable. A partir de l'ajout de la troisième variable, après chaque ajout, on évalue pour toutes les variables présentes dans le modèle quel serait l'impact de son retrait (toujours au travers de la statistique t). Si la probabilité est supérieure à la « Probabilité pour le retrait » (fixée au seuil de 10 %), la variable est retirée. La procédure se poursuit jusqu'à ce que plus aucune variable ne puisse être ajoutée ou retirée.

La robustesse du modèle de régression est jugée par la valeur du coefficient de détermination ajusté du modèle (R^2_{aj}) et par l'analyse de la variance du modèle (à l'aide de la probabilité associée au test de Fisher, $Pr > F$).

- Le R^2 ajusté est une correction du R^2 qui permet de prendre en compte le nombre de variables utilisées dans le modèle. Le R^2 ajusté peut être négatif si le R^2 est voisin de zéro.

- L'analyse de la variance du modèle permet d'évaluer le pouvoir explicatif des variables explicatives. Plus la probabilité (associé au test de Fisher) est faible, plus le pouvoir explicatif du modèle est important. En premier lieu, c'est le paramètre le plus important. Le seuil de signification a été fixé à $\alpha = 0,05$, ce qui signifie que le modèle existe pour une probabilité associée au test de Fisher inférieure à 0,05.

En parallèle à l'évaluation de la robustesse du modèle de régression, il convient de vérifier les hypothèses préalablement posées.

• Diagnostic de régression

En aval de la régression linéaire, il est préférable de vérifier les conditions de validité des hypothèses préalables, que l'on qualifie souvent de « diagnostic de régression ».

- La normalité des résidus peut être vérifiée en utilisant un test de normalité. Le test de Shapiro-Wilk (SW) est bien adapté aux échantillons de moins de 5000 observations. Si la probabilité du test (probabilité que l'hypothèse nulle, stipulant que l'échantillon suit une distribution normale, soit vraie) est supérieure au seuil de signification choisie ($\alpha = 0,05$), l'hypothèse de normalité des résidus est vérifiée.
- L'indépendance des résidus peut être vérifiée en utilisant le test de Durbin Watson. Le coefficient de Durbin Watson (DW) correspond au coefficient d'autocorrélation d'ordre 1 et permet de vérifier que les résidus du modèle ne sont pas autocorrélés. Il est ensuite nécessaire de se référer à une table des coefficients de Durbin-Watson pour vérifier si l'hypothèse d'indépendance des résidus est acceptable. Le logiciel JMP 7.0 compare directement la valeur du coefficient à la table de Durbin-Watson et le test est positif si la probabilité associée au test est supérieure à 5 %.

2.3. RESULTATS

2.3.1. Propriétés et sélection des échantillons de sol

De plateaux-Hageven

La Figure 31 présente de manière schématique les profils de sols des zones 1, 2 et 3 ainsi que celui de la zone dite « naturelle » (cf. 2.2.1). Ces profils de sol permettent d'émettre certaines hypothèses quant aux activités ayant affectées le site. Le sol en zone 1 est un sol anthropique dont l'horizon A, très hétérogène, inclut, par exemple, des morceaux de briques. Le sol de la zone 2 présente deux horizons de surface différents, traduisant un remaniement du sol, peut-être une activité de terrassement. Un processus de podzolisation tronqué existe sous ce nouvel horizon de surface remanié. A l'inverse, le

profil de la zone dite « naturelle » est clairement défini comme étant un sol podzolique avec notamment la présence d'un horizon éluvial E.

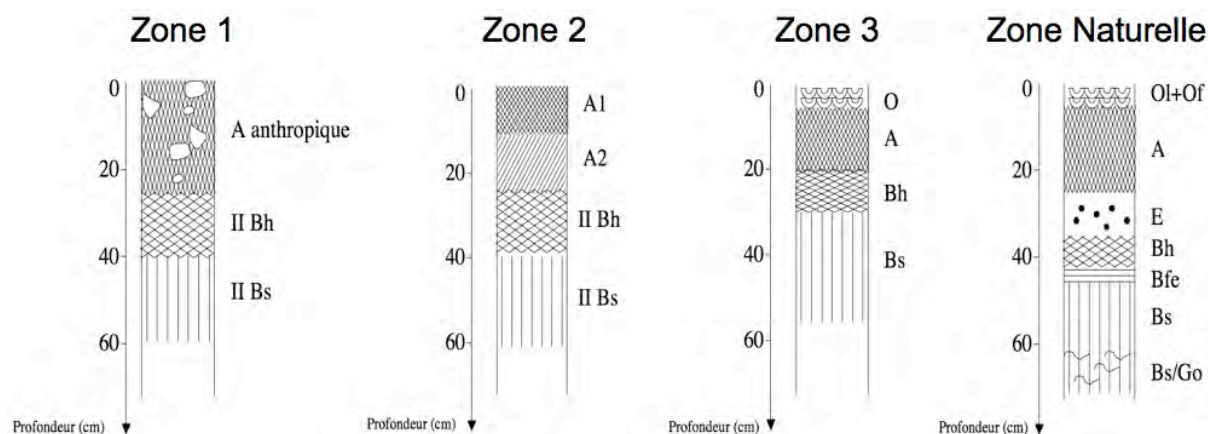


Figure 31 : Profils de sols des 3 zones de Dommel ainsi que celui de la zone « naturelle ».

Les analyses effectuées sur les échantillons de sol du site de De plateaux-Hageven sont présentés dans le Tableau 14, le Tableau 15, le Tableau 16 et le Tableau 17. En zone 3, et moins nettement en zone 2, les teneurs en Al et Fe « libre » sont supérieures pour l'horizon Bh que pour l'horizon A (Tableau 15 et Tableau 16), ce qui est un critère de définition des podzols (Baize et Girard, 1992). En revanche, le ratio carbone/azote (C / N) pour l'horizon A de la zone 1 (environ 50, typique des cendres, Tableau 14), ainsi qu'un taux de saturation S / T^{41} supérieur à 1 dans un environnement podzolisé, traduit le caractère anthropique du matériau superficiel. Le pH naturel du sol est également un indicateur de ce caractère anthropique avec une valeur de 7,7 trop élevée dans un environnement podzolisé (5,9 pour D02 et D03).

Tableau 14 : Analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons de sol de la zone 1 du site de De plateaux Hageven (n.d. : non déterminé).

Hz	pH	Fe libre %	Al libre %	S/T	MO %	C/N
A anthropique	7,72	1,69	0,32	1,2	12,20	48,4
IIBh	7,58	0,15	0,20	1,1	2,35	29,8
IIBs	7,33	0,08	0,18	0,7	0,36	17,4

Hz	Hg mg.kg ⁻¹	Pb mg.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	As mg.kg ⁻¹
A anthropique	42	5 431	309	20 400	405
IIBh	n.d.	n.d.	25	1 320	n.d.
IIBs	n.d.	n.d.	0,8	130	n.d.

⁴¹ Le taux de saturation du sol est le rapport entre la somme des bases échangeables (Ca, Na, Mg et K) et la CEC.

Les résultats analytiques du Tableau 14 confirment que l'horizon de surface « A anthropique » de la zone 1 est largement contaminé en polluants inorganiques et en concentrations importantes, non seulement en Zn et Cd (contamination par des cendres de Zn et particularité du Cd à s'associer avec le Zn), mais aussi en Pb, As et Hg. Ces résultats confirment également que la zone 1 a fait l'objet d'une décharge de cendres de Zn.

Tableau 15 : Analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons de sol de la zone 2 du site de De plateaux Hageven (n.d. : non déterminé).

Hz	pH	Fe libre %	Al libre %	S/T	MO %	C/N
A1	5,94	0,11	0,10	0,6	1,65	18,8
A2	6,09	0,07	0,08	0,4	0,47	15,9
IIBh	6,50	0,07	0,11	0,9	0,50	17,2
IIBs	6,17	0,06	0,08	0,4	0,11	10,6

Hz	Hg mg.kg ⁻¹	Pb mg.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	As mg.kg ⁻¹
A1	0,4	72	2,4	200	10
A2	n.d.	n.d.	1	86	n.d.
IIBh	n.d.	n.d.	0,7	93	n.d.
IIBs	n.d.	n.d.	0,07	7	n.d.

La teneur en MO est élevée pour l'horizon O (litière, Tableau 16) puis décroît avec la profondeur. La teneur en MO de l'horizon A de surface de la zone 1 anthropisé est particulièrement élevée (12,2 %) par rapport à celles des horizons A de surface des zones 2, 3 et « naturelle » (1,7 - 4,5 - 7,7 % respectivement, Tableau 15, Tableau 16 et Tableau 17) probablement du fait, là encore, de la décharge de cendres.

Tableau 16 : Analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons de sol de la zone 3 du site de De plateaux Hageven (n.d. : non déterminé).

Hz	pH	Fe libre %	Al libre %	S/T	MO %	C/N
O	4,54	0,27	0,19	0,8	24,00	16,6
A	5,86	0,17	0,19	0,8	4,49	17,7
Bh	5,72	0,26	0,43	0,8	4,33	24,3
Bs	6,10	0,09	0,18	0,4	0,33	14,3

Hz	Hg mg.kg ⁻¹	Pb mg.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	As mg.kg ⁻¹
O	n.d.	n.d.	9	802	n.d.
A	0,3	117	10	894	13
Bh	n.d.	n.d.	1	371	n.d.
Bs	n.d.	n.d.	0,04	15	n.d.

Le Tableau 17 présente les caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de sol prélevé dans la zone dite « naturelle ». Les concentrations en Zn et Cd de l'horizon A de cette zone sont relativement élevées, du moins plus élevées que les concentrations des horizons A de D02 et D03 (Tableau 15 et Tableau 16). Ces concentrations importantes sont probablement issues d'un phénomène de dépôt atmosphérique de cendres d'origine industrielles. En effet, contrairement à la zone 2, le sol de la zone « naturelle » n'a sûrement jamais été perturbé par les activités anthropiques en dehors d'un dépôt atmosphérique (Figure 31) et l'accumulation de polluants inorganiques n'a pas été mélangée, diluée. Le sol de la zone 3 apparaît moins évolué, en termes de pédogénèse, que le sol de la zone naturelle (qui présente un horizon éluvial E) ce qui indique que la zone naturelle reflète l'histoire du site (contamination diffuse) sur une plus grande période. De telles concentrations en Zn et Cd sont donc très probablement la conséquence d'un important dépôt atmosphérique durant plusieurs décennies, peut être même depuis le début de l'ère industrielle (~ 150 ans).

Tableau 17 : Analyses physico-chimiques réalisées sur les échantillons de sol de la zone « naturelle » du site de De plateaux Hageven.

Hz	pH	Fe libre %	Al libre %	S/T
A	5,22	0,09	0,13	0,75
E	5,98	0,01	0,04	0,97
Bs	6,12	0,09	0,20	0,61
Hz	MO %	C/N	Cd mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹
A	7,73	17,7	17,5	1 210
E	1,61	24,1	0,22	40,1
Bs	0,48	14,2	0,14	23,2

La source de contamination du système sol, et potentiellement de l'hydrosphère, est l'horizon de surface organo-minéral A impacté par le dépôt des polluants (cendres volantes et/ou décharge). Les 3 horizons de surface des zones 1 (« A anthropique »), 2 (« A1 ») et 3 (« A ») (Figure 31) ont donc été choisis pour les expérimentations en laboratoire et seront désormais nommés **D01**, **D02** et **D03** respectivement.

Les analyses par diffractométrie aux rayons X (Annexe 2) de D01, D02 et D03 soulignent la présence en majorité de quartz (SiO₂) (50 % de quartz pour D01, 85 % pour D02 et 90 % pour D03). D'autres minéraux ont été observés en trace pour D01 (silicates : cristobalite SiO₂, microcline KAlSi₃O₈, plagioclase (Na,Ca)(Si,Al)₃O₈ ; oxyde de Fe : magnétite Fe₃O₄ et calcite CaCO₃,) ainsi qu'une probable phase non cristallisée ou cryptocristalline⁴². Pour D02 et D03, seules des traces de microcline

⁴² Phase composée de cristaux de faibles tailles (µm) et difficilement analysable.

ont été observées. Les analyses par diffractométrie aux rayons X permettent de déterminer la composition minéralogique d'un échantillon solide d'un point de vue qualitatif et ne donne qu'une indication semi-quantitative. Néanmoins, les résultats concernant la proportion de quartz sont confortés par les analyses par spectrométrie de fluorescence X (64 % SiO₂ pour D01, 93 % pour D02 et 89 % pour D03 ; Tableau 22).

En conclusion, d'après l'étude de caractérisation des échantillons de sol des zones 1, 2 et 3 du site de De Plateaux-Hageven, il est possible de déterminer le gradient d'anthropisation du site et de déduire son historique. La contamination des sols du site de De Plateaux-Hageven est due aux dépôts atmosphériques de cendres d'origine industrielle. La zone 1 et l'échantillon de sol D01 sont très fortement impactés non seulement par le dépôt de cendres volantes mais, de surcroît, par la décharge de cendres de fonderie de Zn. En revanche, la zone 2 et l'échantillon de sol D02 semblent avoir été uniquement impactés par le dépôt de cendre volantes. Mais il semble, compte tenu des profils de sol et des analyses, que la zone 2 a subi une perturbation physique anthropique qui a pu induire une « dilution » de la contamination de D02 comparativement à D03.

Flémalle

Les tranchées effectuées sur le site de Flémalle ont été effectuées dans le remblai recouvrant la couche de limons (Figure 23). Les matériaux excavés ont été particulièrement hétérogènes et aucune description de profils de sol n'était donc envisageable. Il n'a été possible que de distinguer grossièrement la couche de remblai de celle du limon. Des couches localisées de PLNA⁴³ ainsi que des matériaux « bleutés », indiquant la présence de cyanure, ont pu être observés sur le site lors de la campagne d'échantillonnage et traduisent le caractère hautement contaminé du site de cette ancienne cokerie (Figure 32).

⁴³ Phase Liquide Non Aqueuse.

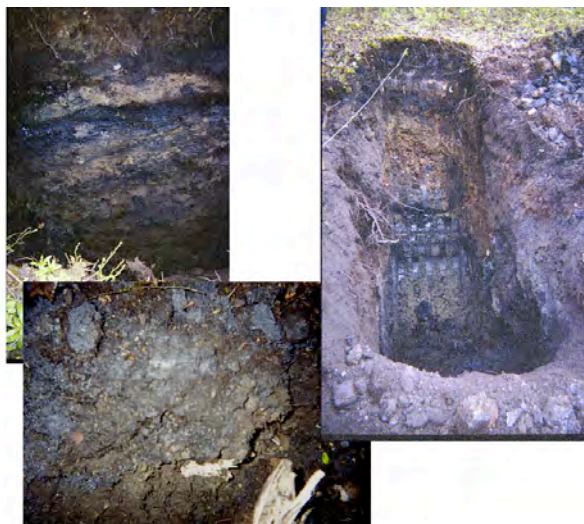


Figure 32 : Couche localisée de PLNA observable dans les tranchées et coloration bleutée en surface caractéristique d'une contamination au cyanure

Les analyses minéralogiques et chimiques réalisées sur les 16 échantillons de sol sont présentées en Annexe 3 et résumées dans le Tableau 18. Les concentrations solides en polluants inorganiques sont très souvent nettement supérieures dans les remblais que dans les limons. Si l'on se réfère aux normes de la région Wallonne, utilisées par la SPAQUE lors de l'EDR (Annexe 7), la médiane des concentrations en Cd, Pb et As est supérieure aux valeurs de référence mais ne dépassent pas les valeurs seuil, ce qui signifie qu'il n'y a pas, *a priori*, de risques encourus pour l'écosystème et la santé humaine. En revanche, la médiane des concentrations en Zn dans les remblais est supérieure à la valeur seuil, ce qui indique un risque potentiel pour l'écosystème, l'aquifère et la santé humaine. Dans le cadre théorique d'une Evaluation Simplifiée des Risques (ESR) effectuée en France (Annexe 7), la médiane des concentrations en Pb et As est supérieure aux Valeurs de Définition de Source-Sol (VDSS) c'est-à-dire aux valeurs de concentrations au-delà desquelles un sol peut être une source de pollution. Cette différence de diagnostic simplifié établi à partir des différentes normes traduit le manque de cohérence à l'échelle européenne dans le domaine de l'Evaluation Des Risques.

Tableau 18 : Concentrations en ETM des 16 échantillons de remblais et limons du site de Flémalle. Les concentrations sont exprimées en mg.kg^{-1} poids sec.

	Elément	Concentrations	Moyenne	Médiane
Remblais	As	15 - 55	35	40
	Cd	< 2 - 38	9,6	4
	Pb	73 - 1 308	381	286
	Zn	125 - 4 117	1 012	702
	Elément	Concentrations	Moyenne	Médiane
Limons	As	19 - 24	20,4	20
	Cd	< 2 - 4	2,3	2
	Pb	15 - 119	62,3	37

Zn	92 - 459	254	176
----	----------	-----	-----

À partir des analyses minéralogiques et chimiques des 16 échantillons de sols prélevés, une ACP a permis de sélectionner les 4 échantillons de sol les plus représentatifs de l'hétérogénéité de la contamination en polluants inorganiques de l'ensemble du site de Flémalle (Figure 33).

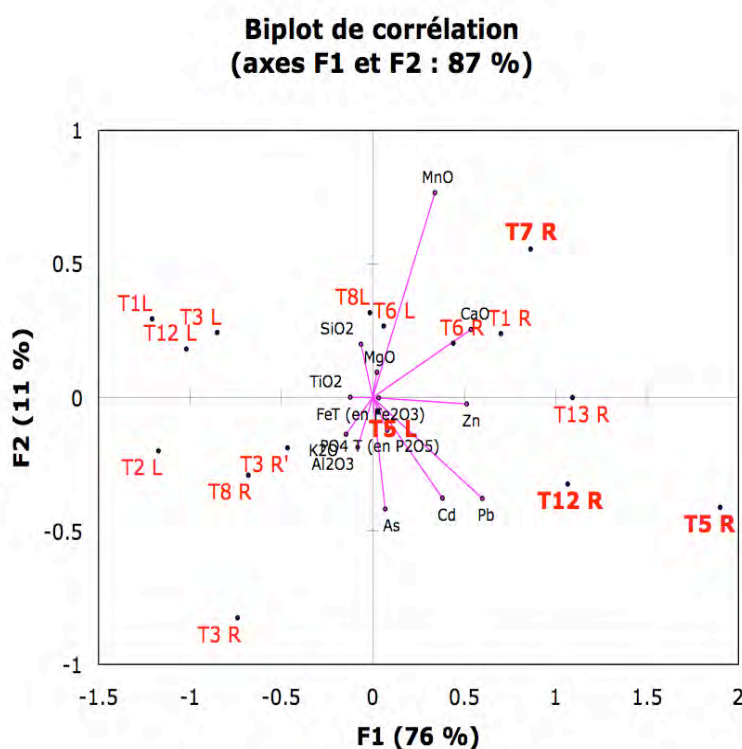


Figure 33 : Biplot de corrélation issu de l'ACP effectué sur les analyses minéralogiques et chimiques des 16 échantillons de sols (remblais et limons) collectés sur le site de Flémalle.

L'ACP a été réalisée sur 13 analyses⁴⁴ (variables) des 16 échantillons de sol prélevés⁴⁵ (observations). Les données ont été transformées en logarithme de manière à ce que la distribution des données puisse se rapprocher d'une distribution normale et que l'ACP puisse être effectuée en covariance. Le biplot de corrélation (Figure 33), résultant de l'ACP, permet d'observer que la majeure partie de la variance est représentée par la première composante de l'ACP (76 % contre 11 % de la variance représentée par la deuxième composante). La projection d'un vecteur variable dans l'espace de représentation est une approximation de l'écart-type de la variable (la longueur du vecteur dans l'espace des k facteurs est égale à l'écart-type de la variable). Ainsi, si l'on veut sélectionner les échantillons représentant au mieux l'hétérogénéité de la contamination de l'ensemble des échantillons, l'information fournie par la

⁴⁴ As, Cd, Pb, Zn ainsi que SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, MnO, K₂O, MgO, TiO₂, P₂O₅

⁴⁵ T1R, T3R, T3R', T5R, T6R, T7R, T8R, T12R, T13R, T1L, T2L, T3L, T5L, T6L, T8L et T12L

direction et la longueur des vecteurs variables de As, Cd, Pb et Zn est primordiale. Ainsi, T5R et T7R, bornant la surface représentée par la partie positive de la deuxième composante (caractérisée par les vecteurs associés aux concentrations solides de As, Cd, Pb et Zn), représentent 2 types de contamination. De manière à représenter l'éventail de la contamination présente sur le site, un échantillon central (le plus proche du centre des axes F1 et F2) a également été sélectionné : il s'agit de T5L. Enfin, l'échantillon de sol T12R a été sélectionné du fait de sa position intermédiaire entre le point central (T5L) et l'échantillon T5R. Il est également remarquable sur le biplot de corrélation que les concentrations solides en ETM dans les remblais (« R ») sont supérieures à celles dans les limons (« L »). En effet, les échantillons de limons sont principalement regroupés dans la partie négative de la première composante et dans la partie positive de la deuxième composante. Leurs localisations sont opposées aux vecteurs des variables représentant les concentrations solides en polluants inorganiques.

Finalement, les échantillons T5R, T5L, T7R et T12R, nommés **F01**, **F02**, **F03** et **F04** respectivement, ont été choisis comme représentant l'hétérogénéité de contamination en polluants inorganiques du site de Flémalle. Leurs concentrations en ETM sont présentées dans le Tableau 19⁴⁶. L'échantillon central F02 (T5L sur la Figure 33) est le moins contaminé en ETM. A l'inverse l'échantillon F01 (T5R) est le plus contaminé. Les échantillons F03 (T7R) et F04 (T12R) présentent un niveau de contamination intermédiaire. Hormis pour F02, les concentrations en Hg sont particulièrement importantes avec, pour F04, des valeurs supérieures aux valeurs d'intervention pour l'ESR française ou Wallonne (Annexe 7).

Tableau 19 : Concentrations en ETM des 4 échantillons du site de Flémalle sélectionnés par ACP. Les concentrations sont exprimées en mg.kg^{-1} poids sec.

Echantillon de sol	As	Cd	Pb	Zn	Hg
F01	44	38	1 308	4 117	5,11
F02	19	4	114	405	0,14
F03	15	3	405	900	1,40
F04	43	26	378	1 014	15,90

Sous-bassin Gallego

Les 7 échantillons de sols prélevés dans le sous-bassin Gallego ont subi une série d'analyses chimiques et minéralogiques (Annexe 5). Le Tableau 20 résume les concentrations en ETM des 13 échantillons de sols prélevés. Les sols prélevés sont des sols agricoles (cf. 2.2.1). Si l'on compare les niveaux de concentration avec les différentes normes présentées en Annexe 7, aucun ETM ne semble présenter un risque de contamination pour l'écosystème ou pour la santé humaine.

⁴⁶ Les analyses de Hg n'ont été effectuées que pour les échantillons F01, F02, F03 et F04. La variable Hg n'a donc pas été prise en compte dans la procédure de sélection des échantillons par ACP.

Tableau 20 : Concentrations en ETM des échantillons de sol du sous-bassin Gallego. Les concentrations sont exprimées en mg.kg^{-1} de poids sec.

Elément	Concentrations	Moyenne	Médiane
As	< 20	< 20	< 20
Cd	2	2	2
Pb	< 10 - 16	11,6	11
Zn	43 - 97	70,3	63
Hg	0,019 - 0,041	0,031	0,032

À partir des analyses minéralogiques et chimiques⁴⁷ des 7 échantillons de sols prélevés, une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée afin de sélectionner les 4 échantillons de sol les plus représentatifs de l'hétérogénéité de la contamination en ETM du sous-bassin Gallego (non présentée). Cependant, la similarité des caractéristiques des échantillons de sol n'a pas permis de discriminer de manière pertinente les échantillons de sol et il a été choisi de sélectionner plutôt les échantillons de sol suivant leur localisation au sein du sous-bassin. Ainsi, 4 échantillons de sol ont été sélectionnés pour représenter au mieux l'hétérogénéité spatiale (mais également l'hétérogénéité des teneurs en ETM) c'est-à-dire de l'amont à l'aval du sous-bassin Gallego. Les 4 zones d'échantillonnage concernées ont été irriguées, via les canaux, par l'eau issue du Gallego (Figure 34) :

- L'échantillon de sol **G01** situé dans un champ de maïs à proximité de la ville de Villanueva de Gallego ;
- L'échantillon de sol **G02** situé dans un champ de luzerne à proximité de la ville d'Ontinar, au niveau de la source des canaux d'irrigation ;
- L'échantillon de sol **G03**, situé dans un champ de maïs en amont de la prise intermédiaire des canaux d'irrigation ;
- L'échantillon de sol **G04** situé dans un champ de maïs à proximité de la ville de Juslibol, au niveau de l'exutoire des canaux d'irrigation.

⁴⁷ As, Cd, Pb, Zn ainsi que SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MnO , K_2O , MgO , TiO_2 , P_2O_5

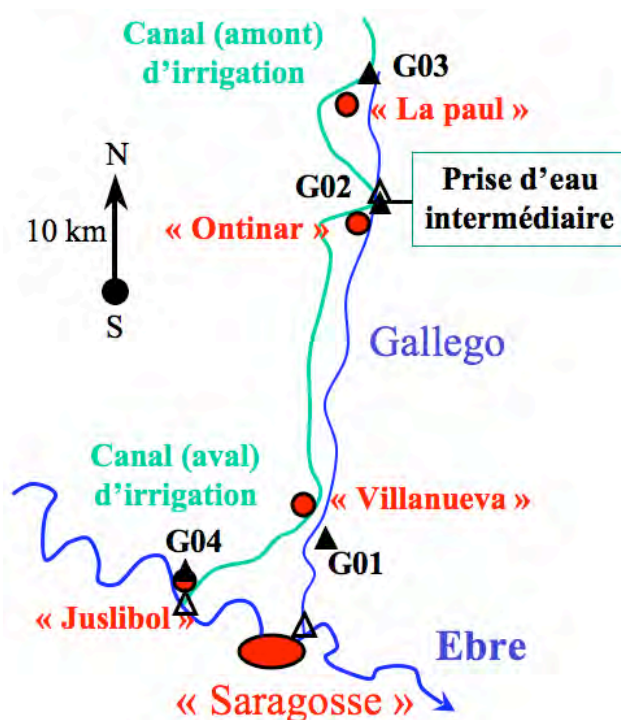


Figure 34 : Localisation des échantillons de sol sélectionnés (G01, G02, G03 et G04) du sous-bassin Gallego. La localisation des sédiments prélevés (Ontinar, Juslibol et Ebre) est signalée par des triangles vides.

Le Tableau 21 présente les concentrations en ETM des échantillons de sol sélectionnés pour représenter l'hétérogénéité spatiale du sous-bassin Gallego (Figure 27). En terme de concentration en ETM, les 4 échantillons G01, G02, G03 et G04 sont équivalents. En terme de situation spatiale au sein du sous-bassin, l'échantillon amont G03 présente une concentration en Hg supérieure à celle des échantillons plus en aval mais l'écart-type sur la mesure ($0,015 \text{ mg.kg}^{-1}$) ne permet pas d'être catégorique.

Tableau 21 : Concentrations en ETM des échantillons de sol du sous-bassin Gallego sélectionnés. Les concentrations sont exprimées en mg.kg^{-1} de poids sec.

Echantillon de sol	As	Cd	Pb	Zn	Hg
G01	15	2	11	93	0,031
G02	13	2	10	63	0,019
G03	12	2	< 10	62	0,041
G04	13	2	10	53	0,033

Des analyses chimiques et minéralogiques ont également été réalisées sur les échantillons de sédiments. Le Tableau 22 présente les concentrations de As, Cd, Pb, Zn et Hg des échantillons de sédiment prélevés (Figure 34). Le sédiment de l'Ebre se distingue par des concentrations en Cd, Pb, et Zn supérieures à celles des autres échantillons (Tableau 22) ce qui indique que l'Ebre semble plus contaminé que le Gallego. En revanche, au niveau d'Ontinar, la contamination en Hg est environ 15

fois plus importante que celle du sédiment prélevé dans l'Ebre. C'est justement à ce niveau du sous-bassin Gallego que les canaux d'irrigation prennent leur source. Il est donc probable qu'une source de contamination en Hg se situe en amont de la ville d'Ontinar et impacte le Gallego ainsi que les sols irrigués. Au niveau de l'exutoire du canal d'irrigation (Juslibol), la contamination du sédiment est moindre qu'en amont mais reste supérieure à celle observée au niveau de l'Ebre. L'échantillon de sédiment de Juslibol a été prélevé à deux profondeurs différentes (Tableau 22). La concentration en Hg est légèrement plus élevée en profondeur qu'en surface au même titre que la teneur en MO (6,25 % en surface et 6,64 % en profondeur). Ce constat pourrait laisser penser soit à une baisse du niveau de contamination de Hg avec le temps soit à la forte association de Hg avec la MO dont la plus forte teneur en profondeur induit le niveau de Hg plus élevé. Cependant, l'écart type sur la mesure (0,015 mg.kg⁻¹) ne nous permet pas d'affirmer ou d'infirmer une quelconque tendance. Quoi qu'il en soit, même si l'Ebre semble plus contaminé en ETM que le Gallego, ce dernier présente des concentrations en Hg supérieures à celles de l'Ebre.

Tableau 22 : Concentrations en ETM des sédiments échantillonnés au niveau de l'Ebre et du sous-bassin du Gallego. Les concentrations sont exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec.

Echantillons de sédiments	As	Cd	Pb	Zn	Hg
Ontinar	< 20	2	< 10	90	1,551
Juslibol	< 20	< 2	< 10	80	0,428
Juslibol surface (0 - 0,5 cm)	< 20	< 2	< 10	86	0,408
Juslibol profond (0,5 - 5 cm)	< 20	< 2	< 10	80	0,426
Ebre	< 20	3	79	117	0,104

Hétérogénéité des échantillons de sol

Au final, 11 échantillons de sol, issus des sites de **De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03)**, de **Flémalle (F01, F02, F03 et F04)** et du **sous-bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04)** ont été sélectionnés comme représentatifs des 3 sites d'étude du bassin de la Meuse et de l'Ebre. De manière à estimer l'hétérogénéité des échantillons de sols, une matrice de similarité a été calculée entre les 11 échantillons de sols (observations) et les 26 caractéristiques physico-chimiques mesurées⁴⁸ (variables). Une matrice de similarité permet de mesurer la proximité entre plusieurs séries de données. Les données ont été préalablement transformées en logarithme de manière à utiliser la covariance comme indice de similarité (compris entre 0 et 1). Plus l'indice de similarité est élevé et plus les observations

⁴⁸ Fe Total, Fe libre, Al libre, pH eau, pH KCl, CEC, Ca échangeable, Mg échangeable, Na échangeable, K échangeable, Al échangeable, argiles, limons fins, limons grossiers, sable fins, sable grossiers, MO, humidité de terrain, Si, Al, Ca, Mn, K, Mg, P et Ti.

(11 sols) ont des caractéristiques physico-chimiques similaires. Les indices de similarité sont représentés dans un dendrogramme (Figure 35).

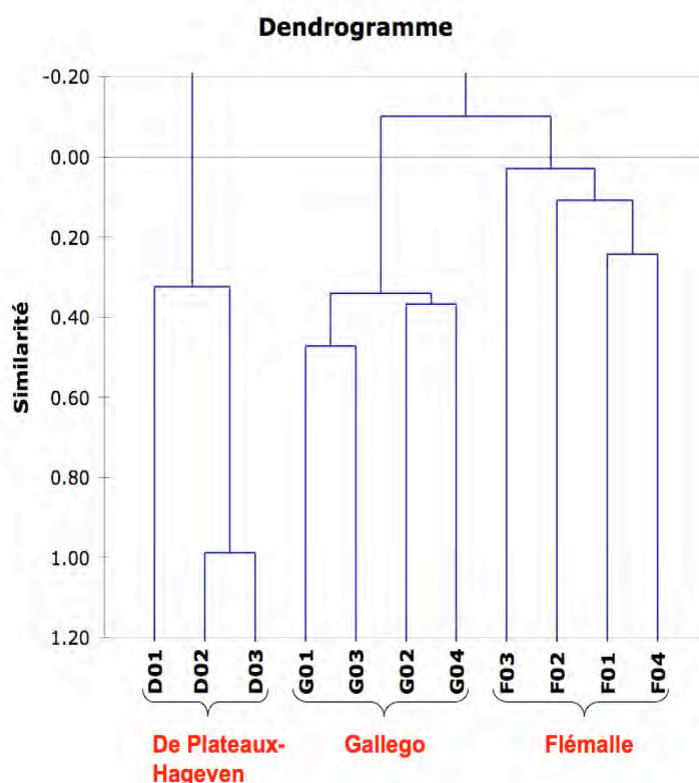


Figure 35 : Dendrogramme de similarité (covariance) des caractéristiques physico-chimiques des 11 échantillons de sol.

L'indice de similarité égal à 0 (Figure 35) distingue les échantillons de sols suivant leur origine : le site de De Plateaux-Hageven (D01, D02, D03), le site de Flémalle (F01, F02, F03 et F04) et le site de Gallego (G01, G02, G03 et G04). A l'opposé, l'indice de similarité égal à 1 permet de séparer les 11 échantillons de sol. Au sein d'un même site d'étude, les échantillons de sols issus de Gallego sont relativement homogènes, ceux de Flémalle sont plus hétérogènes tandis qu'une importante différence existe entre ceux issus de De Plateaux-Hageven. L'échantillon D01 est de nature particulièrement différente par rapport à D02 et D03 qui présentent, quant à eux, l'indice de similarité le plus fort (proche de 1).

Tableau 22 : Principales caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et biologiques des 11 échantillons de sol des sites de De plateaux-Hageven, Flémalle et Gallego.

	Granulométrie %						Fe libre %	Al libre %	CEC (cmol ⁺ .kg ⁻¹)	S/T	Microflore tot.	
	Argiles	Limons	Sables	pH	pH KCl	MO %					aérobie bact.g ⁻¹	
D01	5,1	15,7	79,2	7,72	7,49	7,48	1,69	0,32	5,56	1,16	7,1.10 ⁵	
D02	1,6	2,1	96,3	5,94	5,01	2,49	0,11	0,10	2,31	0,63	8,1.10 ⁶	
D03	4,1	4,2	91,7	5,86	5,15	5,79	0,17	0,19	5,56	0,75	7,1.10 ⁶	
F01	11,6	40,8	47,6	7,51	7,20	9,04	2,05	0,38	10,10	2,79	1,1.10 ⁴	
F02	18,8	51,6	29,6	7,70	7,48	9,15	0,76	0,15	11,40	1,81	6,4.10 ⁵	
F03	3,0	8,5	88,5	8,70	8,54	3,27	1,41	0,85	5,37	2,67	8,6.10 ⁷	
F04	10,1	36,5	53,4	7,81	7,58	9,04	1,66	0,34	9,61	2,94	9,3.10 ⁴	
G01	43,3	52,9	3,8	8,52	7,90	5,38	0,07	0,10	15,90	1,15	n.d.	
G02	13,8	40,2	46,0	8,39	8,06	2,37	0,03	0,11	5,97	1,39	n.d.	
G03	18,5	52,2	29,3	8,31	7,98	2,65	0,04	0,12	7,58	1,34	n.d.	
G04	16,0	35,4	48,6	8,19	7,95	3,45	0,04	0,08	7,47	1,47	n.d.	

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MnO %	P ₂ O ₅ %	Pb mg.kg ⁻¹	Cd mg.kg ⁻¹	Zn mg.kg ⁻¹	As mg.kg ⁻¹	Hg mg.kg ⁻¹	Microflore tot. anaérobie bact.g ⁻¹
D01	64,3	7,4	5,7	1,6	0,17	0,13	5 431	309	20 400	405	42	9,3.10 ⁴
D02	92,6	2,1	0,8	0,2	0,03	< 0,05	72	2,4	200	10	0,4	2,4.10 ⁷
D03	89,4	1,9	0,6	0,2	< 0,02	< 0,05	117	10	894	13	0,3	2,4.10 ⁷
F01	41,5	6,9	4,1	16,4	0,34	0,32	1 308	38	4117	44	5,11	5.10 ⁵
F02	62,5	8,7	3,7	4,9	0,11	0,37	114	4	405	19	0,14	7,1.10 ⁷
F03	51,4	6,4	5,6	14,1	0,59	0,19	286	3	900	15	1,4	n.d.
F04	54,8	7,3	4,3	9,7	0,2	0,20	378	26	1 014	43	15,9	5,8.10 ⁴
G01	40,0	11,9	4,0	17,5	0,06	0,17	11	2	93	15	0,031	n.d.
G02	44,5	6,0	2,5	19,5	0,05	0,15	10	2	63	13	0,019	n.d.
G03	44,3	6,9	2,6	19,1	0,05	0,15	< 10	2	62	12	0,041	n.d.
G04	56,9	6,1	2,2	14,1	0,04	0,12	10	2	53	13	0,033	n.d.

Le Tableau 22 présente les principales caractéristiques physico-chimiques, minéralogiques et biologiques des 11 échantillons de sol des sites de De plateaux-Hageven, Flémalle et Gallego. D'après le triangle de Jamagne (Jamagne, 1967), les échantillons de sol couvrent une large gamme de granulométrie, de sols sableux à argileux. Les échantillons du site de De Plateaux-Hageven sont sableux (79,2 à 96,3 % de sables), alors que les échantillons de Flémalle et Gallego sont plutôt limoneux ou argileux. Pour les échantillons de Flémalle, les « remblais » (F01, F03 et F04) présentent un profil sableux à limoneux moyen sableux tandis que le « limon » (F02) présente une texture argilo-limono-sableuse. Quant aux échantillons de sol de Gallego, les profils sont argilo-limoneux, limoneux-argilo-sableux ou limoneux moyen sableux.

La CEC la plus faible (2,31 mmol.eq.kg⁻¹) a été mesurée pour l'échantillon ayant la proportion la plus faible d'argiles (1,6 % pour D02) et la CEC la plus élevée (15,90 mmol.eq.kg⁻¹) pour l'échantillon ayant la proportion la plus importante d'argile (43,3 % pour G01 ayant également la proportion de sable et de Si la plus faible avec 3,8 et 40 % respectivement). D'une manière générale la CEC est très bien corrélée (R^2 ajusté = 0,95 ; $p < 0,0001$) avec la teneur en argiles et la MO (Römkens et Salomons, 1998 ; François *et al.*, 2004). La MO du sol est particulièrement élevée (9 %) pour les échantillons de Flémalle F01, F02 et F04 hautement contaminés en polluants organiques (3,8 g.kg⁻¹ somme des 16 HAP⁴⁹ pour l'échantillon F01, Cébron *et al.*, 2008). Le taux de saturation S / T correspond à la somme des bases échangeables Ca, Mg, Na et K divisée par la CEC et correspond au taux de saturation du complexe adsorbant (Baize, 1988). Une valeur élevée (proche de 1) signifie que le complexe est saturé, à l'inverse une valeur faible indique que le complexe est désaturé. Les valeurs très élevées (> 2) pour les 3 échantillons de « remblais » du site de Flémalle (F01, F03 et F04) sont absurdes et dénotent simplement la dissolution d'une fraction de la calcite (ou dolomie) par le réactif d'extraction (chlorure de cobaltihexamine). Ce biais analytique indique donc que ces échantillons présentent des phases solides carbonatées.

Les concentrations en ETM sont comprises entre < 10 – 5431 mg.kg⁻¹ pour Pb ; 2 – 309 mg.kg⁻¹ pour Cd ; 53 – 20 400 mg.kg⁻¹ pour Zn ; 10 – 405 mg.kg⁻¹ pour As et 0,019 – 42 mg.kg⁻¹ pour Hg. L'échantillon le plus contaminé est D01 alors que les échantillons de sol du sous-bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04) présentent le niveau de contamination le plus faible. Les échantillons de Flémalle sont hautement contaminés, en particulier les échantillons F01 et F04.

Les valeurs de pH sont comprises entre 5,86 et 8,70. La mesure du pH à l'équilibre dans l'eau ne rend pas compte de la totalité des ions acides fixés sur la capacité d'échange du complexe argilo-humique.

⁴⁹ Naphthalene, Acenaphthylene, Acenaphthene, Fluorene, Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene, Pyrene, Benzo[a]anthracene, Chrysene, Indeno(1,2,3-c,d)pyrene, Benzo[b]fluoranthene, Benzo[k]fluoranthene, Benzo[a]pyrene, Dibenz[a,h]anthracene, Benzo[g,h,i]perylene.

Par contre ces ions acides fixés peuvent être déplacés par les ions K^+ d'où l'utilisation de KCl pour mesurer l'acidité potentielle effective (acidité d'échange). En général, et c'est le cas ici, la différence entre pH et pH KCl est positive, ce qui donne une indication globale d'une CEC très supérieure à la capacité anionique du sol. De plus, l'acidité d'échange est d'autant plus forte que le sol est acide. La plus forte acidité d'échange de 0,93 a effectivement été mesurée pour l'échantillon le plus acide (D02) et la plus faible (0,16) pour l'échantillon le plus basique (F03).

Fe et Al libre sont compris entre 0,034 et 2,05 % et entre 0,084 et 0,85 %, respectivement. Les teneurs les plus élevées ont été mesurées pour les échantillons de sol du site de Flémalle et pour D01 tandis que les échantillons de sol du sous-bassin Gallego ainsi que D02 et D03 présentent les teneurs en Fe et Al libre les plus faibles.

D'autre part, pour le site de De Plateaux-Hageven, les dénombrements bactériens (microflore totale aérobie et anaérobie) effectués sur D01 sont plus faibles que pour D02 et D03 probablement du fait de l'environnement toxique de D01. Pour Flémalle, la même observation peut être faite pour F01 et F04 dont les dénombrements bactériens sont plus faibles que pour les échantillons moins contaminés F02 et F03. Des corrélations négatives et significatives (effectuées pour les échantillons de De Plateaux-Hageven et Flémalle) ont effectivement été déterminées entre la microflore totale anaérobie et la teneur en Cd ($r = -0,83$; $p = 0,04$) et Hg ($r = -0,98$; $p < 0,0001$). Ces ETM sont hautement toxiques pour la population bactérienne et une forte concentration inhibe leur développement. Une corrélation négative et significative a également été déterminée entre la microflore totale aérobie et la teneur en MO ($r = -0,80$; $p = 0,03$). Ce résultat découle probablement du caractère toxique de la contamination organique pour les échantillons de sol du site de Flémalle. Pour D01, la teneur en MO est élevée mais ce n'est probablement pas la nature de la MO qui est responsable de la toxicité du milieu mais bien la contamination en ETM.

En conclusion, les caractéristiques des 11 échantillons de sol couvrent une large gamme de valeurs, caractérisée par une variance importante, qui permet à l'étude menée de porter sur des matériaux aux propriétés contrastées comme on peut en trouver parmi les sols européens.

2.3.2. Cinétiques de pH, Eh et de solubilisation des ETM

Le plan factoriel fractionnaire a été appliqué aux 11 échantillons de sol. La solubilisation des ETM a été suivie pour chacune des 11 expériences durant 2 mois environ. A titre d'exemple et du fait d'un résultat contrasté entre les différentes conditions expérimentales, le cas de l'échantillon de sol D02 est présenté. La Figure 36, la Figure 37 et la Figure 38 présentent les cinétiques de pH et Eh ainsi que les cinétiques de solubilisation de As, Zn, Pb et Cd pour les 8 expériences du plan ainsi que la condition centrale, moyenne des expériences 9, 10 et 11 (Tableau 11). Pour Hg, G01 est présenté à titre

d'exemple (Figure 39). Un résumé de l'observation de l'ensemble des cinétiques de solubilisation des ETM a été effectué. La totalité des cinétiques de solubilisation est rapportée en Annexe 8, 9 et 10.

Cinétiques de pH et Eh

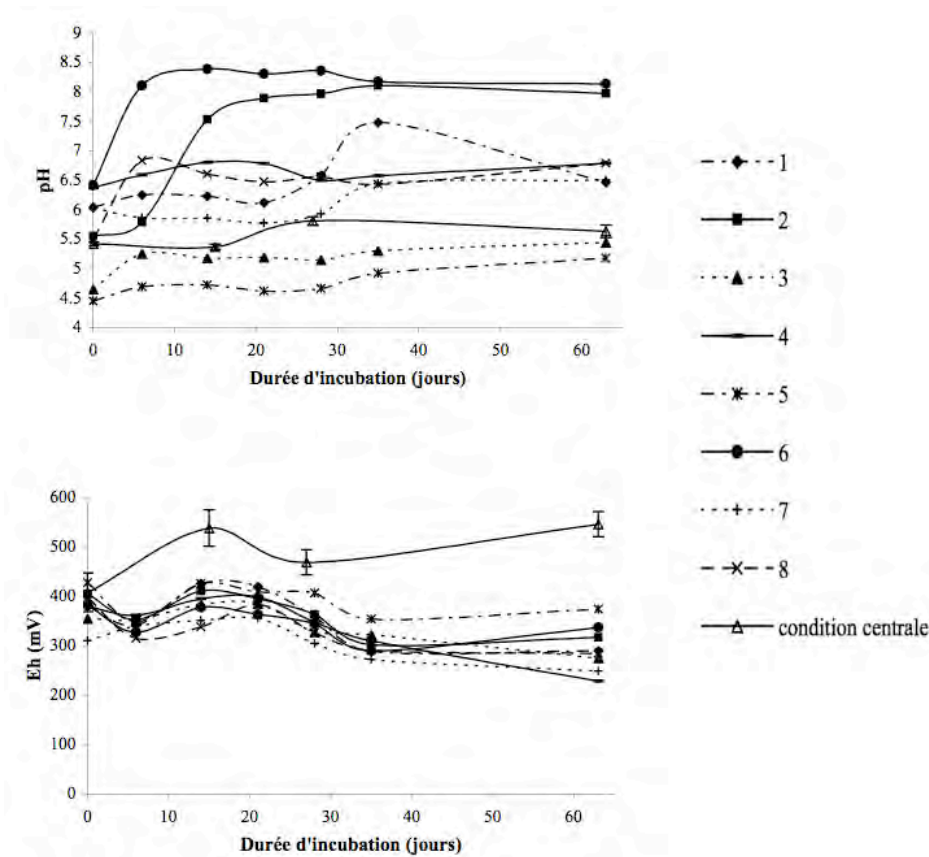


Figure 36 : Cinétiques de pH et Eh pour D02 et pour les 8 conditions du plan d'expérience. La « condition centrale » représente la valeur moyenne des trois expériences en conditions centrales. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de ces 3 expériences.

Les cinétiques du **potentiel d'oxydo-réduction Eh** sont relativement équivalentes pour l'ensemble des 8 expériences non centrales avec seulement une chute d'environ 100 mV en 63 jours (Figure 36). Pour la condition centrale, le potentiel redox augmente d'environ 100 mV pour atteindre la valeur de 500 ± 50 mV. Aucune expérience ne présente de conditions réellement réductrices (< 0 mV).

Concernant les cinétiques de Eh pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), soit la valeur est relativement constante (D01, D02, D03 et F03), soit seule l'expérience 8 se distingue avec une chute de 300 mV (F01 et F04), soit les expériences 3, 4, 7 et 8 (en particulier les conditions 7 et 8) voient leur potentiel d'oxydo-réduction chuter (F02, G01, G02, G03 et G04). Les expériences 3, 4, 7 et 8 ont en commun d'avoir été conduites en atmosphère azotée, c'est-à-dire, en l'absence d'oxygène. En règle générale, lorsqu'une chute de Eh a été observée, la même cinétique se dénote : une chute de Eh, une remontée rapide suivie d'une plus lente diminution de Eh.

Concernant les cinétiques de **pH**, à T0, une variation de ± 1 unité pH est observée par rapport à la condition centrale (Figure 36) comme définie dans le protocole (2.2.4). Les cinétiques sont relativement constantes exceptées pour les expériences 6 et 2. L'expérience 6 a été soumise à l'addition de base et une augmentation de pH a été constatée tandis que l'expérience 2 a subi un ajout d'acide et l'on constate pourtant une augmentation de pH. De la même manière, les expériences 1, 4 et 7 ont subi un ajout de base mais ne montrent pas de hausse significative de pH. L'addition de base ou d'acide n'est donc pas le seul facteur influent sur le pH. Les 2 expériences les plus acides sont en conditions abiotiques tandis que les 2 plus basiques sont en conditions biotiques. Il semble que la condition du facteur « Activité microbienne » intervienne également sur les variations de pH.

Concernant les cinétiques de pH pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), le constat est identique pour D03. Pour F03, l'ensemble des cinétiques se partage très nettement en 2 autour de la condition centrale. Les expériences en conditions anoxiques (phase gazeuse azotée) présente un pH supérieur tandis que les expériences en conditions aérobies présentent un pH inférieur. Il semble donc que le facteur « Composition de la phase gazeuse » puisse également jouer un rôle important sur le pH. Pour les échantillons du sous-bassin Gallego, le pH des échantillons en condition abiotique semble inférieur à celui des échantillons en condition biotique, mais la tendance est faible. Pour les échantillons de sol restants, aucune réelle tendance ne peut être distinguée. Il paraît donc difficile de discriminer précisément l'effet des facteurs sur le pH pour l'ensemble des échantillons de sol.

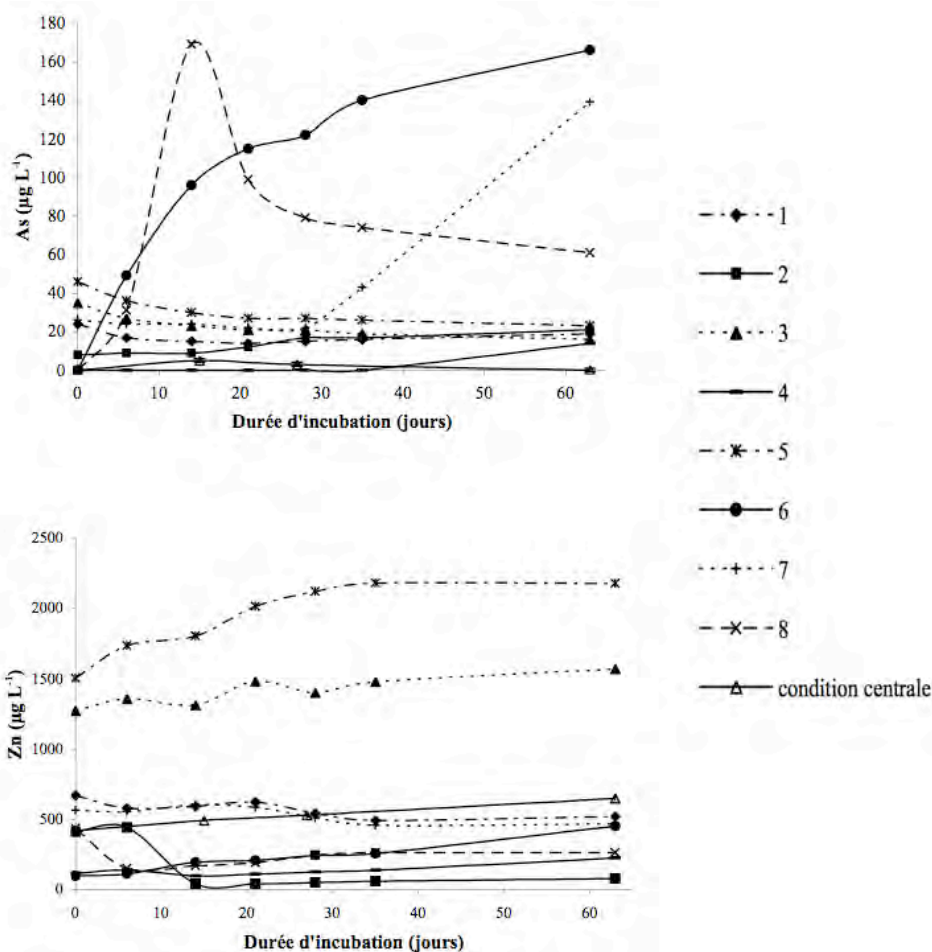
Cinétiques de solubilisation de As et Zn

Figure 37: Cinétiques de solubilisation de As et Zn pour D02 et pour les 8 conditions du plan d'expérience. La « condition centrale » représente la valeur moyenne des trois expériences en conditions centrales. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de ces 3 expériences.

Pour les expériences en conditions abiotiques où les échantillons de sol ont été autoclavés (Exp. 1, 3, 5 et 7, Figure 37), une solubilisation de 4 % pour As et de 3 % pour Zn a été observée au temps initial d'incubation. Il existe donc, à T₀, ce que l'on pourrait qualifier d'un « effet autoclave » induisant une solubilisation des éléments, supérieure à celle générée par un sol qui n'aurait pas subi de procédure de stérilisation par autoclave (Exp. 2, 4, 6 et 8). Cependant, les concentrations dissoutes en Zn les plus importantes ont été observées pour les conditions 3 et 5 (conditions abiotiques mais avec ajout d'acide) où le pH initial a été le plus bas (4,7 et 4,5 respectivement ; Figure 36). L'effet du facteur « Modification de pH » a donc été ajouté à « l'effet autoclave » induisant une solubilisation des ETM plus importante. L'« effet autoclave » semble sensibiliser l'échantillon de sol vis-à-vis de l'addition de base ou d'acide, d'autant plus que D02 est l'échantillon de sol dont la CEC et la teneur en oxydes (et donc potentiellement la capacité à résister à l'addition de base ou d'acide) sont des plus faibles (Tableau 22). Cette observation, également visible sur les échantillons issus du même site (De Plateaux-Hageven, Annexe 8), permet d'estimer que l'« effet autoclave », bien que visible au temps

initial d'incubation, peut être négligé par rapport à l'effet des autres facteurs après quelques jours. Cet effet est moins évident pour les échantillons de Flémalle et Gallego (Annexe 9 et 10). En règle générale, l'« effet autoclave » pourra être d'autant plus négligé que le temps d'incubation est important. De plus, la condition de ne pas dépasser ± 1 unité pH maximum par rapport à la condition centrale après l'ajout de base ou d'acide et établie lors de la définition du paramétrage des facteurs environnementaux, a été respectée pour l'ensemble des échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10).

Seules 3 expériences se distinguent par leurs cinétiques de solubilisation de **As** (expériences 6, 7 et 8, Figure 37) et par une concentration dissoute supérieure à la norme flamande prise comme référence et concernant les eaux souterraines (VI : $50 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour les expériences 6 (37°C , phase gazeuse aérobie en équilibre avec l'atmosphère, condition biotique avec addition d'acétate et addition de NaOH) et 8 (37°C , phase gazeuse d'azote, condition biotique avec addition d'acétate et addition de HCl), une solubilisation rapide pendant les 15 premiers jours d'incubation a été observée ($6,9 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour l'expérience 6 et $12,1 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour l'expérience 8). Pour l'expérience 8, la solubilisation de l'As atteint un maximum de $170 \mu\text{g L}^{-1}$ en 15 jours puis décroît rapidement jusqu'à $80 \mu\text{g L}^{-1}$ après 25 jours. Pour l'expérience 6, un relarguage continu de As en solution durant toute la durée d'incubation a été observé ($2,6 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) pour atteindre une concentration maximale équivalente à l'expérience 8 ($170 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour l'expérience 7 (37°C , phase gazeuse d'azote, condition abiotique et addition de NaOH), la solubilisation de As n'a été observée qu'à partir de 30 jours à une vitesse de $3,34 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$, jusqu'à une concentration de $140 \mu\text{g L}^{-1}$ après 60 jours d'incubation. **L'activité microbienne stimulée par l'addition d'acétate et couplée à une augmentation de la température induit donc un relarguage important de As en solution.** Pour les expériences 6 et 8, les cinétiques présentent un profil différent suivant que la phase gazeuse est aérobie ou azotée.

Concernant la solubilisation de As pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), ce constat peut parfois être également vérifié. En effet, pour D03, G03 et G04, une solubilisation de As est observée pour les conditions 6 ($100, 30$ et $30 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement) et 8 ($500, 90$ et $90 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement). Pour F01 et F04, c'est uniquement la condition 8 qui induit une solubilisation atteignant 100 et $150 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivement. Pour les échantillons de sol D01, F02, F03, G01 et G02 aucune cinétique ne se distingue des autres et il semble, *a priori*, qu'aucune activité microbienne ne soit responsable de la solubilisation de As.

Les concentrations aqueuses en **Zn** se distinguent dans le cas de 2 expériences par des concentrations supérieures à la norme flamande concernant les eaux souterraines (VI : $600 \mu\text{g.L}^{-1}$). En effet, dans le cas des expériences 3 (4°C , phase gazeuse d'azote, condition abiotique et addition de HCl) et 5 (37°C , phase gazeuse aérobie en équilibre avec l'atmosphère, condition abiotique et addition de HCl), les concentrations dissoutes en Zn ont atteint $1\ 500$ et $2\ 200 \mu\text{g.L}^{-1}$ respectivement, après 63 jours

d'incubation. Ces 2 conditions expérimentales correspondent à celles où le pH a été le plus faible tout au long de l'incubation (Figure 36). Toutes les expériences ont atteint l'état d'équilibre après 30 jours et la vitesse maximale de solubilisation de Zn est supérieure ($20 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour l'expérience 5 en 15 jours) à celle observée dans le cas de As ($12,1 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$ pour l'expérience 8 en 15 jours). Cependant, si ces vitesses sont exprimées relativement par rapport à la concentration dissoute maximale ($0,01 \text{ j}^{-1}$ pour Zn et $0,07 \text{ j}^{-1}$ pour As), les vitesses relatives de solubilisation sont plus faibles pour Zn que pour As. **Une addition de HCl pour des échantillons de sols en condition abiotique ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de Zn pour D02.**

Concernant la solubilisation de Zn pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), des cinétiques identiques ont pu être observées pour D03 mais ce constat n'apparaît pas forcément de manière évidente pour D01. Pour F01 et F02, l'incertitude est importante et ne permet pas de réelle distinction entre profils. Pour F03, F04, G01, G02, G03 et G04, les concentrations proches de la limite de quantification et/ou l'incertitude sur la mesure ne permettent pas d'observer de réelle tendance.

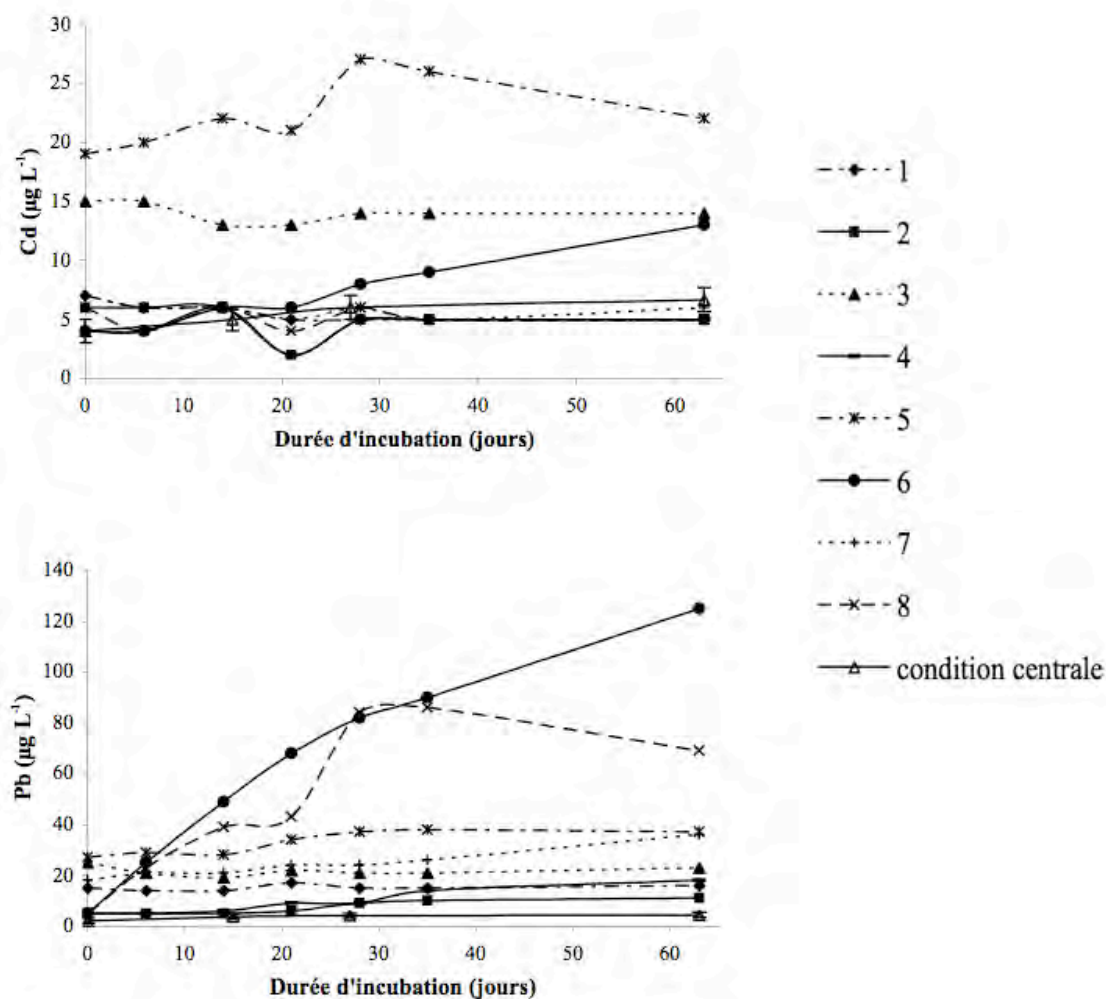
Cinétiques de solubilisation de Pb et Cd

Figure 38 : Cinétiques de solubilisation de Cd et Pb pour D02 et pour les 8 conditions du plan d'expérience. La « condition centrale » représente la valeur moyenne des trois expériences en conditions centrales. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de ces 3 expériences.

Pour les expériences en conditions abiotiques où les sols ont été autoclavés, une solubilisation de 2 % pour Cd et de 0,2 % pour Pb a été initialement observée (Figure 38). Cependant, au même titre que pour Zn, les concentrations dissoutes en Cd les plus importantes ont été observées pour les conditions 3 et 5 (conditions abiotiques mais avec ajout d'acide) où le pH initial a été le plus bas (4,7 et 4,5, respectivement).

Concernant la solubilisation de Cd, 3 expériences se distinguent par des concentrations dissoutes proches ou supérieures à la norme flamande concernant les eaux souterraines (VI : $14 \mu\text{g.L}^{-1}$) : les expériences 6 (37°C , phase gazeuse aérobie en équilibre avec l'atmosphère, condition biotique avec addition d'acétate et addition de NaOH), 3 (4°C , phase gazeuse d'azote, condition abiotique et addition de HCl) et 5 (37°C , phase gazeuse aérobie en équilibre avec l'atmosphère, condition

abiotique et addition de HCl), atteignant 13, 14 et 22 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivement, après 63 jours d'incubation. L'expérience 6 se démarque particulièrement par une solubilisation continue de Cd dont la cinétique s'apparente à celle observée, dans le cas de As et Pb pour les mêmes conditions expérimentales, ce qui laisse penser à l'implication d'une activité microbienne dans le processus de solubilisation de Cd. Dans le cas des expériences 3 et 5, les valeurs de pH les plus faibles ont induit la solubilisation maximale de Cd. **Une addition de HCl pour des échantillons de sols en conditions abiotiques ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de Cd pour D02.** Cependant, l'implication de l'activité microbienne, sous certaines conditions expérimentales reste envisageable (Exp. 6).

Concernant la solubilisation de Cd pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), l'influence prépondérante du pH a également été observée pour D01 où la concentration maximale de Cd dissous ($200 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'expérience 8) correspond aux valeurs de pH les plus faibles. Inversement, la concentration dissoute de Cd est la plus faible pour les valeurs de pH les plus élevées ($30 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la condition centrale). Pour F04, en revanche, il n'existe pas de réelle relation entre les concentrations dissoutes de Cd et le pH ; les cinétiques sont identiques, excepté pour les conditions 6 et 8, au même titre que Pb et As, ce qui laisse penser, ici encore, à l'implication d'une activité microbienne dans le processus de solubilisation de Cd. De même pour l'échantillon D03, les cinétiques ont été identiques pour les conditions 6 et 8. Pour cet échantillon de sol, la solubilisation de Cd pour l'expérience 8 a été la plus importante bien que les valeurs de pH n'aient pas été les plus faibles par rapport aux autres expériences. Aucune solubilisation de Cd au-dessus des limites de quantification n'a été observée pour les échantillons F01, F02 et F03 ainsi que les échantillons de sols du sous-bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04).

Seules deux expériences se distinguent par leurs cinétiques de solubilisation de **Pb** (expériences 6 et 8) et par des concentrations dissoutes proches ou supérieures à la norme flamande concernant les eaux souterraines ($\text{VI} : 80 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour les expériences 6 (37°C , phase gazeuse aérobie en équilibre avec l'atmosphère, condition biotique avec addition d'acétate et addition de NaOH) et 8 (37°C , phase gazeuse d'azote, condition biotique avec addition d'acétate et addition de HCl), une solubilisation croissante ($3 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) jusqu'à $80 \mu\text{g L}^{-1}$ en 30 jours a été observée. Pour l'expérience 8, la solubilisation de Pb décroît ensuite jusqu'à $70 \mu\text{g L}^{-1}$ après 63 jours d'incubation. Pour l'expérience 6, un relargage continu de Pb ($2 \mu\text{g.L}^{-1}.\text{j}^{-1}$) en solution durant toute la durée d'incubation a été observé et atteint un maximum de $130 \mu\text{g L}^{-1}$ après 63 jours d'incubation. **L'activité microbienne stimulée par l'addition d'acétate et couplée à une augmentation de la température induit donc un relargage plus important de Pb en solution.** Les cinétiques de solubilisation de Pb, en conditions biotiques à 37°C , ont été différentes en conditions aérobies et en conditions azotées (Exp. 6 et 8). Il est intéressant de constater que ces cinétiques s'apparentent à celles observées pour As.

Concernant la solubilisation de Pb pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9, 10), ce constat est identique pour les cinétiques observées pour D03 mais les concentrations dissoutes des expériences 6 et 8 ont été environ deux fois plus importantes (250 et $100 \mu\text{g.L}^{-1}$). Pour D01, le comportement de Pb vis-à-vis des conditions expérimentales peut être rapproché de celui observé pour Zn pour l'échantillon de sol D02, c'est-à-dire fortement dépendant du pH et sans aucune implication visible de l'activité microbienne dans les processus de solubilisation de Pb. Aucune solubilisation de Pb au-dessus des limites de quantification n'a été observée pour les échantillons de sols de Flémalle et Gallego.

Cinétiques de solubilisation de Hg

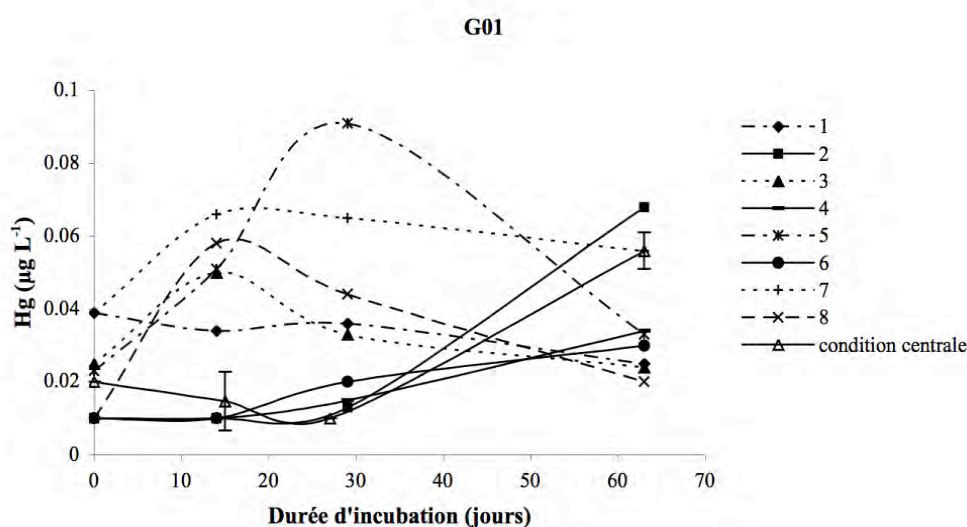


Figure 39 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour G01 et pour les 8 conditions du plan d'expérience. La « condition centrale » représente la valeur moyenne des trois expériences en conditions centrales. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de ces 3 expériences.

La Figure 39 présente les cinétiques de solubilisation de Hg pour G01 et pour les 8 conditions du plan d'expérience. Les cinétiques de solubilisation de Hg pour les échantillons en conditions biotiques (Exp. 2, 4 et 6) se distinguent de celles pour les échantillons en conditions abiotiques (Exp. 1, 3, 5 et 7). Les premières montrent une solubilisation initiale qui ne peut pas être attribuée à l'« effet autoclave » mais néanmoins à la procédure de stérilisation (irradiation γ). Les secondes, y compris la condition centrale, ne montrent une augmentation de la solubilisation de Hg qu'à partir de 30 jours d'incubation, présumant une activité microbienne de solubilisation de Hg.

Concernant la solubilisation de Hg pour les autres échantillons de sol (Annexe 8, 9 et 10), le constat est le même pour les 4 échantillons du sous-bassin Gallego. En revanche, pour D01, les concentrations dissoutes de Hg restent les plus importantes en condition abiotique tout au long de l'incubation et aucune activité bactérienne ne semble impliquée. L'étude de la solubilisation n'a pas

été réalisée sur les échantillons D02, D03, F01, F02, F03 et F04. **Une condition abiotique induit donc initialement un relargage plus important de Hg en solution mais des activités microbiennes semblent être impliquées à partir de 30 jours (excepté pour D01) et jusqu'en fin d'incubation dans les processus de solubilisation de Hg.**

En conclusion, l'activité microbienne stimulée par l'ajout d'acétate et une augmentation de la température a été influente sur la solubilisation de As et Pb. A l'inverse, la solubilisation de Cd et Zn a été influencée par une addition d'acide en conditions abiotiques. Il existe cependant des exceptions échappant à cette règle : pour Cd, sous certaines conditions (Exp. 6 et 8), l'activité microbienne semble impliquée dans les processus de solubilisation tandis que pour As, pour certains échantillons de sol, aucune activité microbienne ne semble impliquée. Pour D01, aucune activité microbienne ne semble jamais impliquée. Du fait du plan factoriel fractionnaire la discrimination de l'effet des facteurs dans le temps est particulièrement complexe par l'étude des cinétiques de solubilisation des ETM. En effet, chaque expérience diffère d'au moins 2 facteurs par rapport à une autre et il devient difficile de distinguer l'effet de chacun des facteurs. Les statistiques vont permettre d'assister l'expérimentateur en extrayant des informations structurelles de ce grand nombre de données.

2.3.3. Loi de distribution des données

Le point de départ d'une analyse statistique concerne la distribution de ses données. Les données sont ici les concentrations dissoutes en polluants inorganiques mais aussi les valeurs de pH et Eh mesurées. La distribution du logarithme des concentrations dissoutes en As, Pb, Zn, Cd et Hg, obtenues pour chaque expérience et pour chacun des 11 échantillons de sols, à différents temps d'incubation, ainsi que les valeurs de pH et Eh, est comparée à une distribution log-normale (Annexe 11) ; la Figure 40 présente le cas de As comme illustration. La valeur centrale est estimée à partir du logarithme de la concentration médiane (m) et la variance (S^2) calculée à partir des concentrations supérieures à la médiane (Équation 23).

$$S = \sqrt{\sum_{i>m}^N (x_i - m)^2 \times \frac{2}{(N-1)}}$$

Équation 23 : Calcul de l'écart-type. x_i est le logarithme de la concentration dissoute et N le nombre de données.

La Figure 40 montre que la représentation de la distribution statistique des concentrations aqueuses en As suivant le modèle log-normal est correct. Ce constat est également vérifié pour les concentrations dissoutes de l'ensemble des ETM ainsi que des valeurs de pH et Eh (Annexe 11).

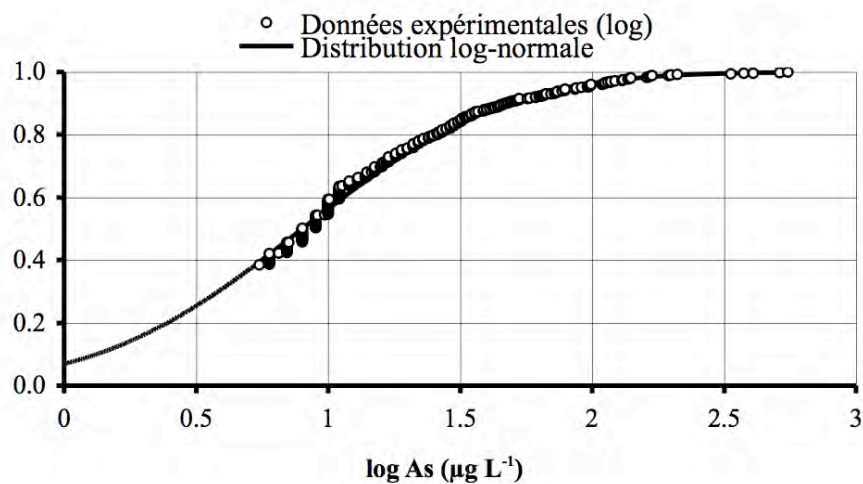


Figure 40 : Distribution (entre 0 et 1) du logarithme des concentrations aqueuses en As (669 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

La correcte représentation des données de concentrations dissoutes des ETM pour l'ensemble des échantillons de sol étudiés, à partir du modèle log-normal, permet de justifier la transformation logarithmique préalable de l'ensemble des données (excepté pH) pour les étapes suivantes d'analyses statistiques (résolution de la matrice d'Hadamard, ACP et modélisation).

2.3.4. Facteurs environnementaux influents sur la solubilisation des ETM

L'objectif est de déterminer les effets des facteurs environnementaux sur la solubilisation des ETM à différents temps d'incubation (0, 14, 28 et 63 jours). La valeur de l'effet a été calculée par la multiplication de la matrice d'Hadamard et de la matrice de résultats, autrement dit, le logarithme des concentrations dissoutes en polluants inorganiques pour les 8 expériences non centrales (Figure 30). Afin de permettre une estimation des effets entre les différents échantillons de sol, l'effet est ici relatif, c'est-à-dire, divisé par la moyenne a_0 des concentrations obtenues pour les 8 expériences non centrales de chaque échantillon de sol. Ceci afin de se dispenser de l'effet du sol et de se concentrer uniquement sur l'effet des facteurs environnementaux. Un effet et son caractère positif ou négatif sur la solubilisation des ETM sont considérés comme majeurs si plus de 50 % des échantillons de sol sont concernés par cet effet. Pour un échantillon de sol donné, le choix en faveur d'une position +1 ou -1 est fait en fonction de la prédominance de l'effet positif ou négatif pour les 4 différents temps d'incubation. Une exception a cependant été faite pour le facteur « Activité Microbienne » à T0 dont l'effet a été incrémenté de l'« effet autoclave ». Le crédit apporté à l'effet de ce facteur à T0 a donc été tempéré dans la détermination du caractère positif ou négatif de cet effet.

Une valeur positive d'un effet (illustrée par l'exemple 1 de la Figure 41) signifie qu'entre la position -1 et +1 du facteur (Tableau 11, température pour la Figure 41), un effet positif sur la solubilisation de l'élément est observé. Inversement, une valeur négative de l'effet (illustrée par l'exemple 2 de la Figure 41) signifie qu'entre la position -1 et -1 du facteur, un effet négatif sur la réponse mesurée est

observé. L'incertitude, calculée à partir de l'écart-type obtenu pour les 3 expériences réalisées en conditions centrales (

Tableau 12), est également relative car ramenée à la moyenne des concentrations obtenues pour les 8 expériences non centrales de chaque échantillon de sol. Afin de cibler les effets les plus pertinents, l'incertitude relative d'un ETM pour un échantillon de sol correspond à la valeur maximale de l'incertitude observée lors des incubations (c'est-à-dire l'incertitude maximale mesurée entre 0 et 63 jours).

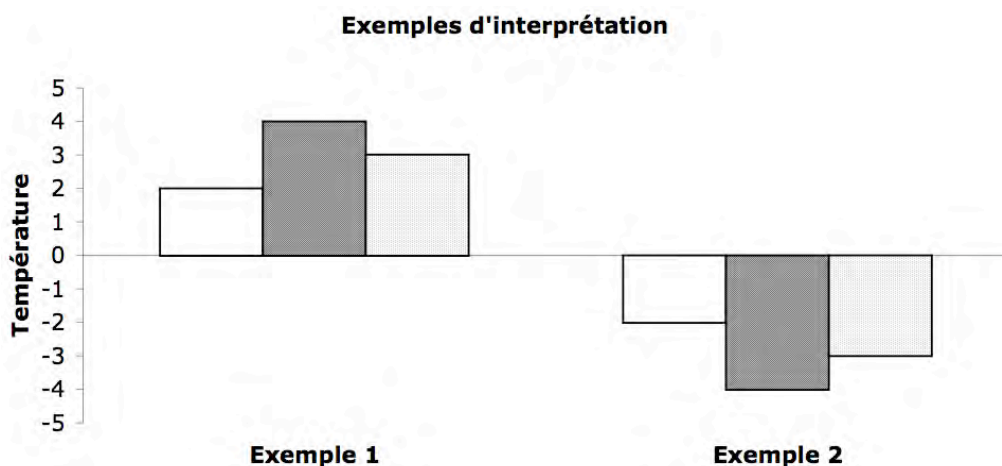


Figure 41 : Exemple d'interprétation de l'effet d'un facteur (Température) sur une réponse.

Effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de As

La Figure 43 à Figure 49 présentent les effets des 4 facteurs et de leurs interactions sur la solubilisation de As après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation.

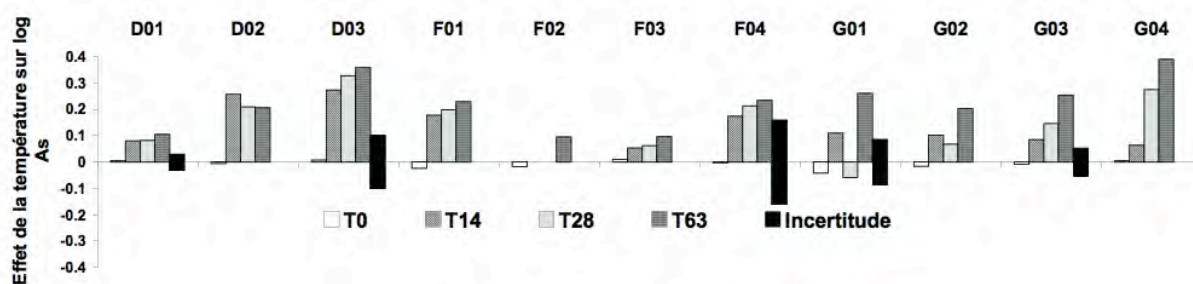


Figure 43 : Effets de la « Température » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

Dans le cadre des conditions choisies dans le plan d'expérience, **une augmentation de la température a eu un effet positif sur la solubilisation de As** pour l'ensemble des échantillons de sols étudiés (Figure 43). Cet effet est généralement croissant avec le temps avec un maximum à 63 jours.

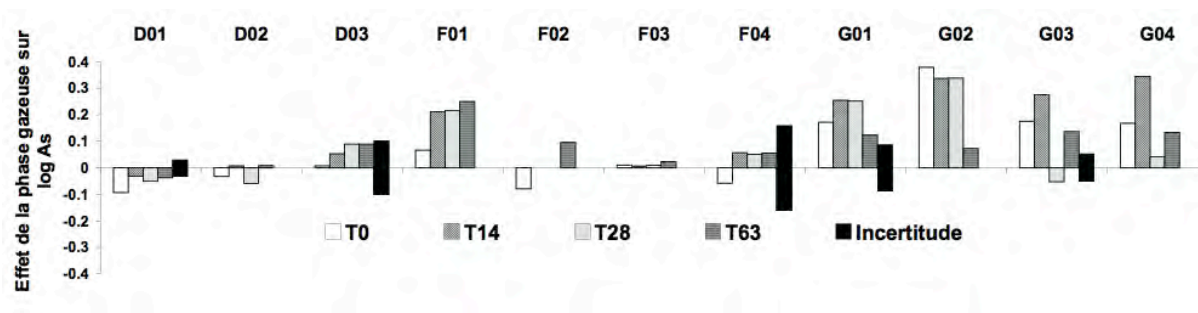


Figure 43 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

Limitier la disponibilité de l'oxygène (phase gazeuse azotée) a eu majoritairement un effet positif sur la solubilisation de As (Figure 43). L'effet de la phase gazeuse sur les échantillons D03 et F04 a été inférieur à la valeur de l'incertitude et sera donc négligé. L'effet de la phase gazeuse sur la solubilisation de As des échantillons D01 et D02 a plutôt été en faveur d'une phase gazeuse « air », cependant l'effet reste moindre que pour les autres échantillons.



Figure 44 : Effets de l'« Activité microbienne » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

Le facteur « Activité Microbienne » a induit généralement un effet positif sur la solubilisation de As en position +1 (biotique et ajout d'acétate) mais la tendance n'est pas majeure (Figure 44). La stimulation de l'activité microbienne par l'ajout d'acétate engendre la solubilisation de l'As. De la même manière que pour le facteur « Température », l'effet est généralement croissant avec le temps : il est négatif à T0 puis devient positif. A T0, l'effet positif sur la solubilisation est fortement en faveur d'une condition abiotique, autrement dit, induit par la procédure de stérilisation (« effet autoclave »). Deux échantillons se distinguent, D01 et F03 où l'effet reste négatif.

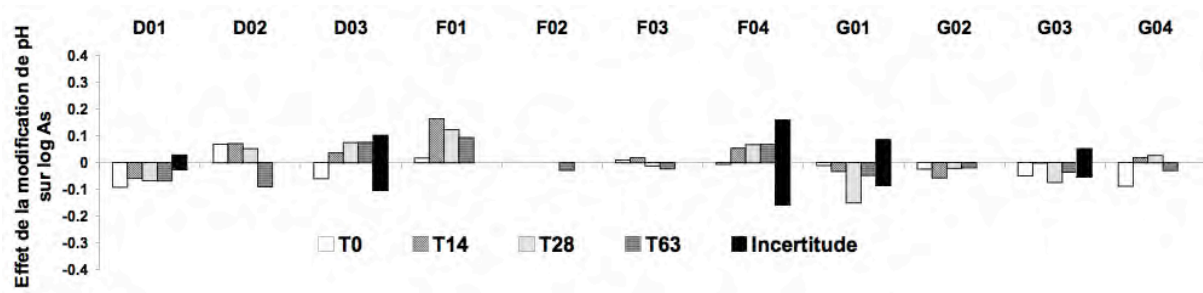


Figure 45 : Effets de la « Modification de pH » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

Concernant le facteur « Modification de pH », la tendance est beaucoup moins homogène que pour celle des autres facteurs (Figure 45) et le facteur n'a donc pas été considéré comme majeur. Pour D01, G01, G02 et G03, une augmentation de pH (NaOH) a eu un effet positif sur la solubilisation de As. Pour les échantillons D02 et F03, l'effet positif est tout d'abord en faveur d'une baisse de pH (HCl) puis s'inverse. Pour F01, l'effet positif induit par la baisse de pH (HCl) diminue avec le temps.

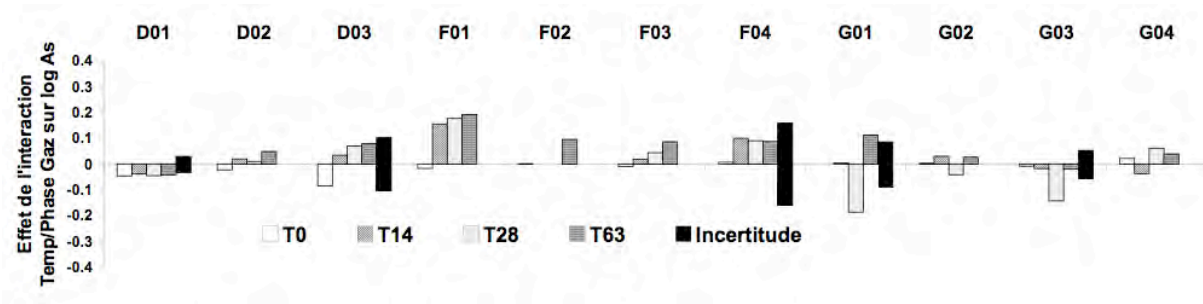


Figure 46 : Effets de l'interaction « Température/Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Température » et « Composition phase gazeuse » est globalement positif (synergie), excepté pour D01 (Figure 46). D'après les Figure 43 et Figure 43, la solubilisation de As est donc d'autant plus importante que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue.

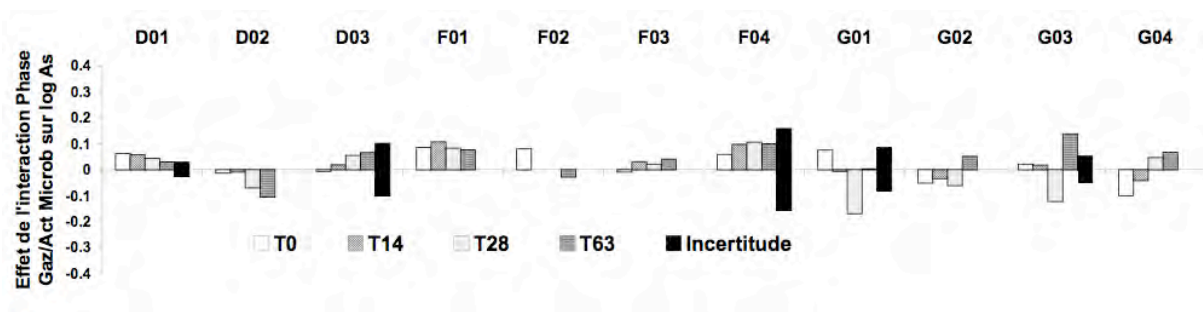


Figure 47 : Effets de l'interaction « Composition de la phase gazeuse/Activité microbienne » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

L'interaction « Composition de la phase gazeuse » avec « Activité microbienne » est positive pour D01, F01, F03 et G04 et négative pour D02 et G02. Aucune tendance majeure n'a pu donc être dégagée. D'après la Figure 43 et la Figure 44, pour F01 et G04, l'effet de l'interaction est synergique c'est-à-dire que la solubilisation de As est d'autant plus importante que la teneur en oxygène diminue (phase azotée) et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate). Pour F03, l'effet de la « Composition de la phase gazeuse » est très faible tandis que l'effet de l'« Activité microbienne » est en faveur d'une absence de bactéries (condition abiotique / autoclavage). L'effet de l'interaction étant synergique, la solubilisation de As est d'autant plus importante que la condition est abiotique et que la teneur en oxygène augmente, au même titre que D01. Enfin, pour D02 et G02, l'interaction « Composition de la phase gazeuse » avec « Activité microbienne » est négative (effet compétitif). Ces 2 facteurs doivent donc être en position opposée pour induire un relargage plus important de As. D'après la Figure 43 et la Figure 44, pour D02, la solubilisation de As est d'autant plus importante que la teneur en oxygène augmente et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate) ; pour G02 la solubilisation de As est d'autant plus importante que la teneur en oxygène diminue (phase azotée) et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / autoclavage).

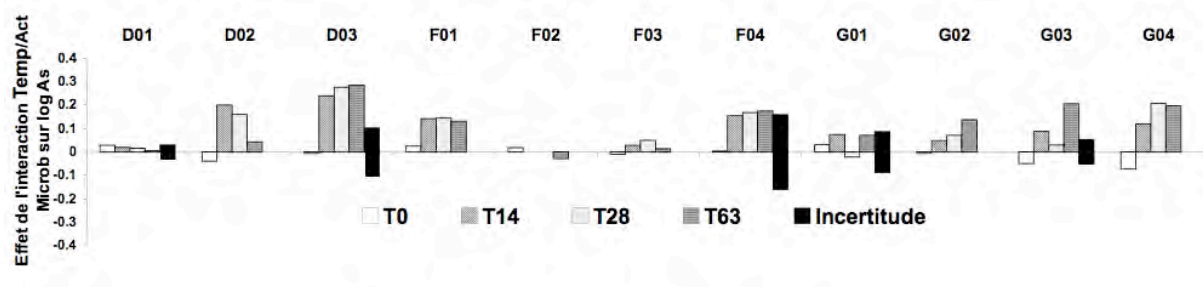


Figure 49 : Effets de l'interaction « Température/Activité microbienne » sur la solubilisation de As des échantillons de sol.

L'interaction entre le facteur « Température » et « Activité microbienne » est unanimement positive (synergie). D'après la Figure 43, le facteur « Température » est le facteur le plus influent et également unanimement en position +1. Le relargage de As est d'autant plus élevé que la température augmente et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate).

En conclusion, une augmentation de la température et une diminution de la teneur en oxygène ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de As. L'effet prépondérant et unanime de l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne », indique que la solubilisation de As est d'autant plus importante que la température augmente et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate).

Effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de Zn

La Figure 49 à Figure 55 présentent les effets des 4 facteurs, ainsi que leurs interactions, sur la solubilisation de Zn après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation.

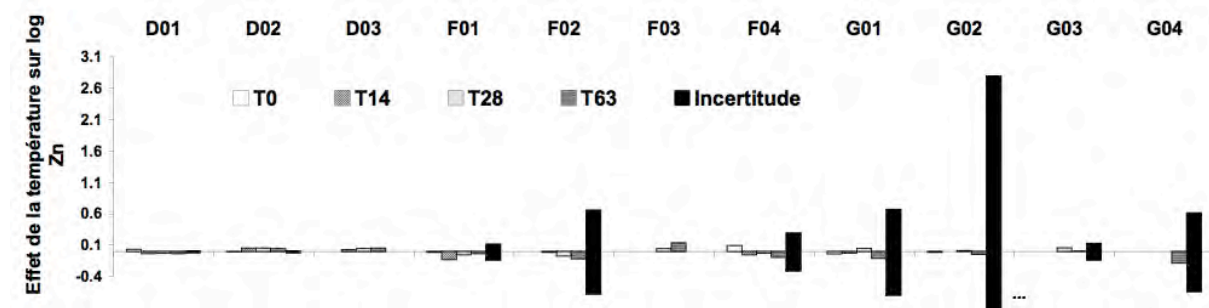


Figure 49 : Effets de la « Température » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

La température a eu un léger effet significatif sur la solubilisation du Zn pour les échantillons D01, D02, D03 et F03 (Figure 49). Les effets induits par la température, sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

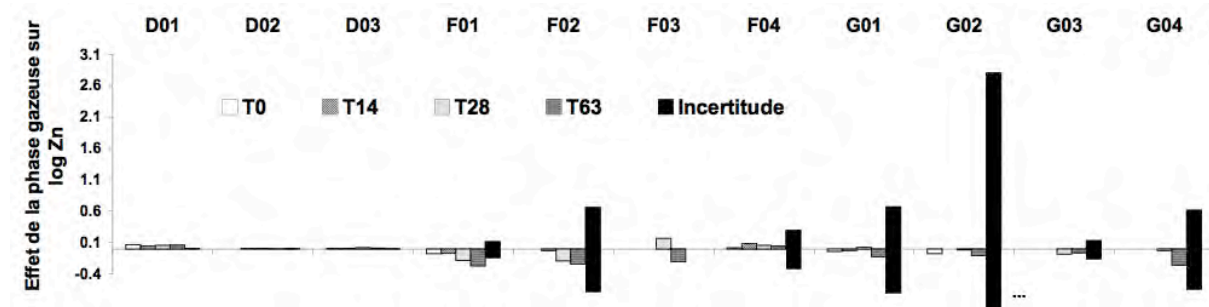


Figure 50 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Limiter la disponibilité en oxygène (phase gazeuse azotée) a eu un léger effet significatif et positif sur la solubilisation du Zn pour l'échantillon D01 (Figure 50). A l'inverse, une augmentation de la teneur en oxygène a eu un léger effet significatif et positif sur F01. Les effets induits par la composition de la phase gazeuse, sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

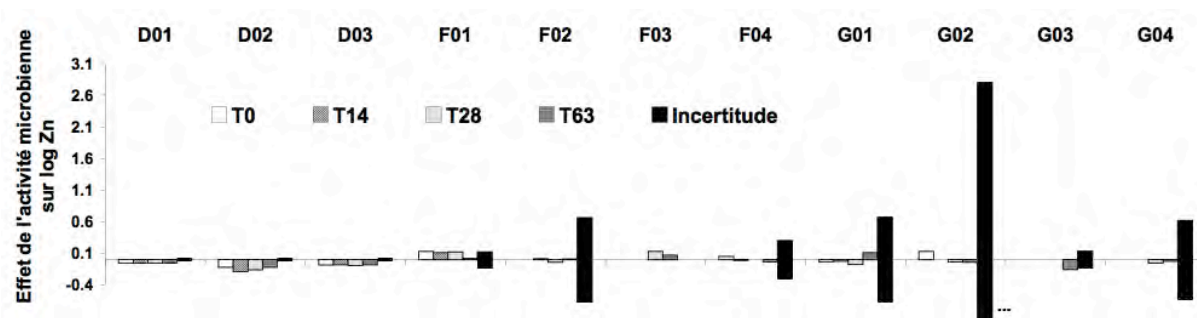


Figure 51 : Effets de l'« Activité microbienne » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Le facteur « Activité microbienne » a induit un effet significatif et positif sur la solubilisation de Zn en position -1 (Figure 51) pour D01, D02 et D03, et en position +1 pour F03 mais les effets restent cependant faibles. La condition abiotique (autoclavage) favorise donc la solubilisation de Zn pour les échantillons du site de De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) tandis qu'une condition biotique favorise la solubilisation de Zn pour F03. Les effets induits par le facteur « Activité microbienne », sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme étant négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

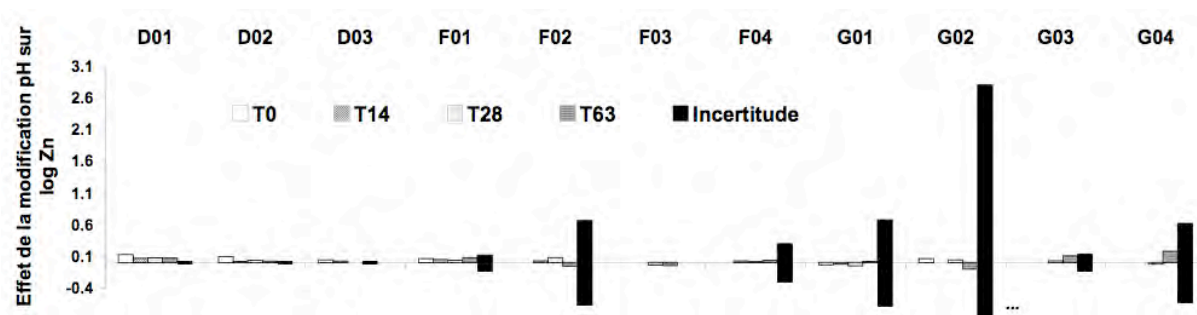


Figure 52 : Effets de la « Modification de pH » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Concernant le facteur « Modification de pH » (Figure 52), seuls les échantillons D01, D02 et D03 ont été concernés par un léger effet significatif et positif de la baisse de pH (HCl) sur la solubilisation de Zn. Les effets restent cependant faibles. Les effets induits par le facteur « Modification de pH », sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme étant négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

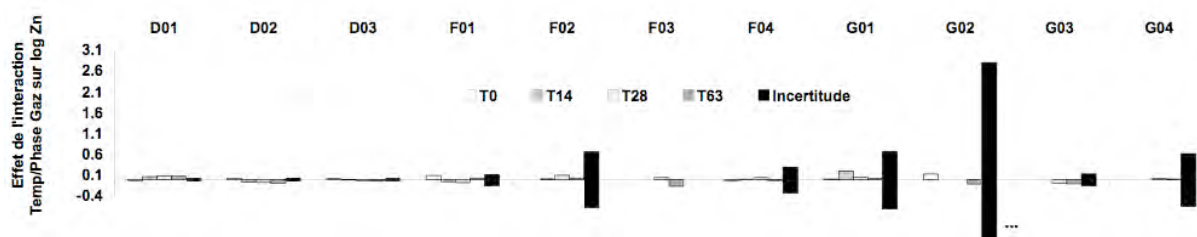


Figure 53 : Effets de l'interaction « Température/Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Les effets de l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Zn ont été significatifs pour D01, D02 et F03 mais très faibles (Figure 53). Les effets induits par l'interaction sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

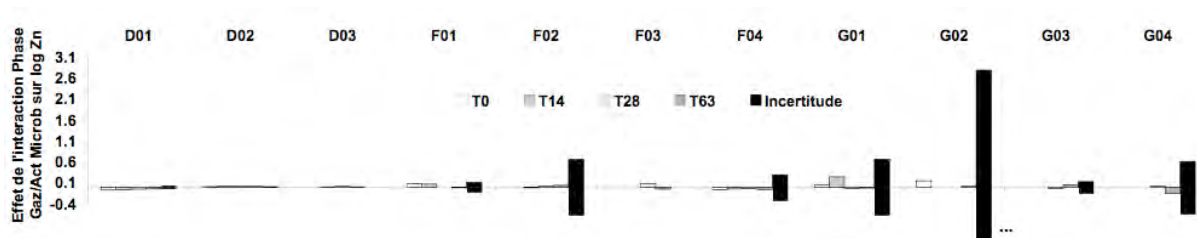


Figure 54 : Effets de l'interaction « Composition de la phase gazeuse/Activité microbienne » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Les effets de l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » sur la solubilisation de Zn ont été significatifs pour D01 et F03 mais très faibles (Figure 54). Les effets induits par l'interaction sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

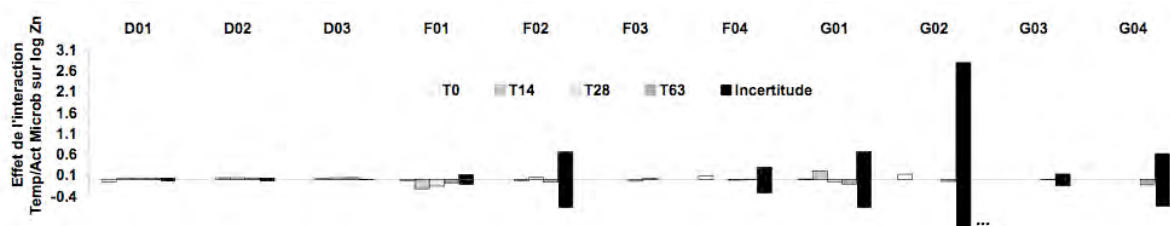


Figure 55 : Effets de l'interaction « Température/Activité microbienne » sur la solubilisation de Zn des échantillons de sol. L'incertitude dans le domaine négatif de l'axe est tronqué pour G02.

Les effets de l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne » sur la solubilisation de Zn ont été significatifs pour F01 mais très faibles (Figure 55). Les effets induits par l'interaction sur les autres échantillons de sol, ont été considérés comme négligeables. Aucune tendance significative et majeure n'a donc pu être déterminée.

En conclusion, aucun facteur n'a été influent sur la solubilisation de Zn. Un léger effet positif et significatif induit par la procédure d'autoclavage ainsi qu'un ajout d'acide ont cependant influencé la solubilisation de Zn pour D01, D02 et D03.

Effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de Cd

La Figure 56 à Figure 62 présentent les effets des 4 facteurs et de leurs interactions sur la solubilisation de Cd après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation pour les échantillons de sol D01, D02, D03 et F04. Aucune solubilisation de Cd supérieure à la limite de quantification (entre 1 et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) n'a été observée pour les autres échantillons de sol.

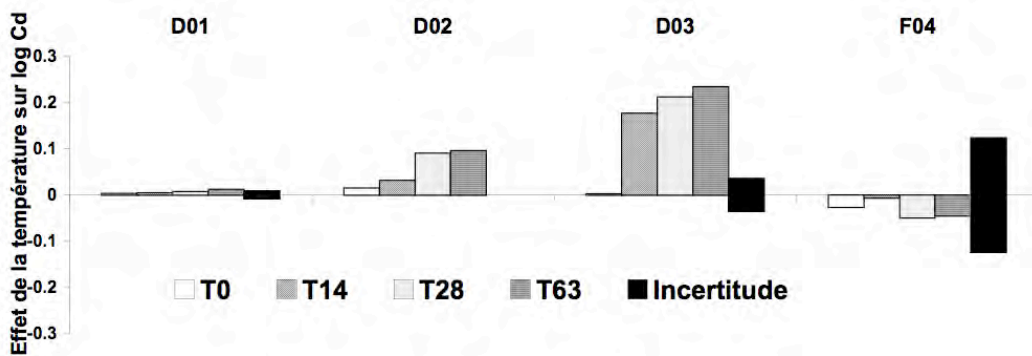


Figure 56 : Effets de la « Température » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Dans le cadre des conditions choisies dans le plan d'expérience, une augmentation de la température a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Cd pour D02 et D03 et la tendance n'a donc pas été majeure (Figure 56). Pour F04 et D01, l'effet, inférieur à l'incertitude, a été négligé. Cet effet est croissant avec le temps, avec un maximum à 63 jours.

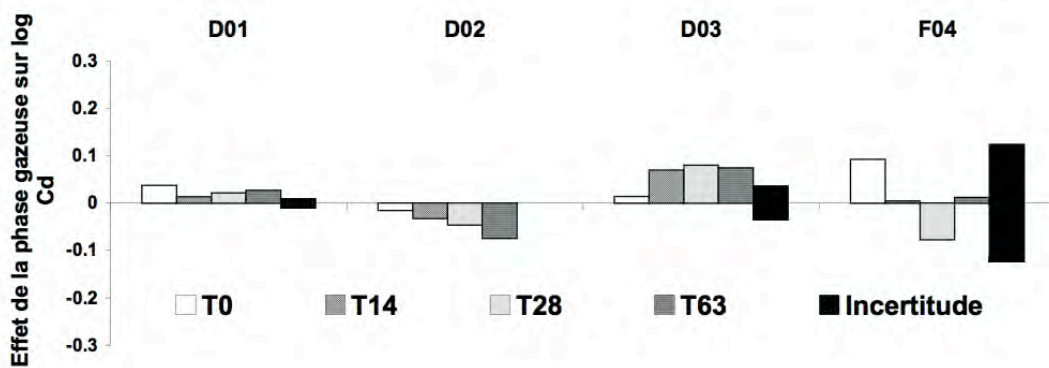


Figure 57 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Limiter la disponibilité en oxygène (phase gazeuse azotée) a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Cd pour les échantillons D01 et D03 et la tendance n'a donc pas été majeure (Figure

57). A l'inverse, une augmentation de la teneur en oxygène (phase gazeuse aérobie) a eu un effet positif sur D02. L'effet induit par la composition de la phase gazeuse sur l'échantillon de sol F04 a été inférieur à la valeur de l'incertitude et donc négligé.

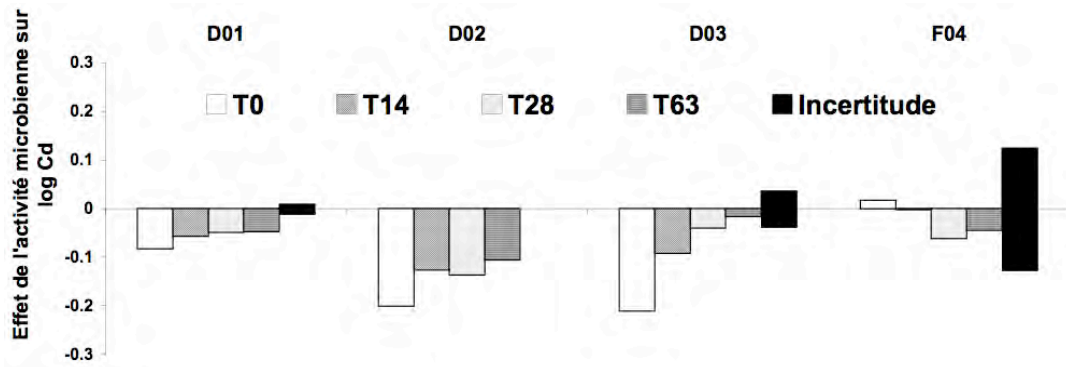


Figure 58 : Effets de l'« Activité microbienne » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Le facteur « Activité Microbienne » a induit un effet significatif et positif sur la solubilisation de Cd en position -1 (Figure 58). Cet effet tend à diminuer au fil de l'incubation. **Une condition abiotique (autoclavage) permet un relargage de Cd plus important.** L'effet reste négligeable pour F04. L'effet marqué à T0 laisse penser à la superposition de l'effet de la condition abiotique avec l'« effet autoclave » décrit précédemment.

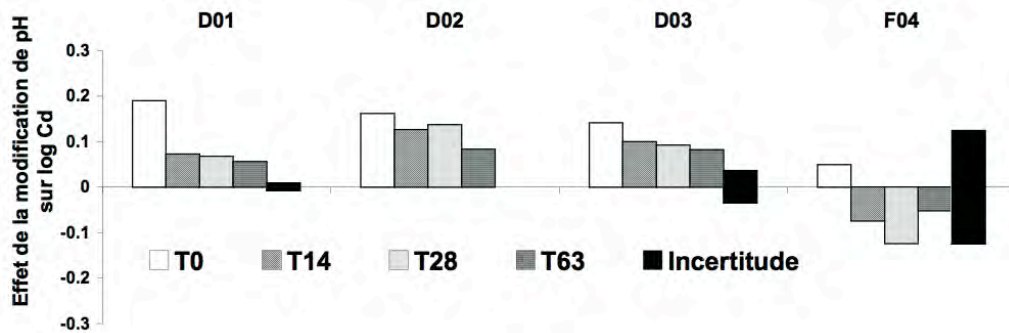


Figure 59 : Effets de la « Modification de pH » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Concernant le facteur « Modification de pH », **un effet significatif et positif de la baisse de pH (HCl) sur la solubilisation de Zn a été observé** pour les échantillons D01, D02 et D03 (Figure 59). Cet effet diminue au fil de l'incubation. Pour F04, l'effet est inférieur à la valeur de l'incertitude et donc négligé.

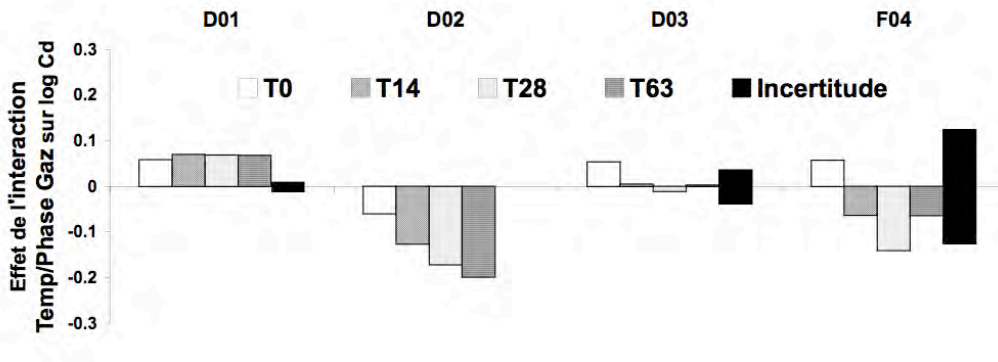


Figure 60 : Effets de l'interaction « Température/Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Les effets significatifs de l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » sont positifs pour D01 et négatif pour D02 et la tendance n'a donc pas été majeure (Figure 60). Les effets ont été négligés pour D03 et F04. D'après la Figure 56 et la Figure 57, les effets de la « Température » et de la « Composition de la phase gazeuse » ont été faibles pour D01. L'effet de l'interaction entre les 2 facteurs est synergique c'est-à-dire que la solubilisation de Cd est d'autant plus élevée que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue (phase gazeuse azotée). Pour D02, l'effet de l'interaction est compétitif. Ainsi, la solubilisation de Cd pour D02 est d'autant plus élevée que la température augmente et que la teneur en oxygène augmente (phase gazeuse aérobie).

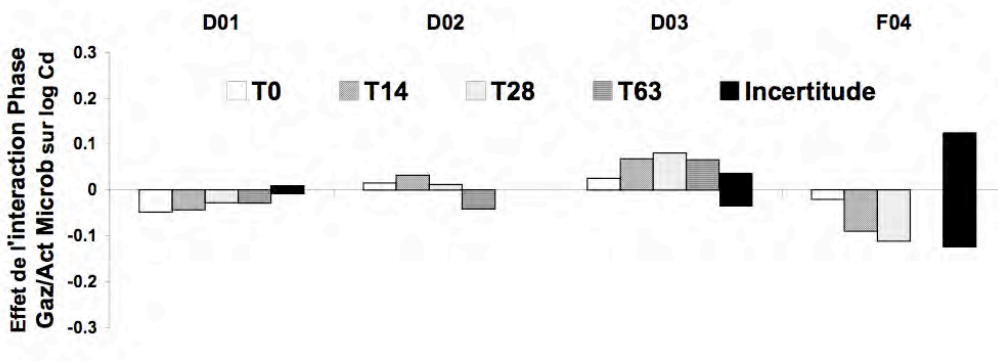


Figure 61 : Effets de l'interaction « Composition de la phase gazeuse/Activité microbienne » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Les effets significatifs de l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » ont été positifs pour D02 et D03 et négatif pour D01 et la tendance n'a donc pas été majeure. Pour F04, l'effet a été considéré comme négligeable. D'après la Figure 57 et la Figure 58, la solubilité de Cd pour D01 est d'autant plus importante que la teneur en oxygène diminue (phase gazeuse azotée) et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / autoclavage). Ainsi, pour D02, la solubilisation de Cd est d'autant plus importante que la teneur en oxygène augmente (phase gazeuse aérobie) et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / autoclavage). Enfin, pour D03, l'effet de l'interaction est synergique. La position en faveur d'une phase gazeuse azotée est significative

(Figure 57) tandis que la position du facteur « Activité microbienne » est en faveur d'une condition abiotique puis devient négligeable (Figure 58). L'interaction forte et positive indique donc que le facteur « Activité microbienne » doit être dans la même position que le facteur « Composition de la phase gazeuse ». Au final, la solubilisation de Cd pour D03 est d'autant plus importante que la teneur en oxygène est faible (phase gazeuse azotée) et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate).

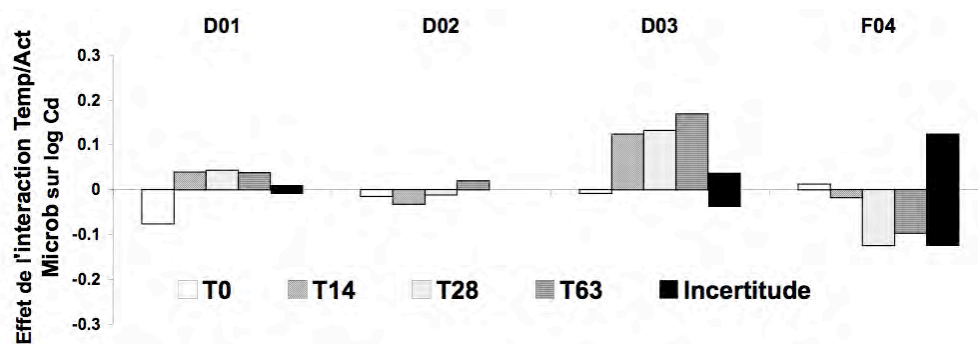


Figure 62 : Effets de l'interaction « Température/Activité microbienne » sur la solubilisation de Cd des échantillons de sol.

Les effets significatifs de l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne » ont été positifs pour D01 et D03 et négatif pour D02 et la tendance n'a donc pas été majeure. D'après la Figure 56 et la Figure 58, pour D01, l'effet du facteur « Température » a été négligé et l'effet positif du facteur « Activité microbienne » est en faveur d'une condition abiotique. L'interaction positive indique donc que Cd est relargué en plus grande quantité lorsque la température diminue et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / autoclavage). Pour D03, d'après le paragraphe ci-dessus, une condition biotique est influente sur la solubilisation de Cd et d'après l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne », une augmentation de la température a eu un effet positif supplémentaire sur la solubilisation de Cd. Enfin pour D02, un effet positif sur la solubilisation de Cd est d'autant plus important que la température augmente et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / autoclavage).

En conclusion, une condition abiotique (autoclavage) et une baisse de pH (HCl) ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de Cd.

Effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de Pb

La Figure 63 à Figure 69 présentent les effets des 4 facteurs et de leurs interactions sur la solubilisation de Pb après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation pour les échantillons de sol D01, D02 et D03. Aucune solubilisation de Pb supérieure à la limite de quantification (entre 1 et 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$) n'a été observée pour les autres échantillons de sol.

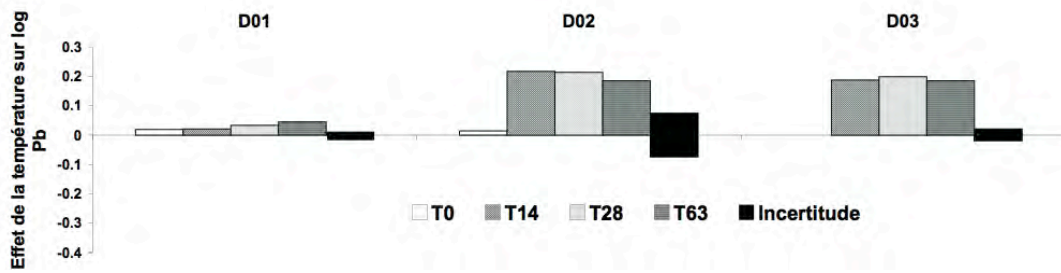


Figure 63 : Effets de la « Température » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

Dans le cadre des conditions choisies dans le plan d'expérience, **une augmentation de la température a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Pb** des échantillons de sols, en particulier pour D02 et D03 (Figure 63). La tendance a donc été considérée comme majeure.

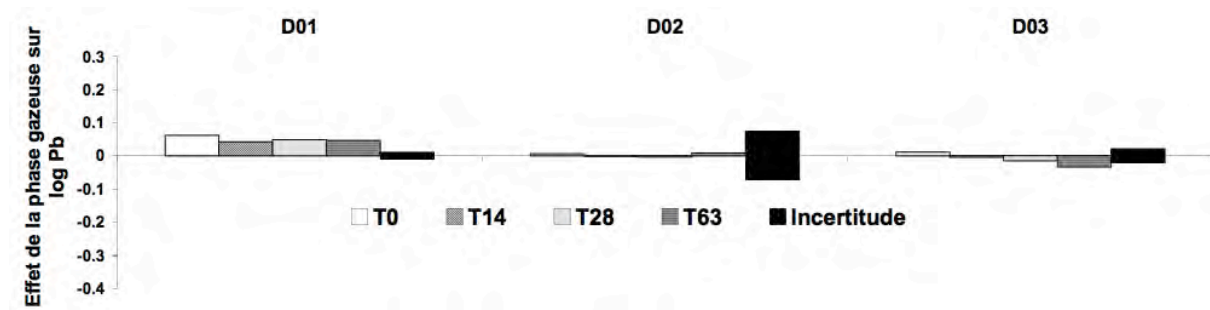


Figure 64 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

Limitier la disponibilité en oxygène (phase gazeuse azotée) a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Pb uniquement pour D01 (Figure 64). Pour D02 et D03, cet effet est inférieur ou très proche de la valeur de l'incertitude et a donc été négligé. Aucune tendance majeure de l'effet n'a donc été observée.

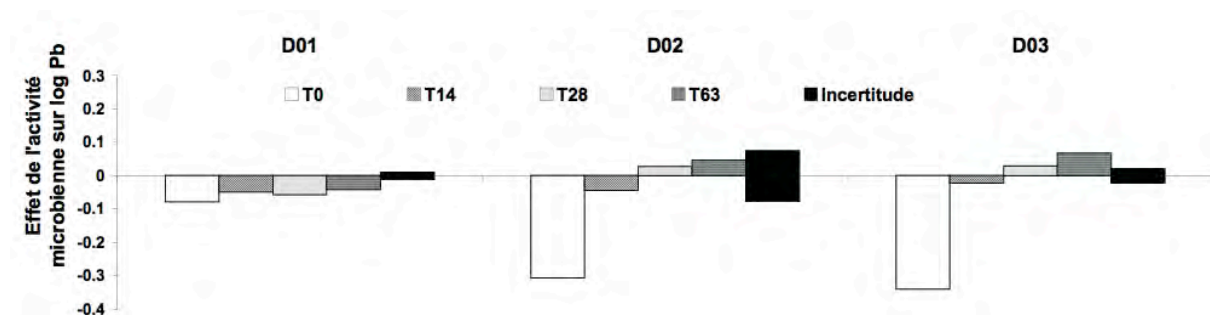


Figure 65 : Effets de l'« Activité microbienne » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

Le facteur « Activité microbienne » a induit un effet significatif et positif sur la solubilisation de Pb l'absence de bactéries (condition abiotique / autoclavage) pour D01 (Figure 65). Pour D02 et D03, l'effet s'inverse au fil de l'incubation en faveur d'une stimulation de l'activité microbienne (condition

biotique et ajout d'acétate) même s'il convient de négliger l'effet pour D02. L'effet marqué à T0 laisse penser à la superposition de l'effet de la condition abiotique avec l'« effet autoclave » décrit précédemment. Aucune tendance majeure de l'effet n'a donc été observée.

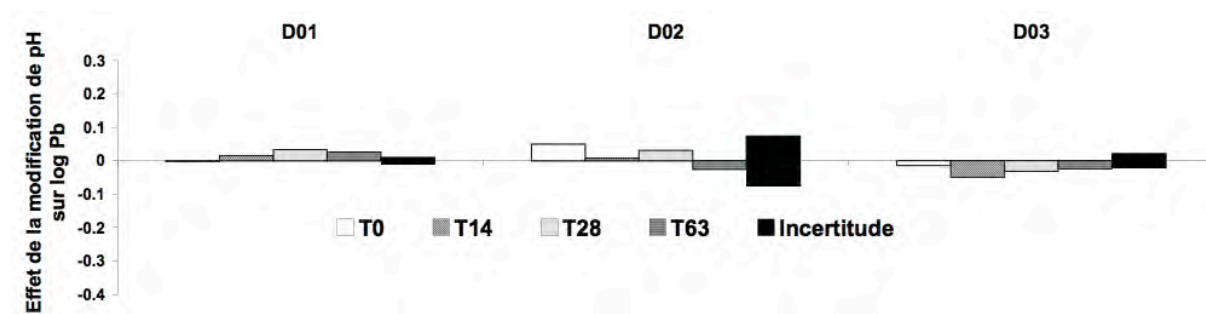


Figure 66 : Effets de la « Modification de pH » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

Concernant le facteur « Modification de pH », un effet significatif et positif de la baisse de pH sur la solubilisation de Pb a été observé pour l'échantillon D01 (Figure 66). Cet effet reste cependant faible. Pour D03, un effet significatif et positif de l'augmentation de pH a été observé mais l'effet reste également faible. Pour D02, l'effet est inférieur à la valeur de l'incertitude et sera donc considéré comme négligeable. Aucune tendance majeure de l'effet n'a donc été observée.

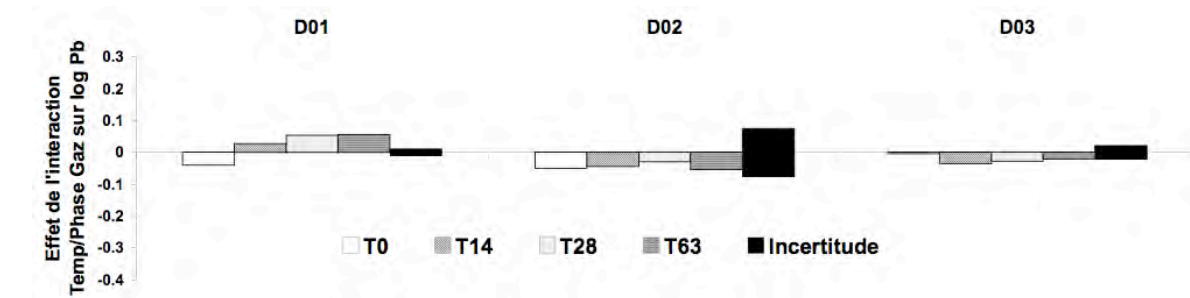


Figure 67 : Effets de l'interaction « Température/Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » a été significatif et positif pour D01 (Figure 67). Le relargage de Pb est d'autant plus important que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue. L'effet sur les échantillons D02 et D03 a été considéré comme négligeable. Aucune tendance majeure de l'effet n'a donc été observée.

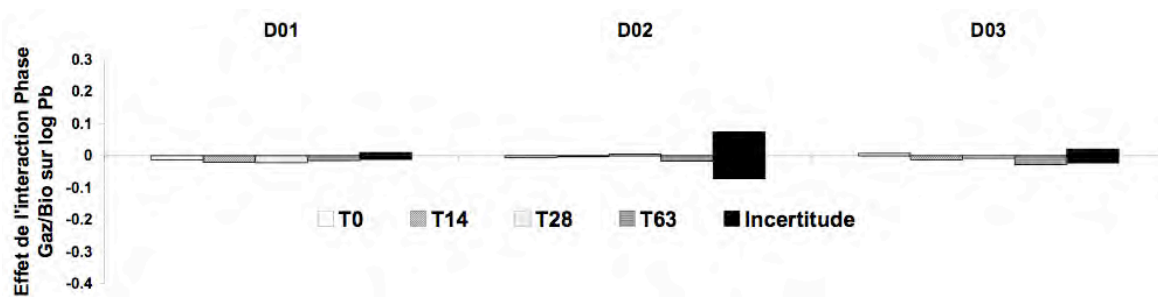


Figure 68 : Effets de l'interaction « Composition de la phase gazeuse/Activité microbienne » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » a été considéré comme négligeable (Figure 68) car inférieur ou proche de l'incertitude.

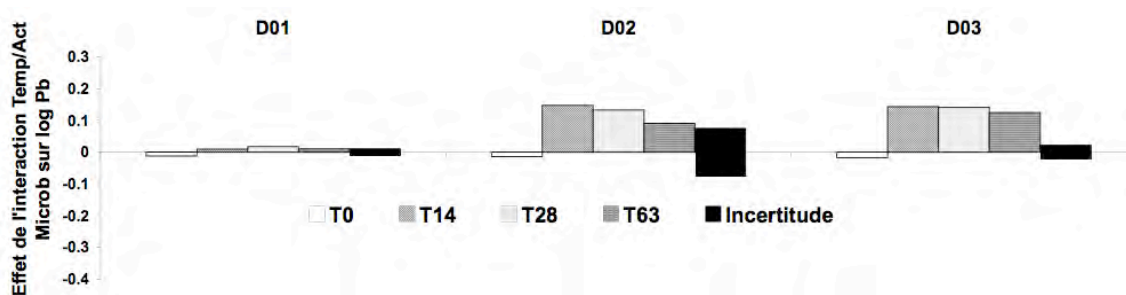


Figure 69 : Effets de l'interaction « Température/Activité microbienne » sur la solubilisation de Pb des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne » est significatif, positif et important pour D02 et D03 (Figure 69). D'après la Figure 65, pour D02 et D03, l'effet du facteur « Activité microbienne » s'inverse au cours du temps mais reste faible voire négligeable (D02). L'effet du facteur « Température » est important pour D02 et D03 (Figure 63). Du fait de l'interaction positive, le relargage de Pb pour D02 et D03 est d'autant plus que la température augmente et que les bactéries sont stimulées (condition biotique et ajout d'acétate). Concernant D01, l'effet a été considéré comme négligeable.

En conclusion, une augmentation de la température est le facteur le plus influent sur la solubilisation de Pb. Une interaction forte entre « Température » et « Activité microbienne » indique l'implication des bactéries, stimulée par une augmentation de la température, dans le processus de solubilisation du Pb.

Effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de Hg

La Figure 70 à Figure 76 présentent les effets des 4 facteurs et de leurs interactions sur la solubilisation de Hg après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation pour D01, G01, G02, G03 et G04. L'étude de Hg sur les autres échantillons de sol n'a pas été effectuée.

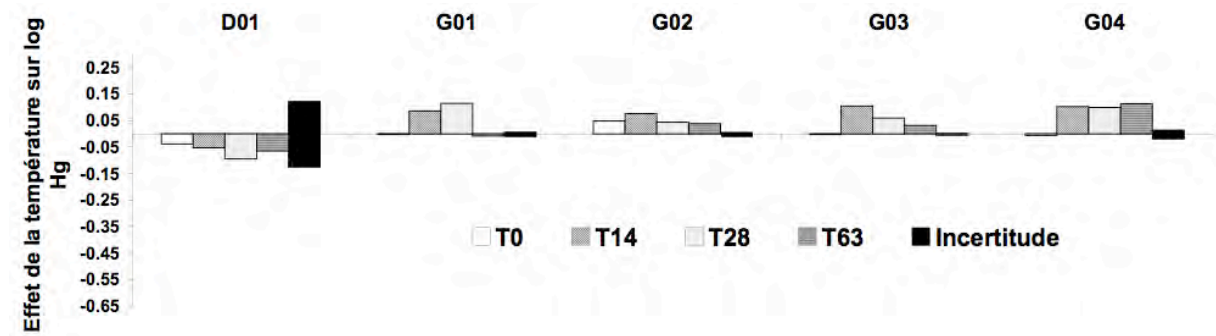


Figure 70 : Effets de la « Température » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

Dans le cadre des conditions choisies dans le plan d’expérience, **une augmentation de la température a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Hg** excepté pour D01 où l’effet a été négligé car inférieur à la valeur de l’incertitude (Figure 70).

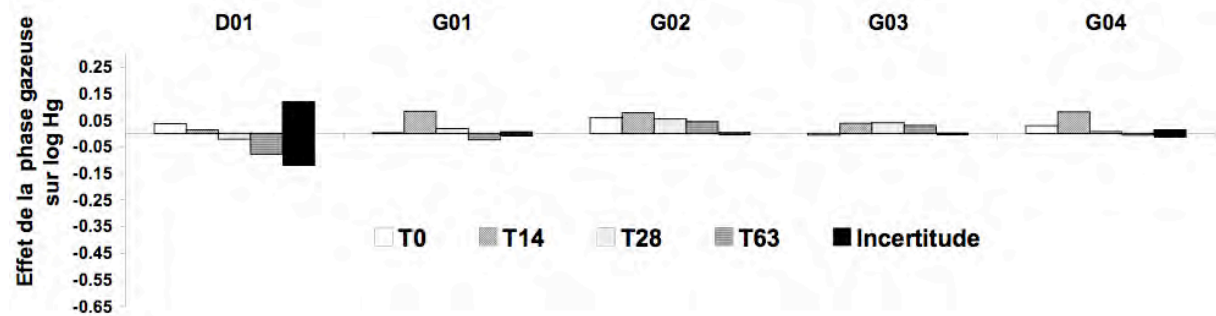


Figure 71 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

Limiter la disponibilité en oxygène (phase gazeuse azotée) a eu un effet significatif et positif sur la solubilisation de Hg excepté pour D01 où l’effet a été négligé car inférieur à la valeur de l’incertitude (Figure 71).

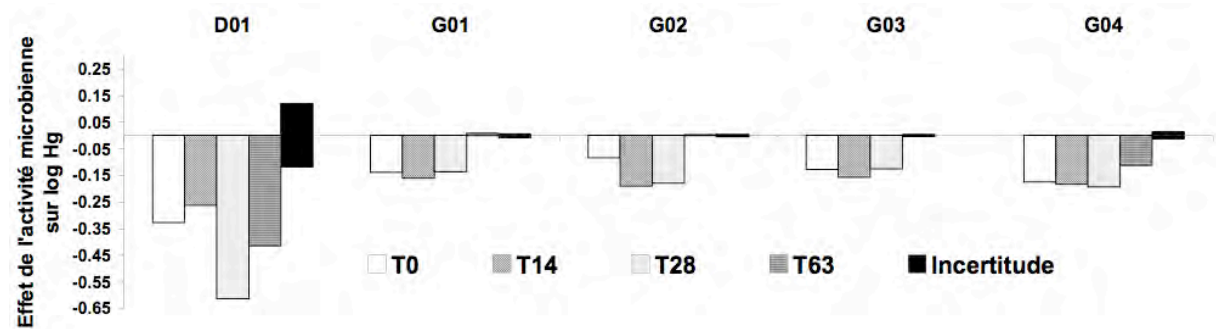


Figure 72 : Effets de l’« Activité microbienne » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

Le facteur « Activité microbienne » a induit un effet significatif et positif important sur la solubilisation de Hg en l’absence de bactéries (condition abiotique / irradiation γ) pour l’ensemble des échantillons de sol (Figure 72).



Figure 73 : Effets de la « Modification de pH » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

Concernant le facteur « Modification de pH », un effet significatif, positif et croissant sur la solubilisation de Hg, suite à la hausse de pH, a été observé (Figure 73). Pour D01, l'effet est inférieur à la valeur de l'incertitude et a donc été négligé.

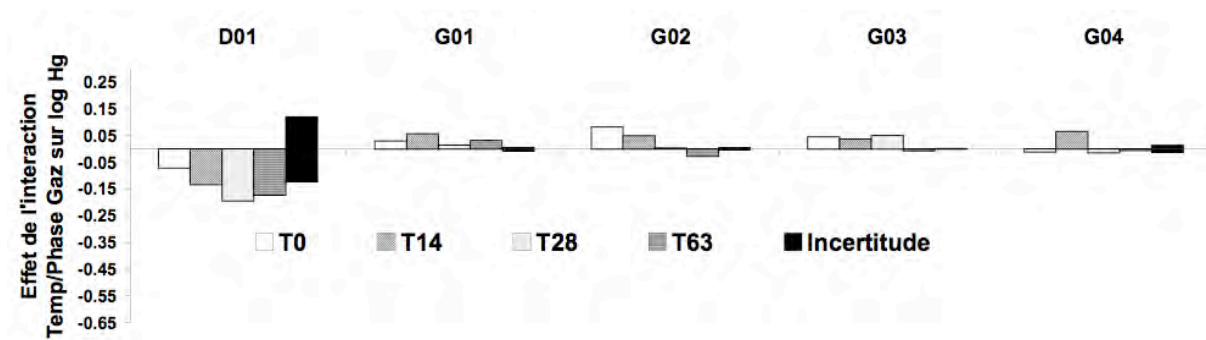


Figure 74 : Effets de l'interaction « Température/Composition de la phase gazeuse » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

L'effet significatif de l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » a été positif pour G01, G02, G03 et G04 et négatif pour D01 (Figure 74). D'après la Figure 70 et la Figure 71, une augmentation de la température et une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée) ont eu un effet positif sur la solubilisation de Hg. Ainsi, la solubilité de Hg est d'autant plus élevée que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue (effet synergique). Pour D01, l'effet du facteur « Température » ainsi que l'effet du facteur « Composition de la phase gazeuse » ont été considérés comme négligeables. La seule information, issue de la valeur positive de l'interaction, est qu'un relargage de Hg est plus important quand chacune des positions de ces 2 facteurs est identique. Une solubilisation accrue de Hg pour D01 est donc influencée soit par une augmentation de la température et une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée), soit par une diminution de la température et une augmentation de la teneur en oxygène (phase gazeuse aérobie). Considérant l'effet positif d'une augmentation de la température et d'une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée) pour les 4 échantillons de Gallego, il est fort possible que ces effets soient également influents pour D01.

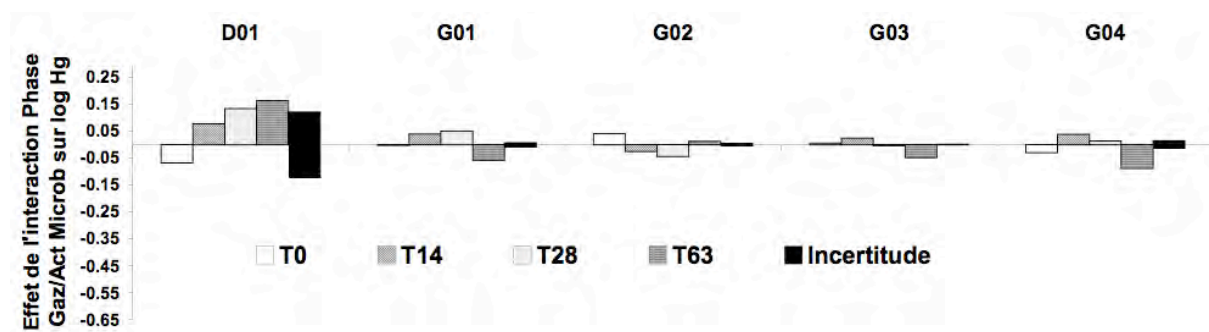


Figure 75 : Effets de l'interaction « Composition de la phase gazeuse/Activité microbienne » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » ne présente pas de réelle tendance. Cependant, on peut considérer que l'effet significatif est positif pour D01 et négatif pour G01, G02, G03 et G04 (Figure 75). D'après la Figure 71 et la Figure 72, pour G01, G02, G03 et G04, un effet positif sur la solubilisation de Hg est d'autant plus important que la teneur en oxygène diminue (phase gazeuse azotée) et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / irradiation γ). L'effet du facteur « Activité microbienne » étant positif pour une condition abiotique et l'interaction étant négative, la teneur en oxygène doit diminuer pour induire un plus fort relargage de Hg. Pour D01, l'effet du facteur « Activité microbienne » est positif pour une condition abiotique (-1). L'interaction étant positive, le facteur « Composition de la phase gazeuse » doit être en position -1 (phase gazeuse aérobie) pour induire un plus fort relargage de Hg.

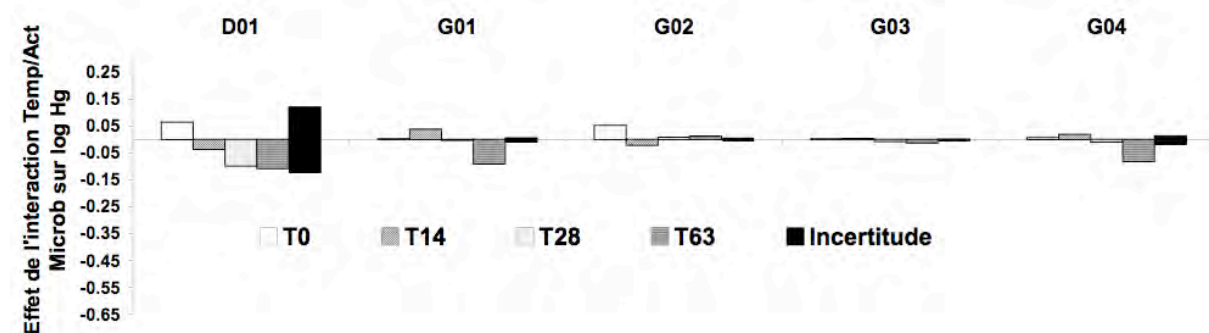


Figure 76 : Effets de l'interaction « Température/Activité microbienne » sur la solubilisation de Hg des échantillons de sol.

L'effet de l'interaction entre « Température » et « Activité microbienne » est significatif et négatif pour G01 et G04 (Figure 76). Les effets pour les autres échantillons de sol ont été considérés comme négligeables. D'après la Figure 70 et la Figure 72, pour G01 et G04, un effet positif plus important sur la solubilisation de Hg lorsque la température augmente et que les bactéries sont absentes (condition abiotique / irradiation γ).

En conclusion, une augmentation de la température, une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée) et une condition abiotique (irradiation γ) ont été les facteurs les plus

influent sur la solubilisation de Hg. De plus, la solubilisation de Hg est d'autant plus importante que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue.

Conclusion des effets des facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation des ETM

Les effets prépondérants des 4 facteurs environnementaux et de leurs interactions sur la solubilisation de As, Pb, Zn, Cd et Hg sont résumés dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Effets prépondérants sur la solubilisation de As, Zn, Pb, Cd et Hg étudiés sur les 11 échantillons de sol.

	Effets les + influents	Remarques
As	Augmentation de la température et diminution de la teneur en O ₂ + Interaction entre augmentation de la température et diminution de la teneur en oxygène + Interaction forte et homogène entre présence de bactéries et augmentation de la température	Néant
Zn	Néant	Effets très faibles pour D01, D02 et D03
Cd	Condition abiotique (autoclavage) et baisse de pH (HCl)	Effets observés sur 4 échantillons
Pb	Augmentation de la température + Interaction entre présence de bactéries et augmentation de la température	Effets observés sur 3 échantillons de sol
Hg	Augmentation de la température, diminution de la teneur en O ₂ , hausse du pH et condition abiotique (irradiation γ) + Interaction entre augmentation de la température et diminution de la teneur en oxygène	Effets observés sur 5 échantillons de sol

De manière qualitative, tous les ETM ont été affectés par les variations des facteurs environnementaux excepté pour Zn (Tableau 24). L'effet de 8 conditions expérimentales sur la solubilisation de 5 éléments à 4 différents temps d'incubation pour 11 échantillons de sol génère une quantité importante de données, très difficile à interpréter en considérant simplement les cinétiques de solubilisation (cf. 2.3.2). L'interprétation de la matrice d'Hadamard (2.3.4) a permis d'estimer, de manière qualitative, les effets prépondérants sur la solubilisation des ETM. Les effets sont relatifs (divisés par la concentration dissoute moyenne des 8 expériences) afin de gommer l'effet du sol sur la solubilisation et pour se concentrer sur les effets des facteurs environnementaux. L'étape suivante d'analyse statistique a pour objectif de discerner dans quelle réelle mesure est principalement affectée la solubilisation des ETM. La solubilisation des ETM est-elle majoritairement influencée par la variation des facteurs environnementaux ou par la nature même de l'échantillon de sol ? La dernière étape

consistera en une approche plus quantitative de modélisation de la solubilisation des ETM en fonction de l'effet des facteurs environnementaux ou des caractéristiques des échantillons de sol.

Pour se faire, une base de données a été créée afin de procéder à une ACP. Cette base de données regroupe les logarithmes des concentrations aqueuses des 11 échantillons de sol et suivant les 8 expériences non centrales (observations) ; et ce pour les 5 polluants inorganiques (As, Pb, Zn, Cd et Hg) à 4 temps d'incubation (0, 14, 28 et 63 jours) (variables).

2.3.5. Effet du sol ou effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation des ETM ?

L'objectif de l'ACP, sur la base de données regroupant les concentrations aqueuses à différents temps d'incubation, est de pouvoir discriminer si la solubilisation des ETM est préférentiellement influencée par les caractéristiques du sol (origine, analyses minéralogiques et chimiques) et/ou par les variations des facteurs environnementaux.

La Figure 77, la Figure 78 et la Figure 79 représentent les observations (8 conditions expérimentales non centrales effectuées sur les 11 sols étudiés) et les variables (concentrations dissoutes de As, Pb, Zn, Cd et Hg après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation) suivant les deux composantes principales de la matrice de variance-covariance. Les concentrations dissoutes de Hg ont été mesurées uniquement pour les échantillons de sol D01, G01, G02, G03 et G04. Le logiciel XL-STAT permet d'effectuer l'ACP en évaluant les données manquantes par la moyenne des concentrations dissoutes de Hg, ce qui permet d'effectuer l'analyse statistique sur les données des 11 échantillons de sol et des 5 éléments (As, Pb, Zn, Cd et Hg) pour les 8 expériences non centrales (88 observations).

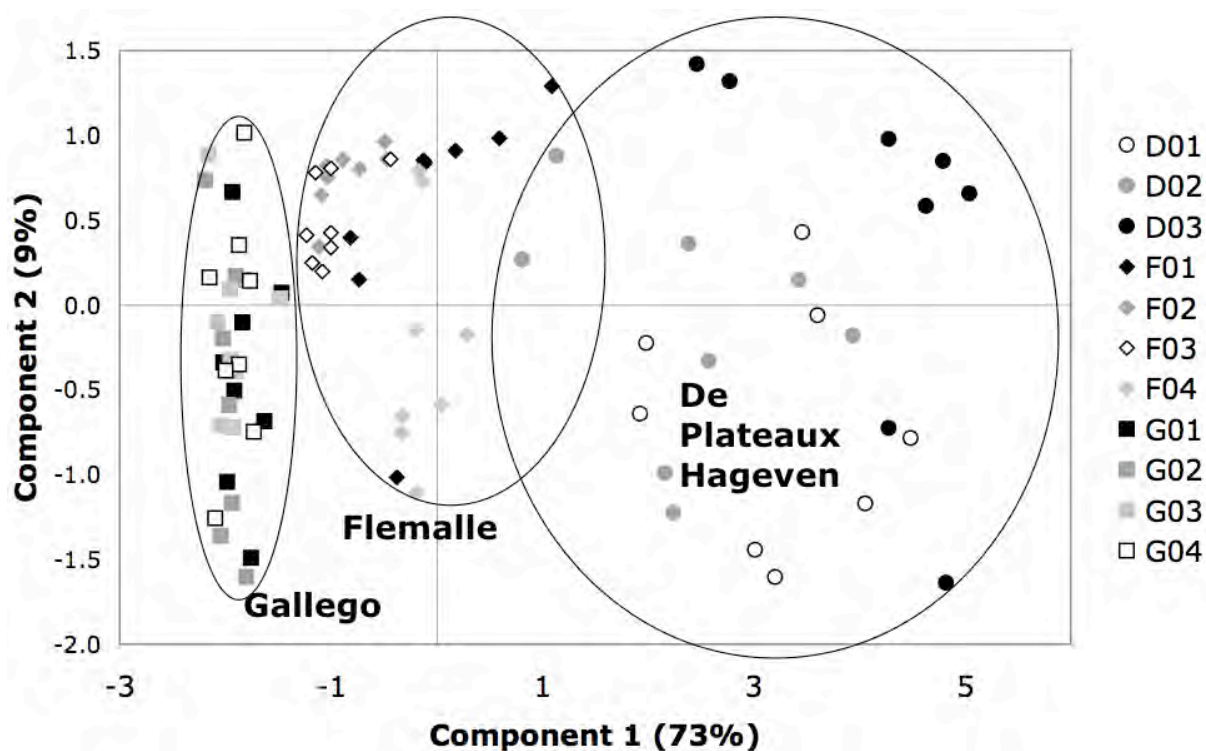


Figure 77 : Représentation des observations de l'ACP effectuée sur les concentrations dissoutes en ETM après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation pour les 11 sols étudiés soumis aux 8 expériences non centrales.

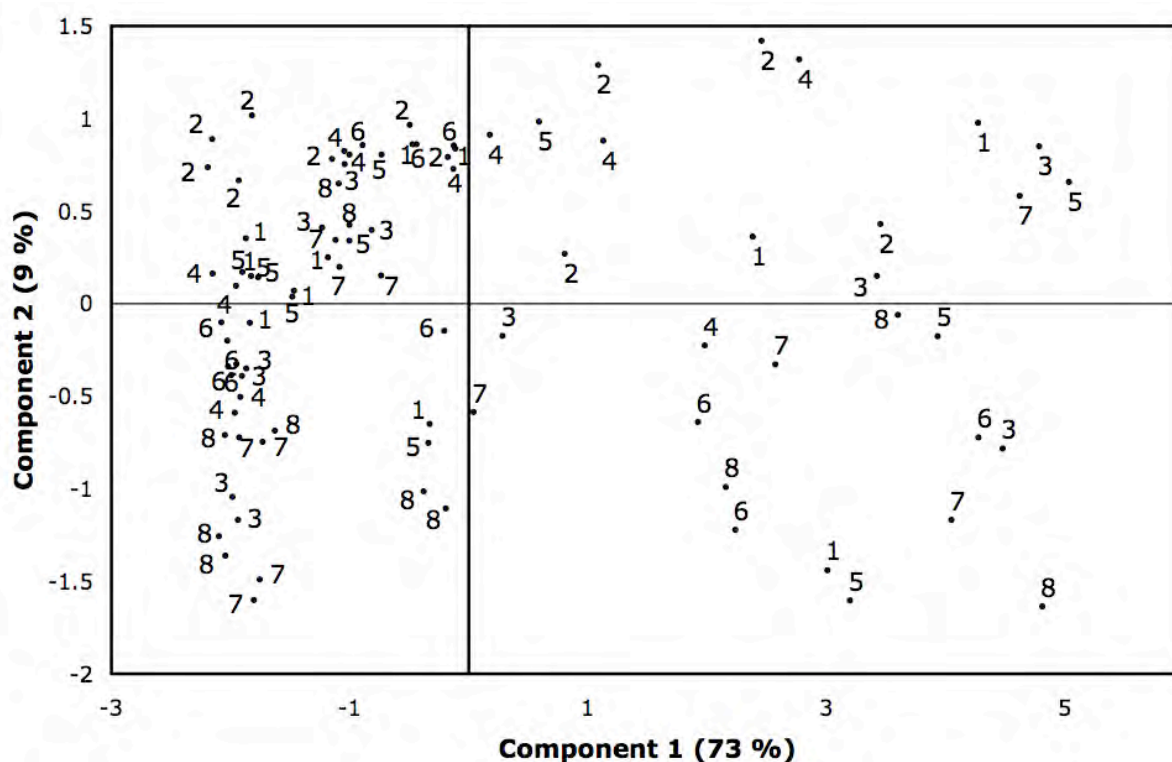


Figure 78 : Représentation des observations de l'ACP rendant compte des conditions expérimentales (numérotées de 1 à 8, Tableau 11).

La Figure 77 et la Figure 78 représentent les observations de l'ACP qui se dispersent principalement suivant 2 axes, exprimant plus de 80 % de la variance totale :

- **la première composante (73 % de la variance représentée) discrimine les observations suivant l'origine des échantillons de sol** (Figure 77). La dispersion des observations suivant cette première composante est faible pour les échantillons de sol issus de Gallego qui présentent des caractéristiques et des niveaux de contamination en ETM très proches (Figure 35). La dispersion des observations est plus importante pour les échantillons de sol issus de Flémalle dont les caractéristiques et les niveaux de contamination en ETM sont plus hétérogènes, et maximum pour ceux issus de De Plateaux-Hageven, particulièrement différents. Dans la partie négative de la première composante se concentrent les échantillons de sols issus de Gallego présentant le niveau de concentration en ETM le plus faible. Les échantillons issus de Flémalle sont localisés entre le domaine négatif et positif. Enfin, dans la partie positive de la première composante se concentrent les échantillons de sols issus de De Plateaux-Hageven, dont D01, l'échantillon de sol le plus contaminé (Tableau 22).
- **la deuxième composante (9 % de la variance représentée) discrimine les observations suivant les conditions expérimentales** (Figure 78).
 - Dans la **partie négative** de la deuxième composante se concentrent les conditions expérimentales 8, 6 (82 et 73 % respectivement) et dans une moindre mesure la condition 7 (64 %). Ces conditions expérimentales ont en commun : une température élevée, une phase gazeuse azotée et une condition biotique. Ce constat permet de distinguer les effets ayant eu un effet positif sur la solubilisation des éléments présents, comme As, dans le domaine négatif de la deuxième composante (Figure 79).
 - Dans la **partie positive** de la deuxième composante se concentrent les conditions expérimentales 2, 1 et 5 (100, 73 et 73 %, respectivement). Ces conditions expérimentales ont en commun : température basse, phase gazeuse aérobie et condition abiotique. Ce constat permet de distinguer les effets ayant eu un effet négatif sur la solubilisation des éléments présents, comme As, dans le domaine positif de la deuxième composante (Figure 79).
 - Les autres modalités sont groupées dans différentes zones suivant les deux premières composantes de l'ACP. Cependant, les observations concernant D01 ne suivent pas cette tendance générale : les conditions expérimentales sont regroupées 2 à 2 (Figure 77 et Figure 78). Proche de zéro se trouvent les conditions biotiques où se regroupent les conditions 2 et 8 (biotique et ajout

HCl) et les conditions 4 et 6 (biotique et ajout NaOH). Dans la partie négative se trouvent les conditions abiotiques où se regroupent les conditions 1 et 5 (abiotique et phase gazeuse aérobie) et les conditions 3 et 7 (abiotique et phase gazeuse azotée). Ceci montre que pour certains types de matériaux (D01), les conditions expérimentales utilisées n'influencent pas de la même manière que pour les autres échantillons de sol.

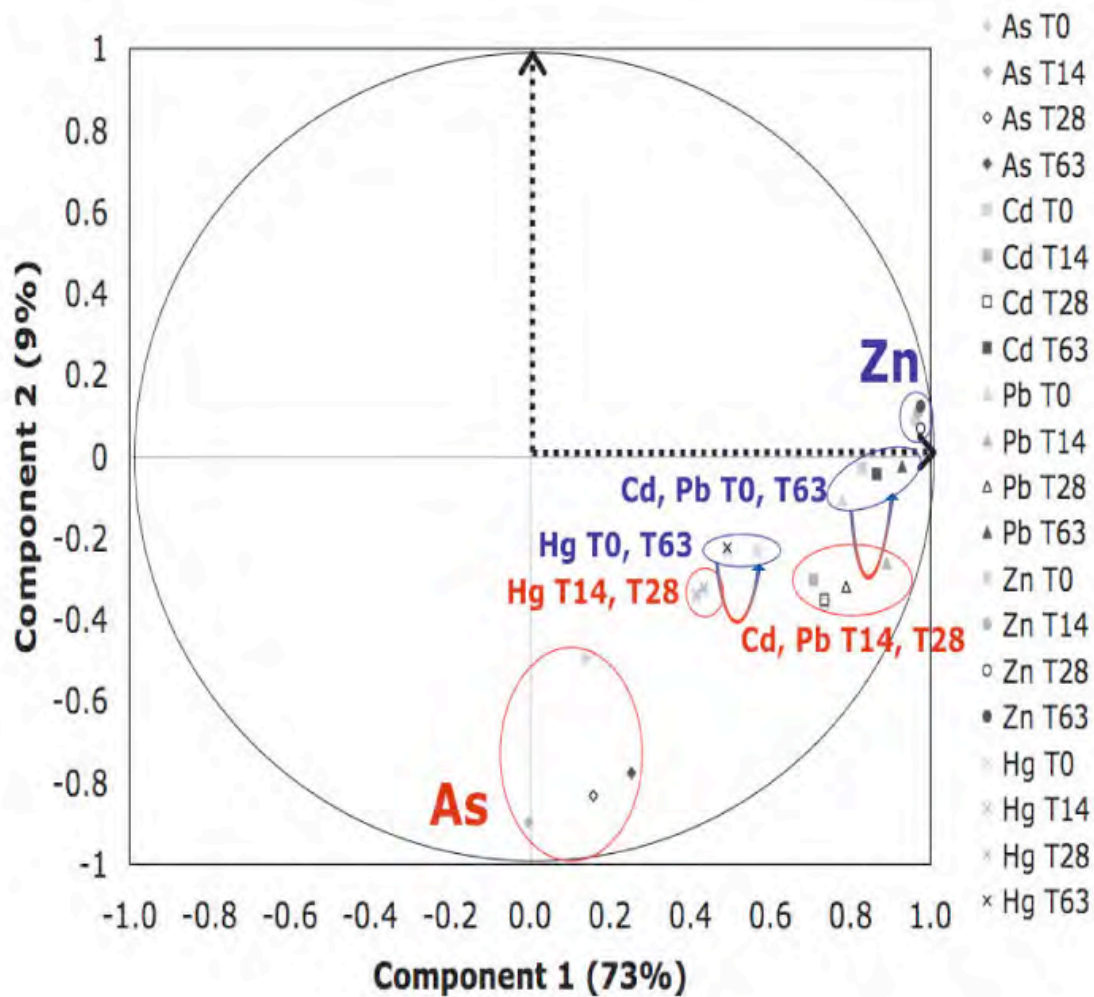


Figure 79 : Représentation des variables de l'ACP sur les concentrations dissoutes en ETM après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation pour les 11 sols étudiés soumis aux 8 expériences non centrales.

La Figure 79 représente les variables de l'ACP suivant les 2 premières composantes :

- la première composante est principalement reliée aux concentrations dissoutes en Zn. D'après la Figure 77, la première composante discrimine les observations suivant l'origine du sol. Ainsi, **la solubilisation de Zn est particulièrement influencée par les caractéristiques du sol et non par les variations des facteurs environnementaux.**
- la seconde composante est reliée aux concentrations dissoutes en As. D'après la Figure 77, la seconde composante discrimine les observations suivant les conditions expérimentales. Ainsi,

la solubilisation de As est particulièrement influencée par les variations des facteurs environnementaux et non par les caractéristiques du sol.

As et Zn illustrent donc, à eux deux, l'influence contrastée des facteurs environnementaux et des caractéristiques des échantillons de sol sur la solubilisation des ETM étudiés. Après 14 et 28 jours d'incubation, Cd, Pb et Hg présentent un comportement intermédiaire entre celui de As et Zn (Figure 79). De manière transitoire, après 63 jours d'incubation, le comportement de Cd et Pb se rapproche de celui du Zn. Le comportement de Hg est également transitoire avec un rapprochement, à 63 jours d'incubation, avec le comportement du Zn mais néanmoins moins prononcé que pour Cd et Pb. Ainsi, **à T14 et jusqu'à T28, la solubilisation de Cd et Pb est en partie influencée par les variations des facteurs environnementaux, à l'instar de As. A T63, la solubilisation de ces deux éléments est finalement préférentiellement influencée par les caractéristiques des échantillons de sol et non par les variations de facteurs environnementaux, à l'instar de Zn.** Une ACP réalisée à partir d'une base de données regroupant uniquement les échantillons de sols où l'étude de la solubilisation de Hg a été faite (D01, G01, G02, G03, G04 ; non présenté) ne remet pas en cause le caractère intermédiaire et variable de Hg. Ainsi, au même titre que Cd et Pb, **la solubilisation de Hg est fortement influencée par les variations des facteurs environnementaux à T14 jusqu'à T28 puis finalement majoritairement influencée par les caractéristiques des échantillons de sol à T63. Le comportement de Hg reste cependant plus influencé par les conditions expérimentales que ne le sont Cd et Pb.**

2.3.6. Modélisation de la solubilité des ETM

En fonction des caractéristiques des échantillons de sol

L'approche statistique de régressions linéaires multiples consiste à modéliser les concentrations dissoutes ou les coefficients de distribution K_d des ETM (variables dépendantes) en fonction des caractéristiques des échantillons de sols (variables explicatives)⁵⁰. La concentration dissoute (et K_d) des ETM n'a été modélisée que pour le temps « final » d'incubation (63 jours). Ceci pour deux raisons : premièrement, bon nombre de cinétiques de solubilisation des ETM s'avèrent d'autant plus stables (état d'équilibre) que le temps d'incubation est important et l'expression théorique du K_d requiert des conditions d'équilibre. Deuxièmement, l'ACP réalisée à partir des concentrations dissoutes (2.3.5) montre qu'après 63 jours d'incubation, les ETM (hormis As) tendent à être préférentiellement influencés par les caractéristiques du sol plutôt que par les conditions expérimentales. L'objectif ici n'est pas de discuter de l'implication des variables dans les différents

⁵⁰ Paramètres pris en compte dans les modèles (excepté pour Hg) : Concentration Totale ETM, Fe Total, MO, pH eau, pH KCl, CEC, Ca ech, Mg ech, Na ech, K ech, argiles, limons fins, limons grossiers, sables fins, sables grossiers, Al libre, Fe libre, humidité, Si, Al, Ca, Mn, K, Mg, P et Ti

modèles mais d'estimer si oui ou non et dans quelle mesure, la concentration dissoute (et K_d) d'un ETM peut être modélisée grâce aux caractéristiques intrinsèques des échantillons de sol. Chaque expérience du plan d'expérience a été prise en compte afin de modéliser le système soumis aux variations des facteurs environnementaux (que les ETM en soit influencés ou non). Les modèles ont été calculés par procédure « stepwise », ce qui implique que les variables contribuant aux modèles sont les plus représentatives de la variance de la concentration dissoute (ou K_d). Le premier critère de sélection est l'analyse de la variance des modèles par le test de Fisher (positif si $p < 0,05$) et chaque terme du modèle est significatif (Test de Fisher, seuil de 5 %).

• **Modélisation des concentrations dissoutes des ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol**

La qualité du modèle concernant la concentration dissoute de As est médiocre (Tableau 25). L'analyse de la variance du modèle (Test F) est correct (0,006) mais le modèle ne représente que 5 % de la variance des concentrations dissoutes (R^2 ajusté = 0,05). **Le modèle d'expression de la concentration dissoute en fonction des caractéristiques des échantillons de sol n'est donc pas approprié pour As.**

Tableau 25 : Modélisation des concentrations dissoutes en ETM à 63 jours, en fonction des caractéristiques des échantillons de sol (N = 121 pour As et Zn, 97 pour Cd et Pb, 55 pour Hg). Pour Hg, la modélisation a été effectuée sur 5 échantillons (D01, G01, G02, G03 et G04). Les données sont exprimées en logarithme. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, $\alpha = 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
As dissous = 1,33 - 0,07 P	0,05	0,006	< 0,0001	< 0,0001
Cd dissous = - 1,14 + 0,35 Al libre - 1,19 K - 0,40 Mg - 0,22 P + 2,58 Ti + 0,22 CdT	0,93	< 0,0001	0,45	< 0,0001
Pb dissous = 3,40 + 0,54 Fe libre - 0,42 Ca - 0,10 P	0,86	< 0,0001	0,0002	< 0,0001
Zn dissous = 5,41 - 0,89 pH + 0,51 ZnT	0,85	< 0,0001	< 0,0001	0,01
Hg dissous = 2,17 - 0,71 Ca	0,58	< 0,0001	0,83	0,28

Les modèles concernant les concentrations dissoutes de Pb, Cd, Zn et Hg en fonction des caractéristiques des échantillons de sols sont, quant à elles, de bonne qualité. Les coefficients de détermination ajustés sont compris entre 0,58 et 0,93, et les analyses de variance des modèles sont de très bonnes qualités (< 0,0001). En revanche, le diagnostic de régression n'est positif que pour Hg ce qui confère à ses variables un pouvoir prédictif plus important. **Le modèle d'expression de la concentration dissoute en fonction des caractéristiques des échantillons de sol est donc approprié pour Pb, Cd, Zn et Hg.**

Tableau 26 : Modélisation des concentrations dissoutes en ETM à 63 jours, en fonction des concentrations totales du sol ($N = 121$ pour As et Zn, 97 pour Cd et Pb, 55 pour Hg). Pour Hg, la modélisation a été effectuée sur 5 échantillons (D01, G01, G02, G03 et G04). Les données sont exprimées en logarithme. Les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, $\alpha = 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
As dissous = AsT		> 0,05		
Cd dissous = - 2,09 + 0,73 CdT	0,65	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Pb dissous = - 1,66 + 0,47 PbT	0,47	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Zn dissous = -2,76 + 0,75 ZnT	0,30	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Hg dissous = - 1,77 + 0,23 HgT	0,58	< 0,0001	0,78	0,16

Excepté pour As, plus la concentration totale dans les échantillons de sols est importante et plus la part dissoute de l'élément est importante (Tableau 26). Cependant, bien que cette variable explique 65 % de la variance de la solubilisation de Cd ($R^2_{aj} = 0,65$) et 58 % de la solubilisation de Hg ($R^2_{aj} = 0,58$), elle n'en explique que 47 % ($R^2_{aj} = 0,47$) de la solubilisation de Pb et 30 % ($R^2_{aj} = 0,25$; diagnostic de régression négatif) pour la solubilisation de Zn. **La concentration totale dans les sols n'est donc pas un bon indicateur de la solubilité pour As, Pb et Zn mais peut être un indicateur suffisant pour Hg et surtout Cd.** Il est néanmoins nécessaire de rappeler que dans le cas de Hg, le nombre de données expérimentales est limité à 5 échantillons de sol et donc que le crédit apporté à l'étape de modélisation est moindre que dans le cas des autres ETM.

• Modélisation des coefficients de distribution Kd des ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol

Les coefficients de distribution Kd ont été calculés suivant la formule inspirée de Sastre et al. (2004) (Équation 24) :

$$Kd = \left[(M)_s - (M)_L \times \frac{V}{m} \right] \div (M)_L$$

Équation 24 : Expression du coefficient de distribution Kd eau-sol dans un réacteur fermé uniforme type « batch » ($L.kg^{-1}$) où $(M)_s$ est la concentration initiale de l'élément dans le sol ($mg.kg^{-1}$), $(M)_L$ la concentration de l'ETM en solution au temps d'incubation finale ($mg.L^{-1}$), V le volume d'eau (L) et m la masse de sol (kg).

Tableau 27 : Modélisation des coefficients de distribution des ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol ($N = 121$ pour As et Zn, 97 pour Cd et Pb, 55 pour Hg). Pour Hg, la régression linéaire a été effectuée sur 5 échantillons (D01, G01, G02, G03 et G04). Les données sont exprimées en logarithme excepté pH. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Mg, Mn et FeT en mg.kg^{-1} , la teneur en Mg et K échangeable en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, les proportions en sable et limon fin en %, la teneur en Al et Fe libre ainsi que la MO et l'humidité de terrain en %, la proportion en limon fin en % et l'humidité de terrain en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, $\alpha = 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
Kd As = - 2,22 + 0,54 Al libre + 1,13 Mg ech + 0,82 sable f + 1,03 AsT	0,44	< 0,0001	0,0002	0,0004
Kd Cd = 16,76 - 0,21 pH + 0,61 limon f - 1,36 humidité - 2,42 Si - 0,38 CdT	0,82	< 0,0001	0,33	< 0,0001
Kd Pb = 2,08 - 1,48 Fe libre - 0,63 Al libre - 0,35 K ech + 0,60 Mg	0,86	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Kd Zn = - 7,90 + 1,14 FeT + 0,33 pH KCl + 0,50 Mn	0,84	< 0,0001	0,005	0,04
Kd Hg = 1,77 + 0,77 HgT	0,94	< 0,0001	0,78	0,16

Le Tableau 27 présente les relations entre les coefficients de distribution Kd de As, Cd, Pb, Zn et Hg en fonction des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols les plus représentatives (procédure « stepwise »). L'ensemble des modèles est de bonne à très bonne qualité avec des coefficients de détermination ajustés variant de 0,44 à 0,94, et une analyse de variance inférieure à 0,0001. En revanche, l'indépendance et la normalité des résidus est vérifié uniquement pour Hg ce qui renforce le pouvoir explicatif de ce modèle.

Pour As, Cd et Hg, la concentration totale dans le sol est une variable qui participe aux modèles d'expression du coefficient de distribution Kd (Équation 24). Pour Cd et Hg, le résultat n'est pas étonnant compte tenu du fait que la solubilité de ces éléments est fortement dépendante de la concentration totale (Tableau 25). Le coefficient de distribution de Cd et Hg est donc logiquement dépendant de la concentration totale. Le modèle d'expression du Kd As est relativement faible comparé aux autres ETM (44 % de la variance exprimée). **L'expression du coefficient de distribution en fonction des caractéristiques des échantillons de sol est adapté pour Cd, Pb, Zn. Pour As, le modèle de Kd est limité à moins de 50 % de la variance exprimée, en tenant pourtant compte des variables les plus significatives (procédure stepwise).**

En conclusion de la modélisation en fonction des caractéristiques des échantillons de sol, la solubilité ainsi que les coefficients de distribution Kd de Cd, Pb, Zn et Hg peuvent être correctement exprimés par les caractéristiques des échantillons de sol. En revanche, **ni**

l'expression du coefficient de distribution Kd de As ni l'expression de la concentration dissoute de As en fonction des caractéristiques des échantillons de sol ne sont satisfaisants. La représentation très faible (5 %) de la variance du modèle d'expression de la concentration dissoute en As, par rapport aux autres ETM, suggère que **la solubilisation de As puisse être influencée de manière importante par les facteurs environnementaux en comparaison aux autres ETM.**

En fonction des effets des facteurs environnementaux

De la même manière, une approche statistique quantitative, exprimant le logarithme des concentrations dissoutes (après 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation) ou des coefficients de distribution Kd (après 63 jours d'incubation), en fonction des facteurs environnementaux (« Température », « Composition de la phase gazeuse », « Activité microbienne » et « Modification de pH »), a été entreprise. Chaque expérience a été prise en compte, y compris les valeurs centrales afin de pouvoir modéliser l'effet des facteurs par rapport à une condition centrale définie comme référentielle et représentée par la constante du modèle. Le premier critère de sélection est l'analyse de la variance du modèle par le test F de Fisher. La modélisation ne s'est pas limitée à des modèles d'ordre 1, laissant la possibilité d'intégrer des termes carrés (modèles d'ordre 2) pour une meilleure représentation des résultats.

• Modélisation des concentrations dissoutes en ETM en fonction des effets des facteurs environnementaux

Le Tableau 28, le Tableau 29, le Tableau 30 et le Tableau 31 présentent le logarithme des concentrations dissoutes en As, Cd, Pb et Hg à 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation en fonction de l'effet des facteurs environnementaux. Aucun modèle n'a pu être établi pour Zn, le test F étant systématiquement supérieur à 0,05. Par conséquent, **il n'est pas possible de modéliser les effets des facteurs sur la solubilisation de Zn pour différents échantillons de sol ; l'influence des facteurs environnementaux est négligeable** (Tableau 24). De plus, aucun modèle d'expression de la concentration dissoute en fonction de l'effet des facteurs environnementaux ne présente un diagnostic de régression positif. Par conséquent, le pouvoir prédictif des modèles pour d'autres systèmes est limité.

Tableau 28 : Modélisation de la concentration dissoute de As en fonction des effets des facteurs environnementaux tenant compte de chaque expérience du plan à 0, 14, 28 et 63 jours et pour les 11 échantillons de sol ($N = 121$). Les paramètres sont qualitatifs (- 1, 0, + 1). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, positif si $> 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, positif si $> 0,05$).

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
T0				
Log As = 0,71 - 0,22 Act Microb + 0,07 Phase Gaz + 0,35 (Act Microb) ²	0,53	< 0,0001	0,007	< 0,0001
T14				
Log As = 0,43 + 0,16 Temp + 0,18 Phase Gaz + 0,77 (Phase Gaz) ² + 0,12 Temp x Act Microb	0,56	< 0,0001	0,0001	0,06
T28				
Log As = 0,48 + 0,16 Temp + 0,10 Phase Gaz + 0,66 Temp ² + 0,11 Temp x Act Microb	0,44	< 0,0001	0,003	0,016
T63				
Log As = 0,45 + 0,26 Temp + 0,09 Phase Gaz + 0,70 Temp ² + 0,13 Temp x Act Microb	0,59	< 0,0001	< 0,0001	0,53

Le Tableau 28 présente le logarithme des concentrations dissoutes en As à 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation en fonction de l'effet des facteurs environnementaux pour l'ensemble des 11 échantillons de sols. Les modèles calculés intègrent comme variables les facteurs « Température », « Activité Microbienne » et « Phase gazeuse ». Le coefficient de détermination ajusté est meilleur à T63 ($R^2_{aj} = 0,59$; Figure 80) mais globalement les modèles calculés à chaque temps d'incubation sont de qualité équivalente. **L'effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation de As est donc constante et significative tout au long de l'incubation.** La prédominance de l'effet de chaque facteur diffère selon le temps d'incubation. Le facteur « Activité Microbienne » ne contribue aux modèles qu'à T0 (hormis dans les termes d'interaction). Le coefficient attribué au facteur est négatif. **En effet, a T0, l'« effet autoclave » a induit la solubilisation de As** (Figure 44). La contribution de l'effet de la température n'intervient qu'à partir de T14 et le coefficient attribué est maximal à T63 et positif à chaque temps d'incubation. **Une augmentation de la température a donc induit la solubilisation de As quelques temps après T0 et tout au long de l'incubation** (Figure 43). L'interaction entre les facteurs « Température » et « Activité Microbienne » est positive et constante (Tableau 28 et Figure 49). **La présence de bactéries induit donc la solubilisation de As d'autant plus que la température augmente.** Enfin, l'effet du facteur « Composition de la phase gazeuse » contribue aux modèles à partir de T0 et devient maximum à T14. Le coefficient attribué à ce facteur est positif. **L'absence d'oxygène (phase gazeuse d'azote) a donc induit la solubilisation de As** (Figure 43).

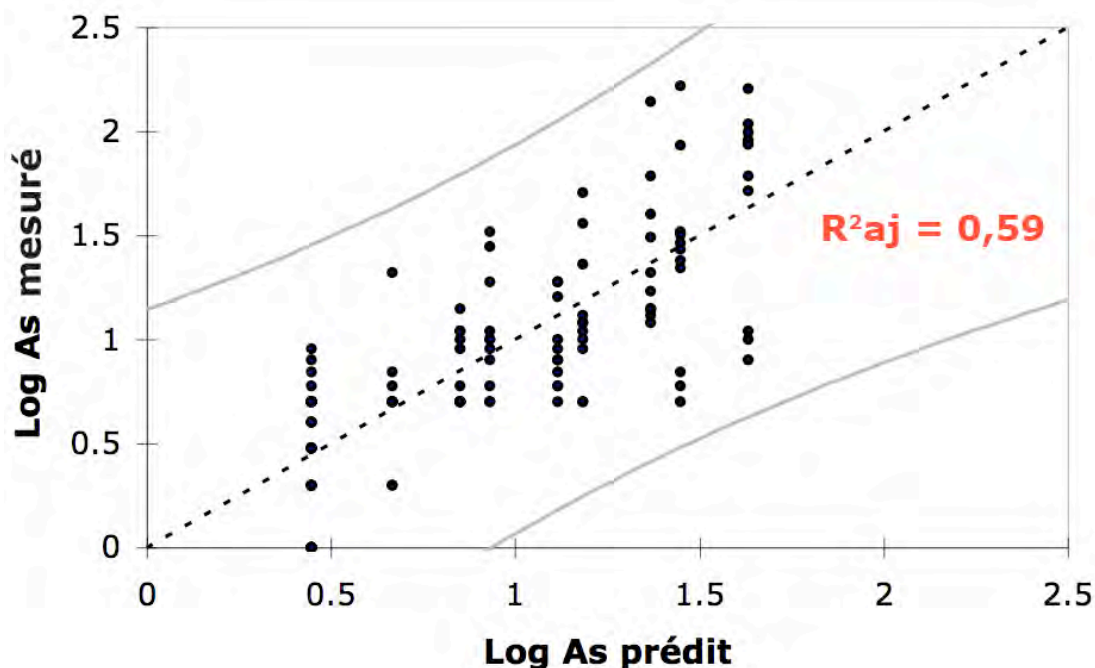


Figure 80 : Concentration dissoute mesurée en fonction de la concentration dissoute prédite de As à T63 pour chaque expérience et les 11 échantillons de sol.

La Figure 81 schématise le logarithme de la concentration dissoute de As modélisé pour les 11 échantillons de sol en fonction de la position des facteurs principaux à T63 (meilleur modèle et effets des facteurs représentatifs de toute la durée d'incubation hormis T0). Une solubilisation maximale de As ($\text{Log As} = 1,63 \mu\text{g.L}^{-1}$) est obtenue lorsque les facteurs « Température », « Composition de la phase gazeuse » et « Activité Microbienne » sont en position +1, autrement dit, pour une température élevée, une phase gazeuse azotée et la présence de bactéries stimulées par acétate (Tableau 11). Inversement, une solubilisation minimale ($\text{Log As} = 0,66 \mu\text{g.L}^{-1}$) est obtenue pour une faible température, une phase gazeuse aérobie et la présence de bactéries. La présence de bactéries est une condition nécessaire pour obtenir la plus forte comme la plus faible solubilisation de As. **La « Température » et la « Composition de la phase gazeuse » sont donc les facteurs les plus influents sur la solubilisation de As mais l'interaction entre « Température » et « Activité Microbienne » est forte** (Tableau 24).

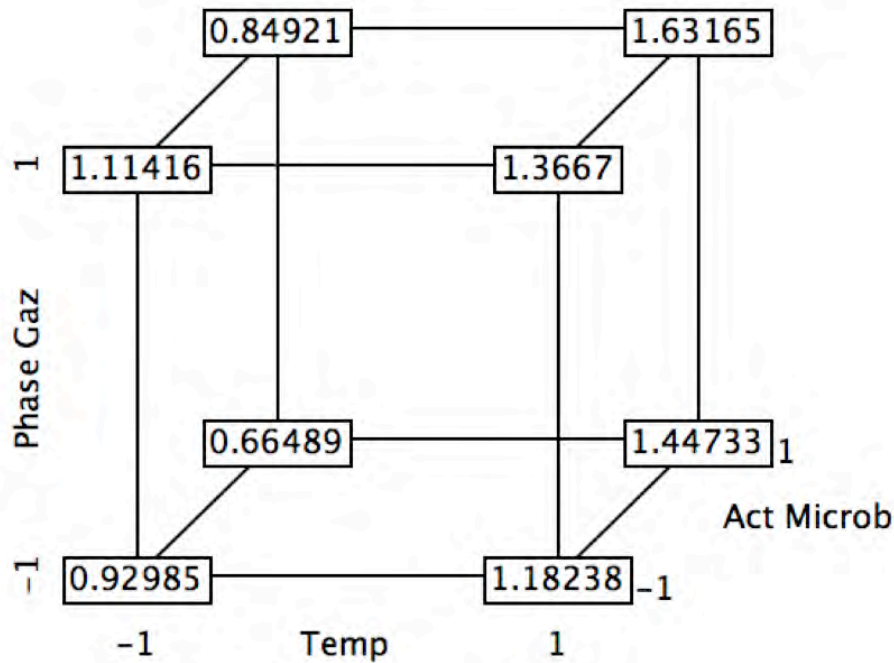


Figure 81 : Réponses modélisées du logarithme de la concentration dissoute de As à T63 pour chaque expérience réalisée sur les 11 échantillons de sol, en fonction de la position des facteurs principaux.

Le Tableau 29 présente le logarithme des concentrations dissoutes de Cd à T0 en fonction de l'effet des facteurs environnementaux pour D01, D02, D03 et F04. En effet, aucun modèle n'a pu être calculé à T14, T28 et T63. **La solubilisation de Cd ne semble donc pas influencée par les effets des facteurs environnementaux, hormis faiblement à T0 ($R^2_{aj} = 0,16$), mais plus par l'effet du sol.** Bien que de qualité médiocre, le modèle calculé à T0 intègre comme seule variable le facteur « Modification de pH » dont le coefficient est positif. Autrement dit, **une addition d'acide a induit la solubilisation de Cd à T0** (Figure 59). La Figure 82 présente les concentrations dissoutes de Cd en fonction des concentrations dissoutes de Cd prédites par le modèle à T0.

Tableau 29 : Modélisation de la concentration dissoute de Cd en fonction des effets des facteurs environnementaux tenant compte de chaque expérience du plan à 0, 14, 28 et 63 jours et pour D01, D02, D03 et F04 ($N = 44$). Les paramètres sont qualitatifs (-1, 0, +1). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, positif si $> 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, positif si $> 0,05$).

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
T0				
Log Cd = 1,10 + 0,17 Modif pH	0,16	0,01	< 0,0001	< 0,0003
T14				
Pas de modèle \Rightarrow Test F > 0,05				
T28				
Pas de modèle \Rightarrow Test F > 0,05				
T63				
Pas de modèle \Rightarrow Test F > 0,05				

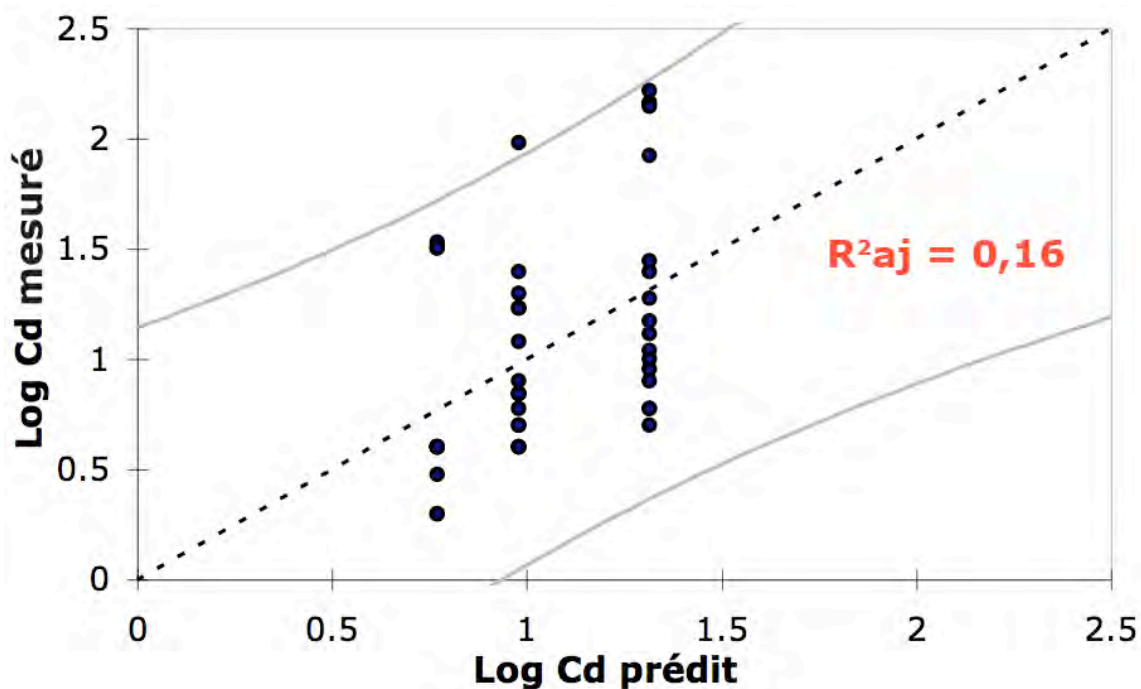


Figure 82 : Concentration dissoute mesurée en fonction de la concentration dissoute prédite de Cd à T0 pour chaque expérience et pour D01, D02, D03 et F04.

Le Tableau 30 présente le logarithme des concentrations dissoutes de Pb à 0, 14, 28 et 63 jours d'incubation en fonction de l'effet des facteurs environnementaux pour D01, D02 et D03. Les modèles calculés intègrent comme variables les 4 facteurs « Température », « Activité Microbienne », « Phase gazeuse » et « Activité Microbienne ». Le meilleur modèle a été obtenu à T28 (Figure 83) mais tous les modèles sont considérés comme étant de bonne qualité (hormis le fait que les diagnostics de régression soient tous négatifs). **L'effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation de Pb est donc constante et significative tout au long de l'incubation pour D01, D02 et D03.**

Tableau 30 : Modélisation de la concentration dissoute de Pb en fonction des effets des facteurs environnementaux tenant compte de chaque expérience du plan à 0, 14, 28 et 63 jours et pour D01, D02 et D03 (N = 33). Les paramètres sont qualitatifs (- 1, 0, + 1). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R² ajusté (R²aj), les tests de Fisher (Test F, α = 0,05), Durbin-Watson (DW, positif si > 0,05) et Shapiro-Wilk (SW, positif si > 0,05).

Modèles	R ² aj	Test F	DW	SW
T0				
Log Pb = 0,66 - 0,26 Act Microb + 0,50 (Act Microb) ²	0,54	< 0,0001	< 0,0001	< 0,002
T14				
Log Pb = 0,93 + 0,19 Temp + 0,46 (Temp) ² + 0,13 Temp x Act Microb	0,57	< 0,0001	0,002	0,18
T28				
Log Pb = 0,96 + 0,22 Temp + 0,52 (Temp) ² + 0,14 Temp x Act Microb	0,66	< 0,0001	0,05	0,50
T63				
Log Pb = 1,03 + 0,21 Temp + 0,53 (Temp) ² + 0,12 Temp x Act Microb	0,61	< 0,0001	0,05	0,54

La prédominance de l'effet de chaque facteur diffère selon le temps d'incubation (Tableau 30). Le facteur « Activité Microbienne » ne contribue aux modèles qu'à T0 (hormis dans les termes d'interaction) au même titre que pour As. Le coefficient attribué au facteur est également négatif. **A T0, l'« effet autoclave » a induit la solubilisation de Pb** (Figure 65). Le facteur « Température » n'intervient dans les modèles d'expression de la solubilité de Pb qu'à partir de T14 et jusqu'à T63. Le coefficient affecté à ce facteur est constant et positif. **L'augmentation de la température a donc induit l'augmentation de la solubilisation de Pb** (Figure 63). Enfin, l'interaction entre « Température » et « Activité Microbienne » contribue aux modèles à partir de T14, au même titre que As, et de manière croissante jusqu'à T28 et T63. Le coefficient affecté à l'interaction est positif. **La présence de bactéries induit donc la solubilisation de Pb d'autant plus que la température augmente** (Figure 69).

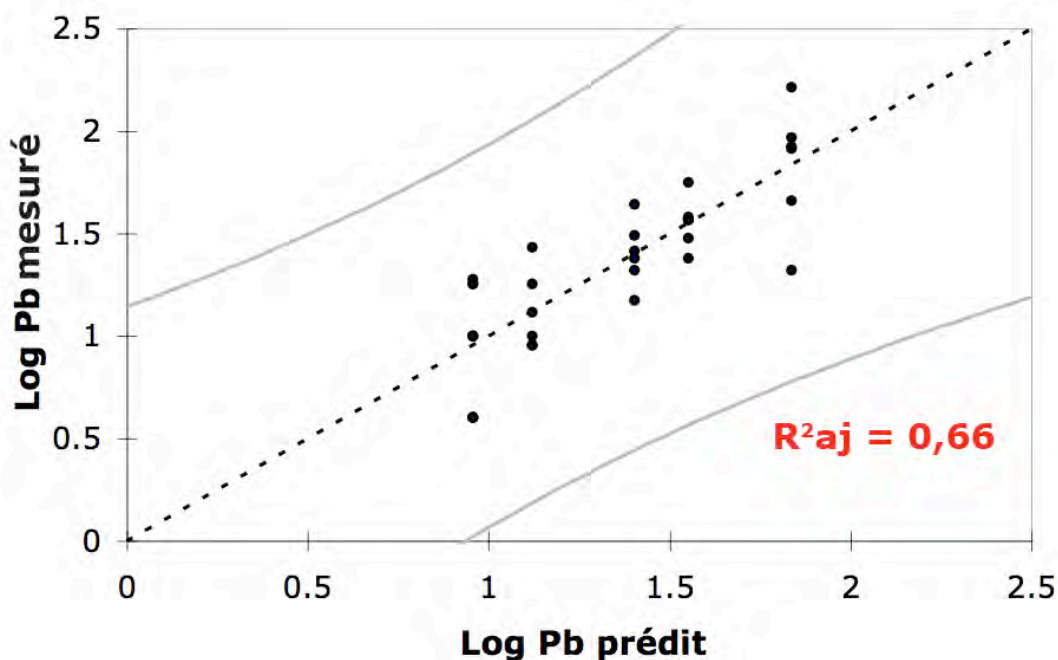


Figure 83 : Concentration dissoute mesurée en fonction de la concentration dissoute prédite de Pb à T28 pour chaque expérience pour D01, D02 et D03.

La Figure 84 schématise le logarithme de la concentration dissoute de Pb modélisé pour les D01, D02 et D03 en fonction de la position des facteurs principaux à T28 (meilleur modèle et effets des facteurs représentatifs de toute la durée d'incubation hormis T0). Une solubilisation maximale de Pb ($\text{Log Pb} = 1,84 \mu\text{g.L}^{-1}$) est obtenue lorsque les facteurs « Température » et « Activité Microbienne » sont en position +1, autrement dit, pour une température élevée en présence de bactéries stimulée par acétate (Tableau 11). Inversement, une solubilisation minimale ($\text{Log Pb} = 1,12 \mu\text{g.L}^{-1}$) est obtenue pour une faible température en présence de bactéries stimulées par acétate. La présence de bactéries est une condition nécessaire pour obtenir la plus forte comme la plus faible solubilisation de Pb. **La « Température » est donc le facteur le plus influent sur la solubilisation de Pb et l'interaction entre « Température » et « Activité Microbienne » est forte** (Tableau 24).

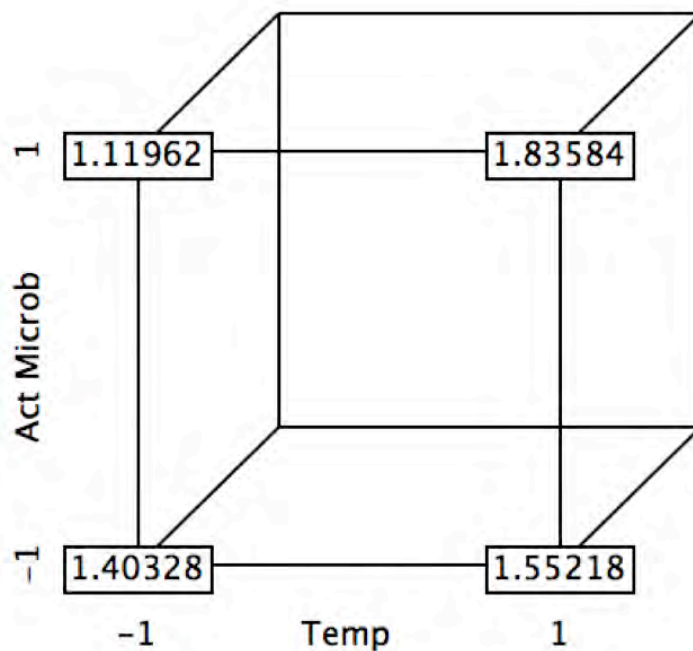


Figure 84 : Réponses modélisées du logarithme de la concentration dissoute de Pb à T28 pour chaque expérience réalisées sur D01, D02 et D03, en fonction de la position des facteurs principaux.

Le Tableau 31 présente le logarithme des concentrations dissoutes de Hg à 0, 14 et 28 jours d'incubation en fonction de l'effet des facteurs environnementaux pour D01, G01, G02, G03 et G04. En effet, aucun modèle n'a pu être calculé à T63. La qualité des modèles est médiocre à T0 jusqu'à correcte à T28 (R^2 aj = 0,12 ; 0,23 et 0,44 à T0, T14 et T28 respectivement). **La solubilisation de Hg semble donc influencée par les facteurs environnementaux de plus en plus jusqu'à T28 (Figure 85), puis brusquement, à T63, cette influence devient négligeable au profit de l'effet du sol.**

Tableau 31 : Modélisation de la concentration dissoute de Hg en fonction des effets des facteurs environnementaux tenant compte de chaque expérience du plan à 0, 14, 28 et 63 jours et pour les D01, G01, G02, G03 et G04 ($N = 55$). Les paramètres sont qualitatifs (-1, 0, +1). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2 aj), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, positif si $> 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, positif si $> 0,05$).

Modèles	R^2 aj	Test F	DW	SW
T0				
Log Hg = -1,50 - 0,22 Act Microb	0,12	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
T14				
Log Hg = -1,48 - 0,26 Act Microb	0,23	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
T28				
Log Hg = -1,83 - 0,29 Act Microb + 0,47 (Act Microb)²	0,44	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
T63				
Pas de modèle \Rightarrow Test F > 0,05				

Les modèles calculés intègrent uniquement comme variable le facteur « Activité Microbienne » et l'influence de celui-ci augmente avec le temps jusqu'à T28. Les coefficients affectés à ce facteur sont négatifs. **Une condition abiotique induit donc la solubilisation de Hg et ce de manière croissante avec le temps** (Figure 72).

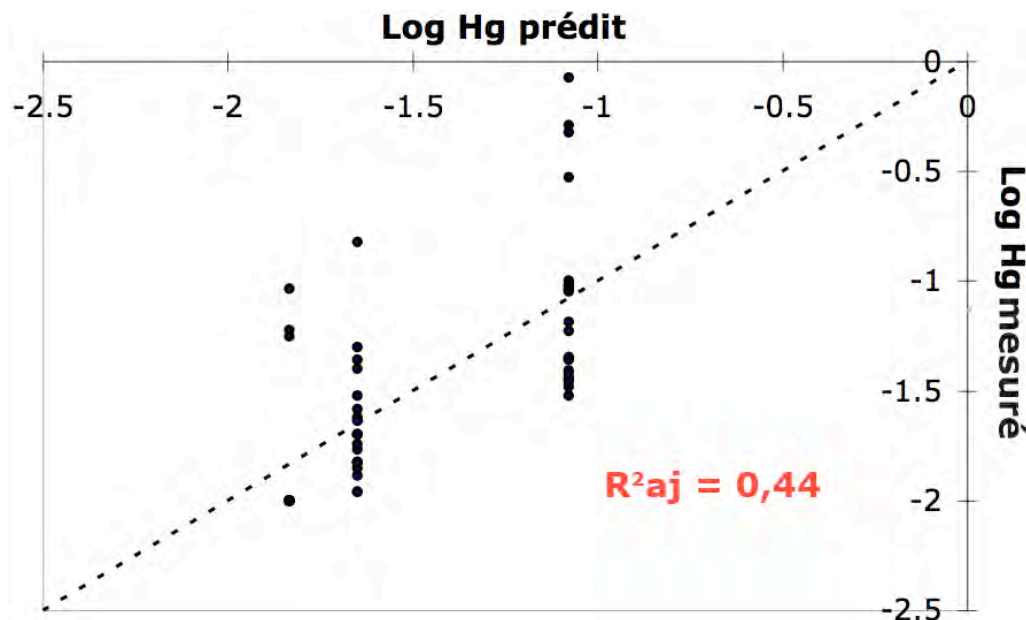


Figure 85 : Concentration dissoute mesurée en fonction de la concentration dissoute prédite de Hg à T28 pour chaque expérience et pour D01, G01, G02, G03 et G04.

• **Modélisation des coefficients de distribution K_d des ETM en fonction des effets des facteurs environnementaux**

Le Tableau 32 présente le logarithme des coefficients de distribution K_d de As (calculés à partir des concentrations dissoutes obtenues après 63 jours d'incubation) en fonction de l'effet des facteurs environnementaux pour les 11 échantillons de sol. Aucun modèle n'a pu être établi pour les autres éléments Zn, Pb, Cd et Hg (Test F > 0,05). **La modélisation du K_d de Zn, Pb, Cd et Hg, pour différents échantillons de sol, en fonction de l'effet des facteurs environnementaux n'est donc pas possible.**

Tableau 32 : Modélisation du coefficient de distribution de As en fonction des effets des facteurs environnementaux tenant compte de chaque expérience du plan pour les 11 échantillons de sol ($N = 121$). Les paramètres sont qualitatifs (- 1, 0, + 1). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, positif si > 0,05) et Shapiro-Wilk (SW, positif si > 0,05).

Modèle	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
$\text{Log } K_d \text{ As} = 4,0 - 0,26 \text{ Temp} - 0,71 (\text{Temp})^2 - 0,14 \text{ Temp} \times \text{Act microb}$	0,36	<0,0001	<0,0001	0,08

Le modèle d'expression de K_d As en fonction des facteurs environnementaux est de qualité faible (Figure 86) et le diagnostic de régression est négatif. Deux facteurs contribuent au modèle : la

« Température » et l'« Activité Microbienne ». De manière évidente, à l'inverse des modèles d'expression de la concentration dissoute de As (Tableau 28), **une augmentation de la température et la présence de bactéries stimulées par acétate induisent la diminution du Kd As** (si la concentration dissoute augmente, le Kd diminue). L'interaction entre les 2 facteurs est également présente dans le modèle.

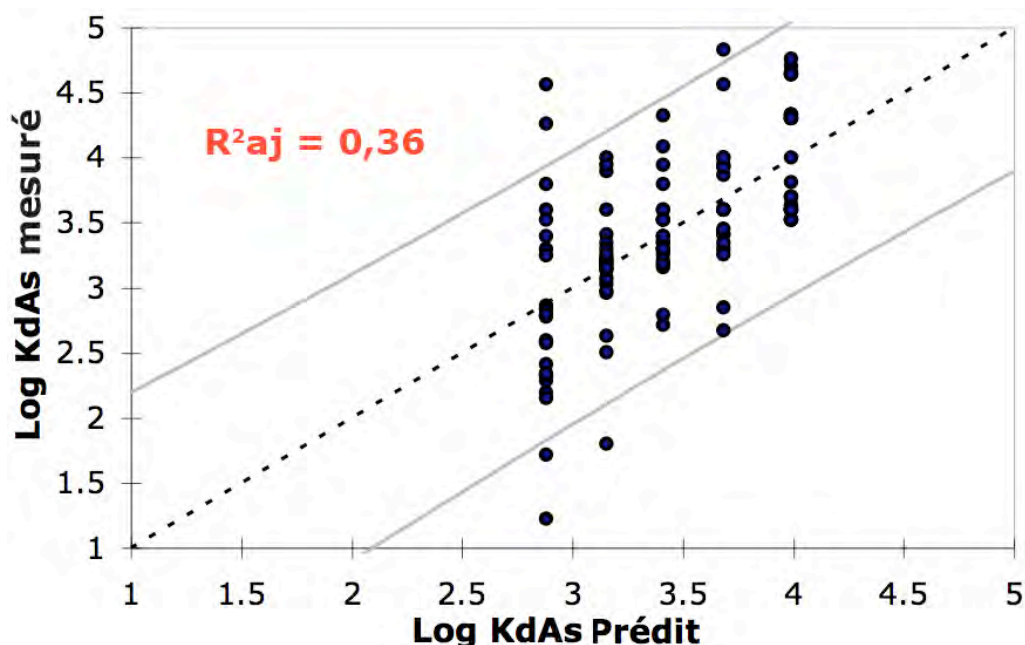


Figure 86 : Log Kd As mesuré en fonction du log Kd As prédit pour chaque expérience et pour les 11 échantillons de sol.

La Figure 87 schématise le logarithme de Kd As modélisé pour les 11 échantillons de sol en fonction de la position des facteurs principaux. Un coefficient de distribution maximal ($\text{Log Kd As} = 3,68 \text{ L.kg}^{-1}$) est obtenu lorsque le facteur « Température » est en position -1 et que le facteur « Activité Microbienne » est en position +1, autrement dit, pour une température basse et la présence de bactéries stimulées par acétate (Tableau 11). Inversement, un coefficient de distribution minimal ($\text{Log Kd As} = 2,88 \text{ L.kg}^{-1}$) est obtenu pour une température élevée et la présence de bactéries stimulées par acétate. La présence de bactéries est une condition nécessaire pour obtenir le plus fort comme le plus faible Kd As. **La température est donc le facteur le plus influent sur Kd As et l'interaction entre « Température » et « Activité Microbienne » est forte.**

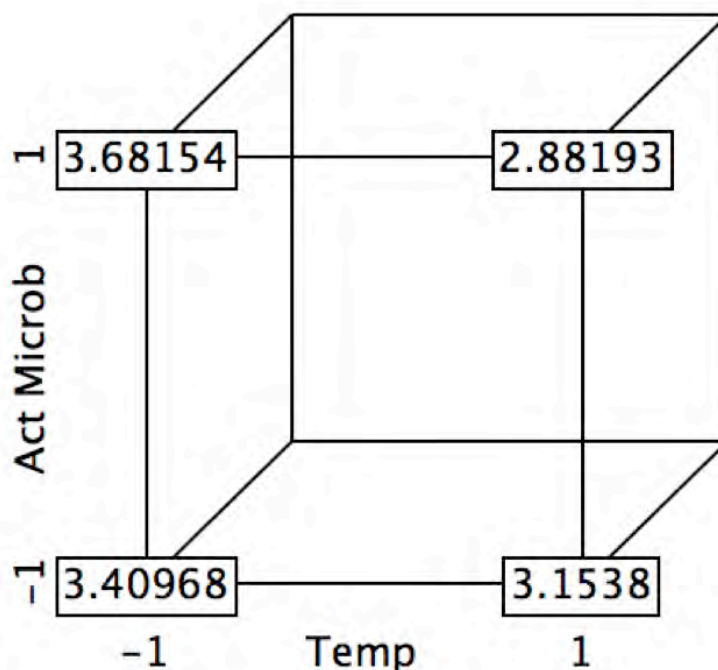


Figure 87 : Réponses modélisées du logarithme du Kd de As pour chaque expérience réalisées sur les 11 échantillons de sol, en fonction de la position des facteurs principaux.

En conclusion, il a été possible de modéliser les concentrations dissoutes de As, Pb et Hg pour différents échantillons de sol, en fonction de l'effet des facteurs environnementaux. Alors que la modélisation pour Pb et Hg concerne 3 et 5 échantillons de sol respectivement, **le modèle pour As concerne les 11 échantillons de sol ce qui confère au modèle une robustesse plus importante**. Un modèle a été obtenu pour Cd uniquement à T0 et fonction d'une condition abiotique (autoclavage), indiquant que l'effet sur la solubilisation provient plus d'un effet de sol induit par la procédure d'autoclave que par l'effet des facteurs environnementaux. Pour Zn aucun modèle n'a pu être établi indiquant la non-influence des facteurs sur sa solubilisation. La modélisation des coefficients de distribution en fonction de l'effet des facteurs environnementaux n'a été possible que pour Kd As.

Cette étape de modélisation confirme l'influence importante des facteurs environnementaux sur la solubilisation de As. La modélisation en fonction des caractéristiques du sol est quant à elle de bien moins bonne qualité que pour les autres ETM et **confirme la prédominance de l'effet des facteurs environnementaux par rapport à l'effet de sol sur la solubilisation de As. La modélisation de la solubilité (ou du Kd As) doit donc prendre en compte l'effet des facteurs environnementaux en particulier la « Température » et son interaction avec l'« Activité microbienne », ainsi que la « Composition de la phase gazeuse »**. A l'inverse, Zn n'est pas influencé par les facteurs environnementaux mais par l'effet de sol. La modélisation de la solubilité de Zn (ou du Kd Zn) doit donc être basée sur les caractéristiques des échantillons de sol. Pour Cd, Pb et Hg, la

modélisation n'a pu être faite que sur un nombre limité d'échantillons de sol compte tenu de la réponse du système vis-à-vis des conditions expérimentales et des limites de quantification. Le crédit accordé aux conclusions de cette étape de modélisation pour ces éléments est donc forcément moindre. Néanmoins, **Cd, comme Zn, est influencé majoritairement par l'effet du sol et l'expression de sa solubilité (ou du Kd Cd) doit donc être basée sur les caractéristiques des échantillons de sol.** Pour Pb, l'influence des facteurs environnementaux sur sa solubilité semble évidente, notamment par rapport à la température. Néanmoins, la modélisation en fonction des caractéristiques des échantillons de sol est excellente et **l'expression de la solubilité de Pb peut donc être basée sur les caractéristiques des échantillons de sol tout en gardant à l'esprit l'influence potentielle de facteurs environnementaux comme la « Température » et son interaction avec l'« Activité microbienne ».** Enfin pour Hg, l'influence des facteurs environnementaux sur la solubilité de Hg est pertinente pendant 28 jours mais semble *in fine* majoritairement influencé par l'effet du sol. **L'expression de la solubilité (ou du Kd Hg) doit donc être basée sur les caractéristiques des échantillons de sol et plus précisément sur la concentration totale de Hg.**

2.4. DISCUSSIONS

2.4.1. Facteurs de contrôle de la mobilité des ETM

Constituants du sol contrôlant la mobilité des ETM

Afin d'estimer les facteurs de contrôle de l'accumulation des ETM dans les sols, des corrélations ont été établies entre les concentrations totales et les principales caractéristiques des échantillons de sols susceptibles d'être responsables de la fixation des ETM dans les sols (Tableau 33).

Tableau 33 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales en ETM dans les sols et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation des ETM. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.

Variables	FeT	Fe libre	Al libre	Mn	pH	CEC	MO	argiles
AsT	0,60	0,62*	0,38	0,48	0,21	0,13	0,50	-0,22
CdT	0,34	0,74**	0,60	0,44	-0,18	0,03	0,68*	-0,46
PbT	0,35	0,89***	0,85***	0,64*	-0,23	-0,11	0,65*	-0,09
ZnT	0,34	0,85***	0,82**	0,59	-0,22	-0,06	0,67*	-0,40
HgT	0,36	0,86***	0,83**	0,63*	-0,19	-0,13	0,60*	-0,46

Parmi les principales caractéristiques physico-chimiques, des corrélations significatives ont été déterminées avec Fe et Al libre, Mn et MO (Tableau 33). Dans les systèmes naturels, les processus d'adsorption/désorption contrôlent généralement la solubilité des ETM. Les oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al ainsi que la MO sont parmi les plus importantes caractéristiques du sol gouvernant la mobilité ou l'accumulation des ETM dans les sols (Janssen *et al.*, 1997 ; de Groot *et al.*, 1998).

(processus d'acido-complexolyse⁵¹) pour précipiter au niveau de l'horizon Bh (et Bs) de ce sol podzolisé (cf. 2.2.1 et Figure 18). Les conditions les plus réductrices pour les échantillons de Flémalle et Gallego imposent au système de se rapprocher de la limite de prédominance des formes dissoutes de Fe (Fe^{2+} ou $\text{Fe}(\text{OH})^+$) et autorisent aux phases solides de Fe à se dissoudre. Pour les autres échantillons de sol, la majorité du Fe aura donc, théoriquement, tendance à rester sous forme solide. Cependant, de nombreux composés acides et complexants (d'origine biologique comme les sidérophores, ou d'origine abiotique issus de la décomposition de la MO) sont capables de solubiliser le Fe sans pour autant que cela soit visible sur un diagramme Eh-pH. La solubilisation de Fe va dépendre de la température, de la MO dissoute et du degré de cristallinité du Fe (Ponnamperuma, 1972). Ainsi, les formes solides de Fe vont être majoritairement stable (excepté pour les échantillons les plus acides D02 et D03) mais, soumis aux conditions réductrices, une partie du Fe solide aura tendance à se solubiliser et à relarguer, par conséquence, les ETM associés.

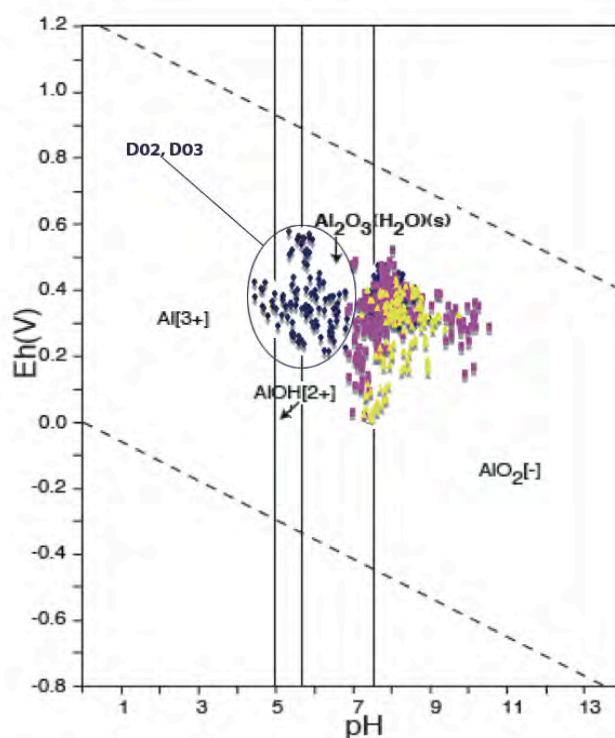


Figure 89 : Estimation de la spéciation de Al dans le système Al-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

D'après le diagramme Eh-pH de Al (Figure 89), la spéciation de Al dépend avant tout du pH. La majorité des points se situent à la frontière entre forme solide (Al_2O_3) et dissoute (AlO_2^- pour un $\text{pH} > 7,5$). Dans le domaine acide (< 7), les points correspondant à D02 et D03 se situent également à la

⁵¹ processus d'altération biogéochimique qui a pour effet l'élimination de Fe et Al (par l'attaque de composés acides et complexants) par transport de ces composés dissous dans les horizons Bh et Bs plus profonds où se produisent leur précipitation.

frontière entre forme solide (Al_2O_3) et dissoute de Al (AlOH^{2+} et Al^{3+} pour un $\text{pH} < 6$). Pour ces deux échantillons, à l'instar du Fe, la majorité de Al a d'ores et déjà migré (processus d'acido-complexolyse) vers les horizons plus profonds pour précipiter au niveau de l'horizon Bs (et Bh) (Figure 18). Les teneurs les plus faibles en Al_2O_3 (2 % environ) ont été mesurées pour ces deux échantillons (Tableau 22). Pour les autres échantillons, la présence de formes solides de Al semble garantie mais, soumis aux conditions expérimentales, les formes solides de Al auront tendance à se solubiliser d'autant plus que le pH est élevé.

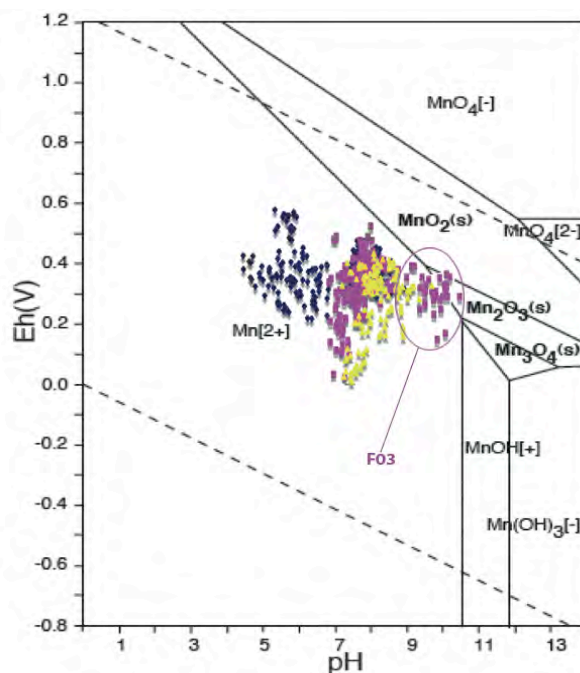


Figure 90 : Estimation de la spéciation de Mn dans le système Mn-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

D'après le diagramme Eh-pH (Figure 90), la majorité des mesures indiquent le domaine de prédominance de la forme dissoute Mn^{2+} . Les formes solides de Mn auront donc tendance à être solubilisées sous l'influence des conditions expérimentales. Aux valeurs de pH et Eh élevés, les points se rapprochent de la frontière de prédominance entre forme solide (MnO_2 , Mn_2O_3 et Mn_3O_4) et dissoute de Mn (Mn^{2+}). Pour l'échantillon F03 dont les valeurs de pH sont les plus basiques, l'existence de phase porteuse de Mn (ainsi que de Fe) est confortée par les teneurs en Mn (et Fe) les plus élevées (Tableau 22). Mais globalement la proportion de phases solides de Mn semble limitée, d'où une teneur dans les échantillons de sol inférieure à 0,6 % (Tableau 22). De plus, soumis aux conditions expérimentales, les formes solides de Mn auront tendance à se dissoudre et à relarguer les ETM associés.

La MO est également une des principales caractéristiques du sol gouvernant la rétention des ETM dans les sols. La perte de masse (450°C) est une méthode rapide et peu coûteuse pour estimer la MO

du sol (Konen *et al.*, 2002). L'utilisation de la perte de masse pour estimer la MO⁵² du sol a été recommandée par de nombreux auteurs (cités dans Konen *et al.*, 2002) et critiquée par d'autres (Howard et Howard, 1990 ; Bhatti et Bauer, 2002). La perte de masse (450°C) est ici considérée comme représentant la MO de l'échantillon de sol. Des corrélations positives et significatives ont été déterminées avec Cd, Pb, Zn et Hg mais pas pour As. A l'heure actuelle, les recherches sur l'influence de la MO sur la mobilité de As présentent des résultats contradictoires (Kumpiene, 2007). En revanche, le rôle de la MO dans la rétention de Cd, Zn, et plus particulièrement Pb et Hg est bien documenté.

Modélisation des concentrations totales en ETM

La concentration naturelle (fond géochimique) ou l'accumulation potentielle d'un ETM dans le sol (activité anthropique) peuvent-ils être représentés par une ou plusieurs caractéristiques physico-chimiques d'un échantillon de sol, de manière à prédire l'accumulation maximale que pourrait supporter un sol ? Une analyse de régressions linéaires multiples a été entreprise afin de déterminer quels facteurs du sol⁵³ sont représentatifs de l'accumulation des ETM. De nombreuses caractéristiques du sol sont corrélées entre elles (CEC avec la teneur en MO et en argile, par exemple). Certaines de ces corrélations peuvent trouver une explication basée sur une connaissance réelle des processus biogéochimiques du sol. D'autres, en revanche, ne trouvent pas plus de lien de causalité que la relation entre le nombre de bateaux de pêche et l'âge de leurs capitaines ! En revanche, le choix des variables d'expression de la concentration dissoute (ou du Kd) peut être tourné plutôt vers la notion de simplicité et de fiabilité de la mesure et vers la notion d'harmonisation des modèles décrits par la communauté scientifique (cf. 1.3.3).

Par la procédure statistique « stepwise », le Fe « libre » est la variable que l'on retrouve liée à la concentration totale de chaque ETM. Quatre autres variables sur les 26 intégrées à la procédure ont été nécessaires pour exprimer les concentrations totales en ETM (données non présentées). En partant de ces variables, qui contribuent le mieux à l'expression des concentrations totales, et en recherchant les relations les plus pertinentes avec les 25 autres caractéristiques des échantillons de sol, Ca s'est révélé être le paramètre le mieux corrélé à ces 4 variables. Schröder *et al.* (2005) sont surpris de constater que Ca est un meilleur prédicteur des concentrations de Pb et As que la mesure du pH (pour des pH < 6,8). Ils reconnaissent avoir du mal à expliquer ce phénomène. Ca influe indirectement sur le pH des sols lorsqu'il est présent sous forme de calcite (équilibre calco-carbonique) d'où l'équation **pH = 0,79**

⁵² Traditionnellement, on estime le carbone organique en convertissant la mesure de la perte de masse par un facteur 0,58 (Yin *et al.*, 2002 ; Tipping *et al.*, 2003). De Vos *et al.* (2005) ont développé et validé une équation qui exprime le carbone organique totale en fonction de la teneur en argiles et de la perte de masse (450°C).

⁵³ Mg ech, Fe Total, Fe libre, pH eau, pH KCl, CEC, Ca ech, Na ech, K ech, Al ech, argiles, limons fin, limon grossier, sable fin, sable grossier, Al libre, MO, humidité de terrain, Si, Al, Ca, Mn, K, Mg, P, Ti.

log Ca + 7,59. Ils attribuent finalement le caractère prédictif médiocre du pH à l'effet de la suspension eau-sol lors de la mesure du pH. Une relation a également été déterminée, dans cette étude, entre Ca et pH ($\text{pH} = 1,16 \log \text{Ca} + 2,40$; $R^2 = 0,85$; $p < 0,0001$). La teneur en Ca peut également représenter la compétition pour l'adsorption entre Ca^{2+} et H^+ mais aussi une proportion de carbonates de Ca, présentant une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des ETM, conforté par les taux de saturation S/T particulièrement élevés pour certains échantillons de sol de Gallego et surtout Flémalle (Tableau 22).

*Tableau 34 : Modélisation des concentrations totales en ETM en fonction des caractéristiques des échantillons de sol. Les données sont exprimées en logarithme. La teneur en Fe libre est exprimée en % et la teneur en Ca en mg.kg^{-1} . Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, positif si $> 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, positif si $> 0,05$). *Modèle où la variable Ca a été remplacée par pH.*

Modèles	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
AsT = 4,60 + 0,54 Fe libre	0,41	0,02	0,03	0,01
CdT = 4,23 + 0,89 Fe libre	0,49	0,01	0,21	0,15
PbT = 7,77 + 1,46 Fe libre - 0,46 Ca	0,91	< 0,0001	0,14	0,97
*PbT = 8,17 + 1,45 Fe libre - 0,33 pH	0,87	< 0,0001	0,03	0,02
ZnT = 8,06 + 1,24 Fe libre - 0,41 Ca	0,82	0,0001	0,27	0,72
*ZnT = 8,33 + 1,23 Fe libre - 0,28 pH	0,78	< 0,0001	0,16	0,11
HgT = 5,69 + 1,76 Fe libre - 0,50 Ca	0,81	< 0,0001	0,10	0,20
*HgT = 6,15 + 1,75 Fe libre - 0,36 pH	0,79	< 0,0001	0,01	0,68

Au final, 2 variables suffisent donc à exprimer, de manière fiable, les concentrations totales en ETM dans les sols. Le Tableau 34 décrit les modèles obtenus avec les variables, Fe libre, pH et Ca. Les meilleurs modèles ont été obtenus pour Pb, Zn et Hg. La variable Ca est une meilleure variable prédictive que pH (Scröder *et al.*, 2005). En effet, en plus d'améliorer le coefficient de détermination, pour Pb et Hg le test d'indépendance des résidus n'est pas concluant avec la variable pH alors qu'il le devient avec Ca comme variable.

Effets des facteurs environnementaux sur pH et Eh (solution)

Quel a été l'effet des facteurs environnementaux sur le pH et Eh des solutions de sol, paramètres majeurs contrôlant la mobilité des ETM dans les sols ? Les phases gazeuses (notamment O_2 et CO_2) jouent un rôle primordial en contrôlant certains aspects de la chimie de la solution. Le gaz carbonique (CO_2) contrôle le pH par l'intermédiaire de la quantité de carbonates dissous et l'oxygène joue un rôle majeur sur l'établissement des conditions rédox, par le biais de l'équation de dissociation de l'eau (Blanc *et al.*, 2004). La préparation même du dispositif expérimental (mise en solution de l'échantillon de sol) peut induire un effet sur pH et Eh sans avoir fait varier les facteurs environnementaux. Ainsi, d'après Ponnampertuma (1972), d'une manière générale, l'effet de la mise en solution d'un échantillon de sol engendre une augmentation du pH pour un sol acide et la baisse de pH pour un sol sodique ou

calcaire. Ainsi, le pH du sol acide et du sol basique aura tendance à converger vers la neutralité. De plus, la simple mise en solution d'un échantillon de surface bien oxydé peut a priori atténuer ce caractère oxydé même en conditions aérobies. Les Figure 91 à 98 présentent l'effet des facteurs environnementaux sur les valeurs de pH et Eh des solutions de sol pour les 11 échantillons de sol.

• Effet des facteurs environnementaux sur le pH

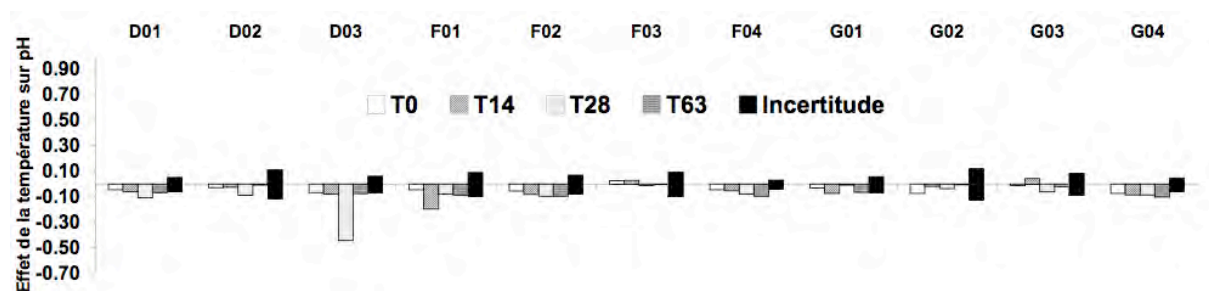


Figure 91 : Effets de la « Température » sur le pH.

L'effet de la température sur le pH est soit à peine significatif soit négligeable (Figure 91). Cet effet sera considéré comme globalement négligeable.

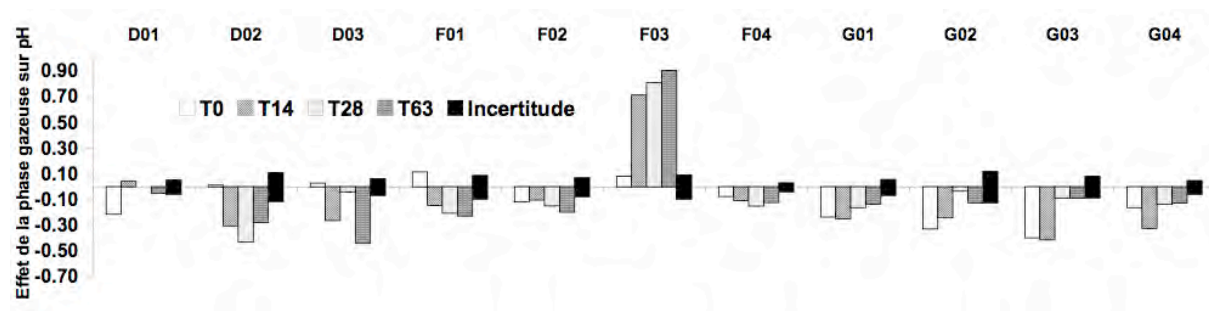


Figure 92 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur pH.

L'effet de la composition de la phase gazeuse a eu un effet significatif important sur le pH (Figure 92). Globalement, une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée) a induit une baisse de pH ou autrement, une augmentation de la teneur en oxygène a induit une hausse de pH. Une exception a été observée pour F03 où la diminution de la concentration en oxygène a induit une hausse importante du pH ou la hausse de la teneur en oxygène a induit une baisse de pH.

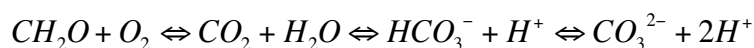
D'après les valeurs de Eh mesurées (entre 0 et 600 mV) et le Tableau 35, le milieu n'atteint jamais un domaine d'anaérobiose stricte et les étapes successives de réduction sont limitées à la réduction du Fe(III). Même après 60 jours d'incubation sous une phase gazeuse azotée, le potentiel redox n'est jamais négatif et l'établissement de conditions réellement réductrices n'a pas été établi. Ann *et al.* (2000) ont mesuré le potentiel redox en alternant phase aérobie et phase azotée et montrent qu'une chute de Eh de 200 mV (en conditions aérobies Eh se maintient au-dessus de 400 mV sur une durée d'incubation de 25 jours) est observée après 6 à 7 semaines mais que des conditions hautement

réduites (- 100 mV) nécessitent encore 6 semaines supplémentaires. Il ne semble donc pas surprenant que des conditions réduites (< 0) n'aient pas été obtenues après 8 semaines d'incubation.

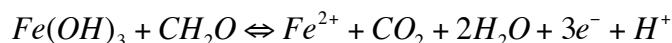
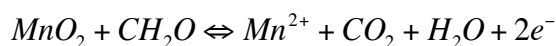
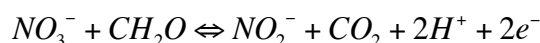
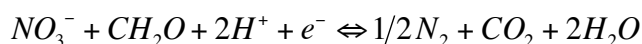
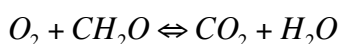
Tableau 35 : Processus biochimiques en fonction de Eh (adapté de Leyval et Toutain, 1994).

	Processus	Eh (mV)	Métabolisme bactérien
Phase I	Disparition de O ₂	600 à 300	Aérobiose
	Disparition de NO ₃ ⁻	500 à 300	
Phase II	Réduction Mn(IV) (oxyhydroxydes de Mn)	400 à 200	Anaérobiose facultative
	Réduction Fe(III) (oxyhydroxydes de Fe)	300 à 100	
Phase III	Réduction SO ₄ ²⁻	0 à -150	Anaérobiose stricte
	Formation H ₂ et CH ₄	-150 à -220	

L'impact des conditions d'oxydo-réduction, induites par la composition de la phase gazeuse, sur le pH est complexe. La composition de la phase gazeuse peut modifier la capacité du système à se réduire ou à s'oxyder. La mise en solution de l'échantillon de sol limite forcément l'oxydation du système. Pour un milieu oxydé soumis à des conditions réductrices, l'oxygène est d'abord consommé par l'activité microbienne du sol et la MO est oxydée. L'oxydation de la MO produit des protons et du CO₂ qui vont abaisser le pH (Équation 25). S'en suit la consommation (réduction) successive des nitrates, puis des oxydes de Mn(IV) et Fe(III) (Tableau 35 et Équation 26). Une réduction des nitrates peut consommer (dénitrification) ou produire (réduction dissimilatrice de réduction des nitrates) des protons tandis que la réduction des oxydes de Mn n'a pas d'impact direct sur le pH. Enfin, la réduction des oxydes de Fe que l'on peut estimer comme composé majoritaire dans les échantillons de sol induit une production de protons et donc une baisse de pH. De plus, l'absence d'oxygène va favoriser les processus de fermentation produisant des acides organiques qui vont faire chuter le pH.



Équation 25 : Oxydation de la MO par l'oxygène.



Équation 26 : Réactions simplifiées d'oxydo-réduction successives en milieu naturel (MO modèle : CH₂O).

Les conséquences de ces processus d'oxydo-réduction vont donc induire soit une baisse soit une hausse du pH mais nous nous référerons au fait que dans le milieu naturel, une condition réductrice augmente généralement le pH (Ponnamperuma, 1972 ; Alloway, 1995). C'est d'ailleurs le cas pour F03 et l'effet sur le pH est important. F03 est l'échantillon le plus basique et les analyses physico-chimiques (Tableau 22) ont permis de déterminer que cet échantillon de sol présente les plus

importantes proportions d'oxydes de Fe (et de Mn) susceptibles d'être réduites. Il est également possible qu'une proportion de MO facilement dégradable pour cet échantillon de sol a induit une acidification du milieu par la production bactérienne de CO₂ en conditions aérobies. En revanche, pour les autres échantillons de sol, une réduction du milieu a induit une baisse de pH ou une condition oxydante a induit une augmentation de pH. Comment donc expliquer que pour une condition aérobie (oxydante) le pH a tendance à augmenter ? Il ne s'agit pas ici du milieu naturel et la démarche expérimentale induit très probablement un biais. En condition aérobie, le mélange eau-sol est en équilibre avec l'atmosphère tandis qu'en condition azotée, le mélange est isolé de l'atmosphère et interdit tout équilibre gazeux entre le flacon à incuber et l'atmosphère. Il est donc probable, qu'en condition aérobie, le CO₂ produit par l'activité microbienne, puisse se volatiliser en équilibre avec l'atmosphère tandis que pour une condition sous azote (le flacon est fermé hermétiquement), le CO₂ et les acides organiques produits par fermentation ont pu s'accumuler en plus grande partie favorisant la baisse de pH.



Figure 93 : Effets de l'« Activité microbienne » sur pH.

La présence de bactéries stimulées par acétate a induit l'augmentation de pH et/ou l'absence de bactéries (condition abiotique / autoclavage) a induit une baisse de pH (Figure 93). Cet effet est significatif pour D02 et D03, reste faible pour les échantillons de Gallego et peut être négligé pour les échantillons de Flémalle.

La procédure d'autoclavage altère la structure de l'échantillon de sol (Trevors, 1996). Wolf *et al.* (1989) ne reportent aucun changement de pH suite à l'autoclavage d'échantillons de sol. En revanche, Shaw *et al.* (1999) montrent que la procédure d'autoclavage cause une baisse significative du pH (le pH passe de 7,2 à 6,6). Ils mesurent également une augmentation significative de la concentration en acides organiques issus probablement des matières humiques et de la biomasse tuée (Salonius *et al.*, 1967 ; Dao *et al.*, 1982). Ils attribuent la baisse de pH à l'augmentation de la solubilité de ces acides organiques. Il est donc probable que la procédure d'autoclavage induit donc indirectement une baisse de pH et contribue ainsi à l'effet du facteur « Activité Microbienne » sur le pH.

D02 et D03 sont les échantillons de sol les plus acides (5,9) et possédant la plus faible capacité tampon (Tableau 22). Ces échantillons ont donc été probablement plus influencés que les autres par la baisse

de pH suite à la procédure d'autoclave. Une deuxième hypothèse serait que pour D02 et D03, la hausse de pH serait incrémentée par la réduction du milieu des oxydes de Fe et Mn (cf. Figure 88 et Figure 90). Cette hypothèse ne semble pas vérifiée par l'effet de la phase gazeuse sur le pH (Figure 92) mais est appuyée par l'interaction importante entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité Microbienne » pour D02 et D03 (Figure 94), qui indique que la hausse de pH est d'autant plus importante que les conditions sont biotiques (avec ajout d'acétate) et azotées. De plus, la condition optimale pour une activité microbienne de réduction d'oxyhydroxydes métalliques est de 7 (Ann *et al.*, 2000) et les bactéries auront tendance à agir sur le système afin de se rapprocher de ces conditions optimales.



Figure 94 : Effet de l'interaction entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité Microbienne » sur le pH.

L'interaction entre « Température » et « Activité Microbienne » ainsi que l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » ne sont pas présentés car n'apportent pas d'information supplémentaire.

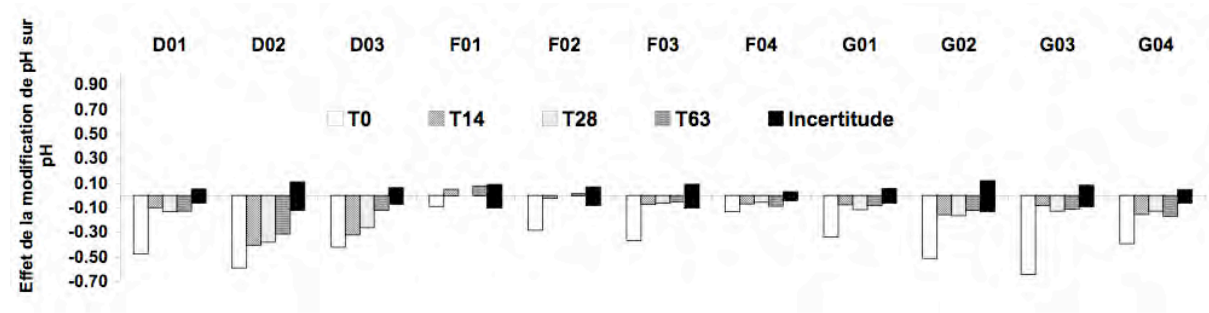


Figure 95 : Effets de la « Modification de pH » sur pH.

Une addition d'acide a induit une baisse significative de pH et l'addition de base a induit une hausse significative de pH, en particulier à T0 (Figure 95). Pour l'ensemble des échantillons de sol, l'effet est particulièrement diminué à partir de 14 jours d'incubation, car l'échantillon de sol a eu le temps de tamponner l'addition d'acide ou de base. L'effet a été mineur sur les échantillons du site de Flémalle (F01, F02, F03 et F04), plus conséquent sur les échantillons du sous-bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04) ainsi que D01, et majeur sur D02 et D03. Ces deux derniers échantillons sont caractérisés par des

CEC ainsi que des teneurs en Fe et Ca très faibles et indiquent donc une faible capacité à résister à une modification de pH.

En conclusion, la variation des facteurs environnementaux a eu un effet sur le pH qui n'excède pas, en moyenne, ± 1 unité pH. Les échantillons de Flémalle ont été les moins affectés. La « Composition de la phase gazeuse » a induit probablement un effet inhérent au protocole expérimentale : une condition aérobie (en équilibre avec l'atmosphère) permettant la volatilisation de CO_2 et une condition anaérobie (non équilibre) permettant l'accumulation de CO_2 et l'acidification conséquente du système. L'effet du facteur « Activité microbienne » indique une légère acidification attribuée à l'« effet autoclave » et une augmentation significative du pH, pour D02 et D03 probablement induit par l'activité microbienne adaptant les conditions physico-chimiques d'un environnement acide vers la neutralité et réduisant les oxyhydroxydes de Fe et Mn. L'effet de la « Modification de pH » sur le pH est évident (addition d'acide fait chuter le pH, une addition de base le fait augmenter) et particulièrement marqué à T0 (« effet autoclave »). En effet, quelques jours sont nécessaires pour équilibrer le système (effet tampon).

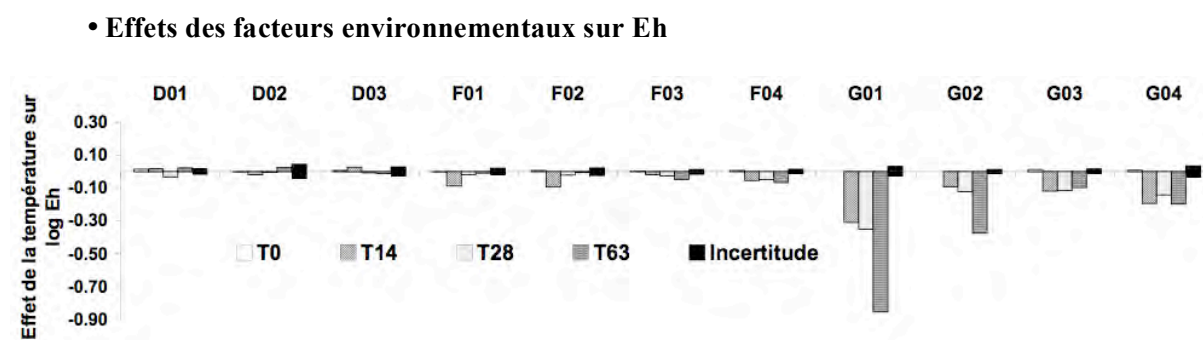


Figure 96 : Effets de la « Température » sur Eh.

Une augmentation de la température a eu pour effet de diminuer le potentiel d'oxydo-réduction de manière significative pour les échantillons du sous-bassin Gallego (Figure 96). Le potentiel d'oxydo-réduction est avant tout une mesure de la capacité de l'environnement du sol à fournir ou à accepter des électrons. Singh *et al.* (2001) ont mesuré le Eh d'échantillons de sol (en système fermé) soumis à des températures comprises entre 10 et 50°C et montrent que le potentiel d'oxydo-réduction diminue proportionnellement avec l'augmentation de la température. La température influe directement sur la solubilité des gaz (loi de Henry) et son augmentation permet la volatilisation d'une plus grande proportion d'oxygène ce qui induit la baisse du potentiel d'oxydo-réduction.

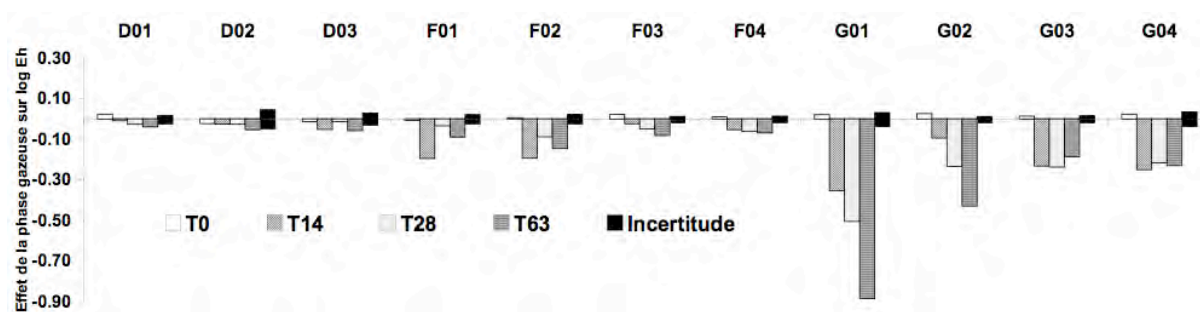


Figure 97 : Effets de la « Composition de la phase gazeuse » sur Eh.

Une diminution de la teneur en oxygène (phase gazeuse azotée) a induit une diminution significative de Eh en particulier pour les échantillons de Gallego (G01, G02, G03 et G04 ; Figure 97). L'absence d'oxygène induit des conditions réductrices du milieu diminuant la valeur du potentiel d'oxydo-réduction. De plus, l'interaction entre la « Température » et la « Composition de la phase gazeuse » est également importante pour les échantillons de Gallego (Figure 98). La baisse de Eh est d'autant plus importante que la température augmente et que la teneur en oxygène diminue.

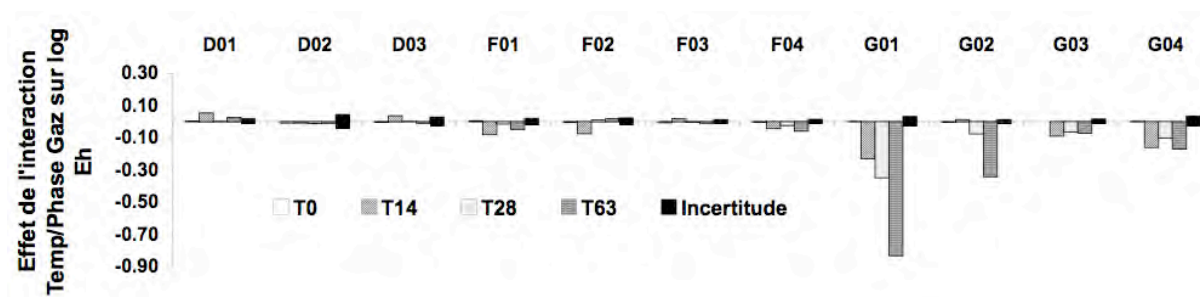


Figure 98 : Effet de l'interaction entre « Température » et « Composition de la phase gazeuse » sur Eh.

Les effets des facteurs « Activité Microbienne » et « Modification de pH » ont été jugés négligeables et ne sont donc pas présentés. Les interactions entre « Composition de la phase gazeuse » et « Activité microbienne » ainsi qu'entre « Température » et « Activité microbienne » ne sont pas présentés car n'apportant pas d'informations supplémentaires.

Globalement, les effets des facteurs environnementaux sur Eh ont été faibles voire négligeables exceptés pour les échantillons de sol du site de Gallego. La capacité de ces échantillons à résister à la réduction est plus faible. Ceci provient probablement du fait que ces échantillons de sol possèdent, de par leur origine fluviatile (plaine alluviale du Gallego), des matériaux (MO et minéraux) réduits résiduels induisant une faible résistance à la réduction. Ainsi, globalement, les valeurs de pH et Eh (excepté pour Gallego) en solution semblent plus influencées par l'effet du sol plutôt que par l'effet des facteurs environnementaux.

2.4.2. Estimation de la spéciation des ETM dans un système simplifié

La spéciation des ETM est directement liée à la composition de la solution de sol, mélange complexe de molécules organiques et inorganiques. Les Figure 99 à 103 représentent les valeurs de pH et Eh, mesurées pour l'ensemble des expériences d'incubations des 11 échantillons de sol, par rapport aux diagrammes Eh - pH simplifiés (système ETM - O - H) de Zn, As, Cd, Pb et Hg. Ces diagrammes permettent, dans un tel système, d'avoir une idée de l'espèce prédominante des ETM en solution.

Les valeurs de pH et Eh mesurées couvrent un large domaine de pH compris entre 4 et 10 et un domaine de Eh limité entre 0 et 600 mV. En lien avec les caractéristiques des échantillons de sol (Tableau 22), les valeurs les plus acides (entre 4 et 6) correspondent aux échantillons D02 et D03 du site de De Plateaux-Hageven. Les valeurs les plus basiques (entre 8 et 10) ont été mesurées pour l'échantillon F03 du site de Flémalle. La majorité des solutions de sol se trouvent à un pH entre 6,5 et 8.

Spéciation de Zn dans un système simplifié

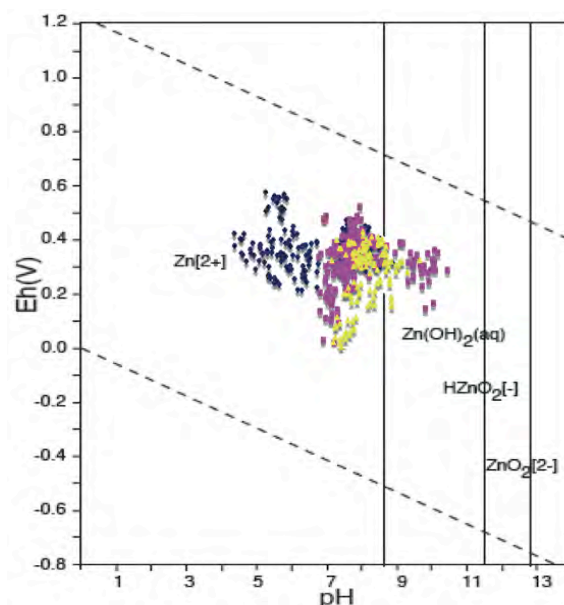


Figure 99 : Estimation de la spéciation de Zn dans le système Zn-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

D'après les diagrammes de prédominance Eh-pH d'un système simplifié Zn-O-H, Zn se trouve principalement sous la forme Zn^{2+} (Figure 99). Pour un pH compris entre 6 et 8,5, Zn se trouve sous la forme Zn^{2+} . Luo *et al.* (2006) montrent que pour des sols agricoles contaminés, le Zn dissous serait majoritairement présent sous forme de complexe organique pour un pH > 6. Pour les pH les plus basiques (> 8,5 pour F03), la forme $Zn(OH)_2$ devient la forme prédominante. L'absence de charge limite sa rétention par les constituants du sol et induit une plus grande mobilité de Zn.

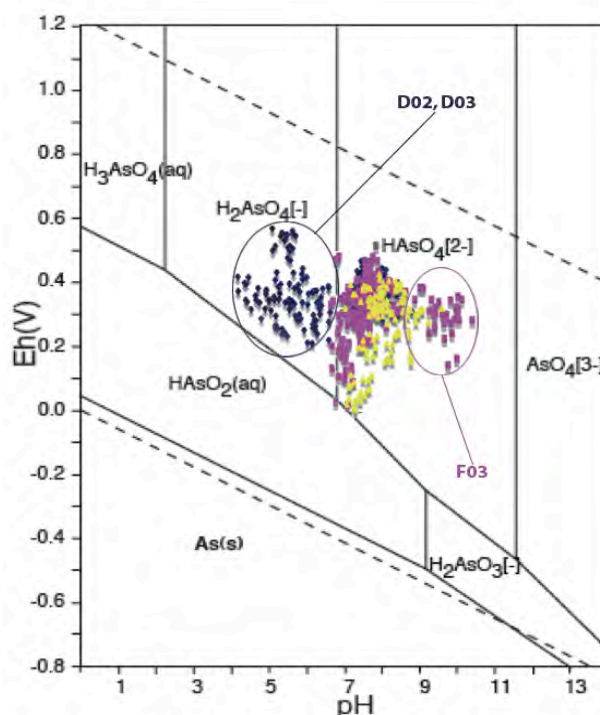
Spéciation de As dans un système simplifié

Figure 100 : Estimation de la spéciation de As dans le système As-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

As se trouve majoritairement sous sa forme oxydée (+V) (Figure 100). Dans le domaine acide (D02 et D03), la forme $H_2AsO_4^-$ prédomine tandis que pour la majorité des échantillons de sol, As dissous est sous la forme $HAsO_4^{2-}$. Il semble donc que As ne soit présent en solution que sous sa forme oxydée. Une mesure de la spéciation de As (non présentée, pH et Eh non mesurés) a été réalisée après plus de 140 jours d'incubation (D01, F03, F04 et D03) et montrent que la proportion de As(III) est majoritaire pour les expériences 4 et 8 (condition biotique et azotée) et pour D03 et F04 (92 % et 99 % de As(III) respectivement). L'activité microbienne stimulée par l'ajout d'acétate semble donc être responsable de la réduction de As(V) en As(III). De plus, d'après les diagrammes Eh-pH, les points mesurés pour D03 et F04 ne sont pas très éloignés du domaine de prédominance de As(III) et le maintien de conditions réductrices (phase gazeuse azotée) a très probablement encore fait chuter Eh dans une proportion suffisante. Pour F03, aucune réduction de As n'a été observée. D'après le diagramme Eh-pH, les points mesurés pour F03 sont les plus éloignés du domaine de prédominance de As(III) et de fortes variations de conditions seraient nécessaires à la réduction de F03. Pour D01, les conditions 3 et 7 (conditions abiotiques et azotée) ont induit une proportion en As(III) d'environ 30 %. Cependant, aucun effet de l'activité biologique sur la solubilisation des ETM n'a été observé pour D01 (quel que soit l'élément), échantillon de sol hautement contaminé en ETM. La spéciation de As va dépendre des conditions acido-basiques et oxydo-réductrices mais n'implique pas forcément d'intervention de l'activité microbienne (Smith *et al.*, 1998).

Estimation de Cd dans un système simplifié

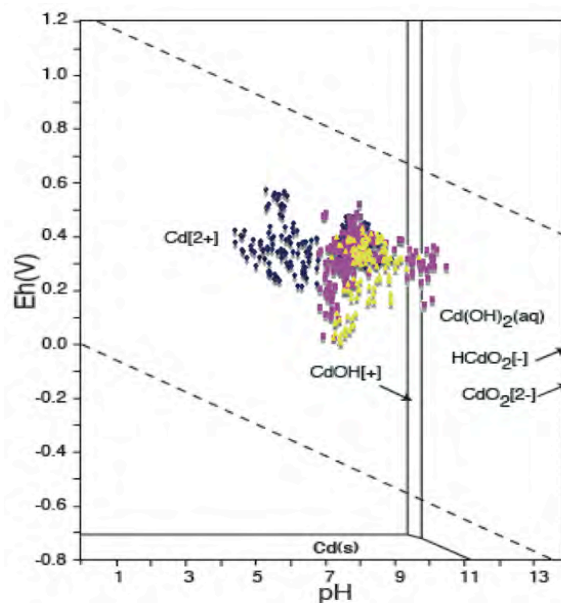


Figure 101 : Estimation de la spéciation de Cd dans le système Cd-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

De manière similaire à Zn, Cd se trouve principalement sous la forme Cd²⁺ (Figure 101). Pour F03, où le pH est plus basique (> 9), le Cd est hydroxylé en CdOH⁺ et Cd(OH)₂⁰. Il faut cependant rappeler que la solubilisation de Cd pour cet échantillon de sol a été inférieure à la limite de quantification.

Spéciation de Pb dans un système simplifié

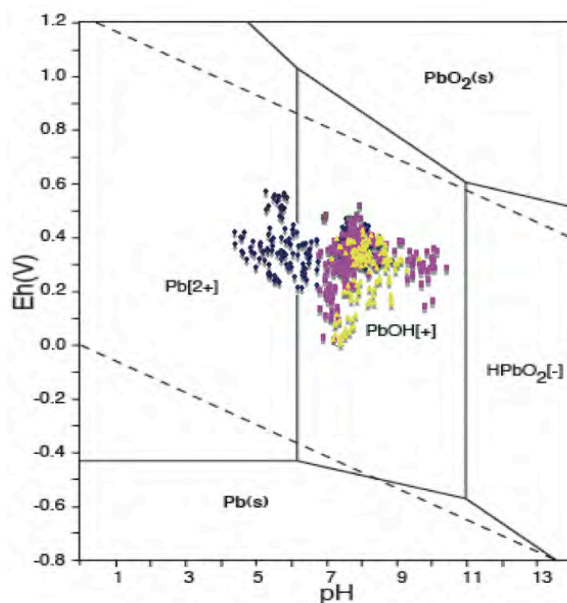


Figure 102 : Estimation de la spéciation de Pb dans le système Pb-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons De Plateaux-Hageven (bleu), Flémalle (rose) et Gallego (jaune).

Pb se trouve principalement sous la forme PbOH⁺ (Figure 102). Pour D02 et D03 où le pH est plus acide (< 6), la forme Pb²⁺ devient l'espèce prédominante. Sauvé *et al.* (1997) estiment que 30 à 50 % du Pb dissous est sous forme de complexe organique à pH < 6 et 99 % lorsque le pH est proche de la neutralité.

Spéciation de Hg dans un système simplifié

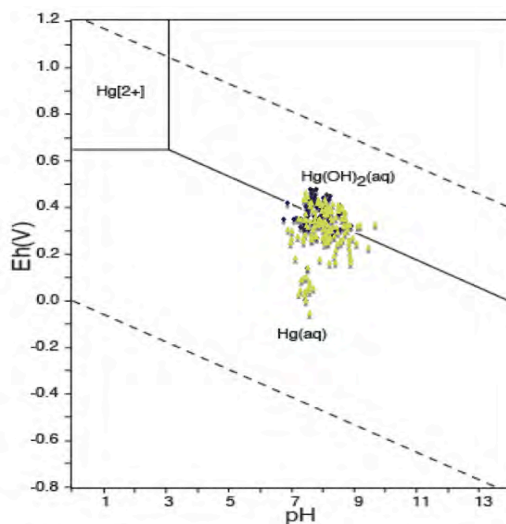


Figure 103 : Estimation de la spéciation de Hg dans le système Hg-O-H (10^{-10} mol.kg⁻¹ et conditions standards de température et pression, Takeno, 2005) d'après le pH et Eh mesurés pour les échantillons Gallego (jaune) et D01 (bleu).

La forme prédominante de Hg va dépendre du potentiel d'oxydo-réduction plutôt que du pH (Figure 103). La majorité des points se situe sur la frontière entre le domaine de prédominance de Hg(0) et celui de Hg(II) (sous la forme $\text{Hg}(\text{OH})_2^0$).

2.4.3. Processus biogéochimiques de solubilisation des ETM

Les ETM sont liés au sol à différents compartiments évoqués dans la partie 2.4.1 (oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn, MO ; Tableau 33). Cependant, les processus biogéochimiques de solubilisation des ETM et induits par la variation de facteurs environnementaux peuvent concerner d'autres compartiments du sol (argiles par exemple).

Zn

L'analyse de l'effet des facteurs environnementaux par l'interprétation de la matrice d'Hadamard indique que les effets sur la solubilisation de Zn ont été négligeables exceptés pour les échantillons de De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) où un très léger effet significatif a été observé (Tableau 24). Pour ces 3 échantillons de sol, des conditions abiotiques ainsi qu'un ajout d'acide ont été les facteurs influençant la solubilité de Zn. C'est également à partir des cinétiques de solubilisation (cf. 2.3.2) que des conditions abiotiques ainsi qu'un ajout d'acide ont été perçus comme étant influent pour D02 et D03. L'effet d'une condition abiotique sur le pH a permis d'observer que l'autoclavage induit une baisse de pH, du fait probablement de l'augmentation de la solubilisation d'acides organiques, tandis que l'activité microbienne peut induire une hausse de pH (en particulier pour D02 et D03) qui peut limiter la solubilisation de Zn. Selon Luo *et al.* (2006), à $\text{pH} > 6$, la majorité du Zn dissous est présent sous forme de complexes organiques dissous. On peut donc penser que la procédure d'autoclavage engendre une augmentation de la concentration de composés organiques susceptible d'augmenter la solubilité de Zn par un processus de complexation en solution.

De toute évidence, d'après les différents résultats obtenus dans cette étude, **la solubilisation du Zn semble être dépendante de la nature des sols plutôt que des conditions expérimentales**. En effet, même si une condition abiotique et un ajout d'acide ont pu faiblement influencer la solubilisation de Zn pour quelques échantillons de sol, ces deux facteurs influent sur la nature même de l'échantillon. L'autoclavage peut altérer la structure et la nature de l'échantillon de sol (stabilité des associations organo-minérales). De même, l'effet d'un ajout d'acide va être fonction de la capacité tampon, elle-même directement dépendante de la nature de l'échantillon de sol. La mobilité de Zn est fortement dépendante du pH comme le montre le graphique de la solubilité de Zn en fonction du pH des solutions de sol (Figure 104) ainsi que la corrélation négative entre la concentration dissoute et le pH (Tableau 36). Il est donc évident qu'un ajout d'acide ait été influent sur la solubilité de Zn.

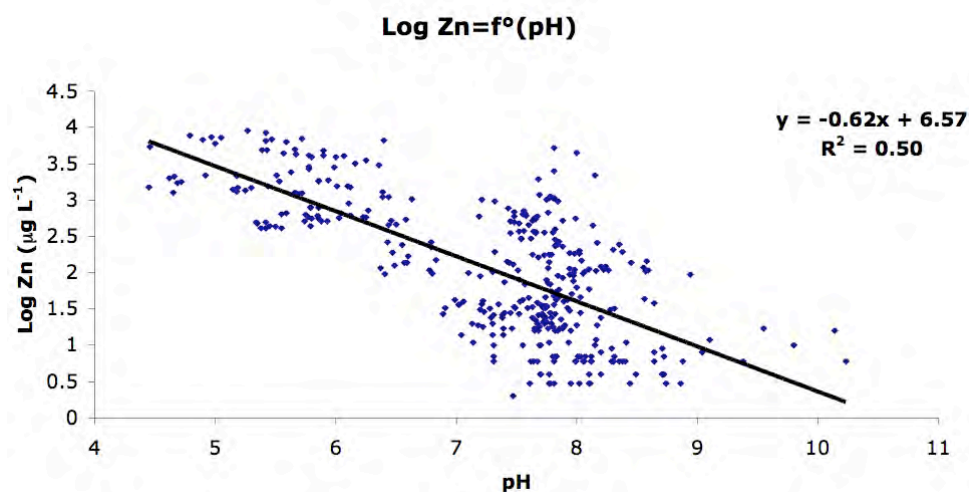


Figure 104 : Solubilité de Zn pour les 11 échantillons en fonction du pH des solutions de sol (382 observations). Les valeurs inférieures aux limites de quantification ont été retirées.

D'après Alloway (1990), les composés du sol participant à l'adsorption du Zn sont les argiles, les oxydes métalliques hydratés (Fe, Mn et Al) et la MO. Des corrélations positives et significatives ont été déterminées entre la concentration totale ZnT et la teneur en Fe et Al « libre », et en MO (Tableau 36). Il semble donc que globalement la rétention de Zn soit due aux oxyhydroxydes de Fe et Al ($r = 0,85$; $p < 0,001$ et $r = 0,82$; $p < 0,01$ respectivement), ainsi qu'à la MO ($r = 0,67$; $p < 0,05$). Dans les sols sableux acides, la MO semble être le principal responsable de la rétention du Zn, alors que les oxydes de Al, Mn et Fe sont de moindre importance (Kabata-Pendias et Pendias, 2001). Il est donc pertinent de penser que la rétention de Zn pour D02 et D03 est majoritairement due à la MO, d'autant plus que les analyses physico-chimiques de ces échantillons nous montrent les teneurs les plus faibles en oxyhydroxydes amorphes de Fe et Al consécutives aux processus d'acido-complexolyse ayant lieu dans l'environnement podzolisé du site de De-Plateaux Hageven. Pour les autres échantillons de sol, la rétention de Zn est vraisemblablement principalement gouvernée par les oxyhydroxydes amorphes de Fe et Al.

Tableau 36 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales ZnT ou dissoutes [Zn] et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation / solubilisation des ETM ainsi que les pH, Eh et concentrations dissoutes [Fe] des solutions de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.

	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
ZnT	0,85***	0,82**	0,59	-0,22	-0,06	0,67*	-0,40
	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
[Zn]	0,16	0,39	-0,24	-0,89***	-0,52	0,28	-0,69*
	pH	Eh	[Fe] Hageven	[Fe] Flémalle	[Fe] Gallego		
[Zn]	-0,70***	0,27***	0,40***	-0,06	0,037		

Le pH étant le paramètre clé de la mobilité de Zn, les processus biogéochimiques de mobilisation mis en jeu pourrait être la dissolution (phases porteuse ou précipités de Zn) ou la desorption (argiles,

oxydes de Fe et Al, MO) (Tableau 36). **Les corrélations entre les concentrations dissoutes [Zn] et les principaux constituants réactifs du sol vont indiquer, non pas les fractions du sol (compartiments) responsables de la rétention des ETM, mais quel compartiment a contrôlé la mobilité des ETM suite aux variations des conditions expérimentales.** Le Zn semble retenu dans les sols par la MO et les oxyhydroxydes amorphes de Fe et Al mais les résultats de corrélation indiquent que ces compartiments du sol ne semblent pas impliqués dans les processus biogéochimiques de solubilisation de Zn (pas de corrélation significative entre concentration dissoute [Zn] et MO, Fe et Al libre, Tableau 36). En revanche, une corrélation négative et significative a été déterminée entre la concentration dissoute de Zn et la teneur en argiles (de Matos *et al.*, 2001) ce qui signifie que Zn est d'autant plus retenu à l'échantillon de sol que la teneur en argile est importante. **Le Zn pourrait néanmoins être désorbé des compartiments MO et oxyhydroxydes métalliques puis fixé à nouveau sur les argiles ce qui expliquerait que les corrélations avec Fe et Al libre ainsi que MO ne sont pas significatives.** La corrélation entre les concentrations dissoutes de Zn et la CEC n'est pas significative. La CEC représente pourtant la capacité d'échange liée aux processus d'échange d'ions. Les argiles et la MO étant les principaux contributeurs de la CEC (Römken et Salomons, 1999 ; François *et al.*, 2004), si les argiles gouvernent la solubilisation de Zn et la MO gouvernent sa rétention, il est compréhensible que la corrélation ne soit pas significative et qu'il faille séparer chaque contributeurs (MO et argiles) plutôt que de ne considérer que la CEC.

Enfin, il semble que pour les échantillons du site de De Plateaux-Hageven, Zn a été solubilisé avec le Fe ($r = 0,40$; $p < 0,001$) et les processus de solubilisation sont gouvernés par les oxyhydroxydes métalliques contrairement aux sites de Flémalle et Gallego. En revanche, au vu des proportions d'argiles (important pour Gallego, Tableau 22) et des taux de saturation (très élevés pour Flémalle, Tableau 22) des échantillons de sol, l'échange d'ions pourrait être le principal processus de solubilisation pour Gallego et la dissolution des carbonates pour Flémalle.

As

L'adsorption et la co-précipitation sont les mécanismes les plus cités en ce qui concerne l'atténuation de As dans les sols (Sracek *et al.*, 2004). Les oxydes de Mn, de Fe et Al sont considérés comme étant les principaux composés solides contrôlant l'adsorption de As dans les sols (Dictor *et al.*, 2003 ; Stollenwerk, 2003 ; Sracek *et al.*, 2004 ; Jia et Demopoulos, 2005). De plus, As co-précipite principalement avec les oxyhydroxydes de Fe dans les horizons de surface (Cances *et al.*, 2005). Effectivement, seule une corrélation positive et significative a été déterminée entre les concentrations totales de As et le Fe « libre » ($r = 0,62$; $p < 0,05$; Tableau 37). Il est donc pertinent de penser que la rétention de As est principalement gouvernée par les oxyhydroxydes de Fe amorphes (Ghosh *et al.*, 2002 ; Huang *et al.*, 2006).

Tableau 37 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales AsT ou dissoutes [As] et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation / solubilisation des ETM ainsi que les pH, Eh et concentrations dissoutes [Fe] des solutions de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.

	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argiles
AsT	0,62*	0,38	0,48	0,21	0,13	0,50	- 0,22
	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argiles
[As]	- 0,31	- 0,15	- 0,46	- 0,53	- 0,46	- 0,18	- 0,36
	pH	Eh	[Fe] Hageven	[Fe] Flémalle	[Fe] Gallego		
[As]	- 0,08	- 0,37***	0,69***	0,48***	0,15		

Ces oxyhydroxydes de Fe amorphes semblent également impliqués dans les processus de solubilisation de As. En effet, la solubilité de As croît avec la solubilisation de Fe de manière très significative pour les sites de De Plateaux-Hageven et Flémalle ($r = 0,69$ et $0,48$ respectivement ; $p < 0,001$; Tableau 37). Une corrélation significative et négative a été déterminée entre la solubilité de As et Eh ($r = 0,37$; $p < 0,001$). Une baisse du potentiel redox augmente la solubilité de As ainsi que celle de Fe ($r = 0,30$; $p < 0,001$).

Les résultats montrent que l'influence des facteurs environnementaux sur la solubilisation de As a été importante. Elle a été dominante sur l'effet du sol (2.3.5). Ainsi, elle a permis une modélisation de la solubilité et du Kd de As en fonction des facteurs environnementaux pour 11 échantillons de sol de nature contrastée (Tableau 28 et Tableau 32). Globalement, l'augmentation de la température et une diminution de la teneur en oxygène (ainsi que l'interaction de ces 2 facteurs) ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de As (Tableau 24). Une forte interaction entre la présence de bactéries (condition biotique et ajout d'acétate) et l'augmentation de la température a également été observée lors de l'interprétation de la matrice d'Hadamard (Figure 49), des cinétiques de solubilisation (cf. 2.3.2) et lors de la modélisation de la solubilité et du coefficient de distribution de As en fonction de l'effet des facteurs environnementaux (Tableau 28 et Tableau 32). Les conditions réductrices, causées par une faible disponibilité en oxygène (conditions anoxiques) peuvent conduire à des processus bactériens de dissolution réductive des oxyhydroxydes de Fe, phase porteuse de As, et ainsi relarguer en solution l'As précédemment adsorbé (Wang et Mulligan, 2006). Cependant, Islam *et al.* (2004) ne constatent qu'un faible changement sur la solubilisation de As entre des conditions aérobies et anaérobies. C'est le cas pour certains échantillons de sol (D02, D03, G03 et G04 ; cf. 2.3.2) où la solubilisation de As a été observée en condition aérobie et azotée mais les cinétiques ont été différentes. Des populations bactériennes aérobies ou anaérobies facultatives pourraient être impliquées dans ces processus. Des conditions réellement anoxiques ne sont pas toujours forcément nécessaires au relargage de As (van Geen *et al.*, 2004). L'interaction entre l'augmentation de la température et la présence de bactéries stimulées par acétate indique la stimulation supplémentaire de l'activité microbienne par la température. Les processus de dissolution réductive des oxyhydroxydes

de Fe en conditions anoxiques sont stimulés par l'augmentation de la température. L'addition d'acétate en tant que potentiel donneur d'électron pour la réduction métallique a également probablement induit une stimulation de la réduction microbienne des oxyhydroxydes de Fe (Islam *et al.*, 2004 ; van Geen *et al.*, 2004). Van Geen *et al.* (2004) suggèrent que des incubations à court terme (2 mois) en présence d'acétate (1 g.L^{-1}), conduisent à la réduction des phases faiblement cristallisées et non la réduction de goethite ou d'hématite (Roden et Urrutia, 2002 ; Zachara *et al.*, 2002). Une solubilisation de As a été observée pour les échantillons de sol de Gallego mais il n'y a pas de corrélation significative entre Fe et As dissous. Le processus impliqué ici pourrait être l'échange d'ions sur les argiles (Stollenwerk, 2003 ; Hossain, 2006).

Cd

D'après le bilan de l'effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation de Cd, une condition abiotique et un ajout d'acide ont été les facteurs les plus influents (Figure 58 et Figure 59). C'est également à partir des cinétiques de solubilisation (cf. 2.3.2) que des conditions abiotiques ainsi qu'un ajout d'acide ont été perçus comme étant particulièrement influents sur la solubilisation de Cd. L'« effet autoclave » a induit des concentrations dissoutes de Cd plus importante à T0 (Figure 58). Au même titre que pour Zn, la procédure d'autoclavage altère la structure de l'échantillon de sol (Trevors, 1996) et libère probablement des acides organiques induisant une baisse sensible de pH mais également l'augmentation de la libération d'acides organiques. Le Cd peut se lier avec la MO acido-soluble (acides fulviques) (Gonzalez, 2001). On peut donc penser que la procédure d'autoclavage engendre une augmentation de la concentration de composés organiques susceptible d'augmenter la solubilité de Cd par un processus de complexation en solution.

Le pH est un facteur majeur régissant la mobilité de Cd (Sauvé *et al.*, 2000) et une baisse de pH entraîne la solubilisation de Cd. Les corrélations négatives et significatives entre la concentration dissoute de Cd et le pH des solutions de sol ($r = -0,28$; $p < 0,001$; Tableau 38) ont été déterminées. Un ajout d'acide induit logiquement l'augmentation de la solubilité de Cd, en particulier à T0 (superposition avec l'« effet autoclave »). Ces effets diminuent au fil du temps du fait de la capacité tampon des échantillons de sol. La modélisation de la solubilité de Cd en fonction des facteurs environnementaux donne d'ailleurs un résultat en fonction du facteur « Modification de pH » uniquement à T0 (Tableau 29).

Prokop *et al.* (2003) montrent que Cd se lie fortement avec la MO et faiblement avec les argiles. De pH 3,5 à 7, le substrat pédologique pour lequel Cd aurait le plus d'affinité serait les acides humiques. Ce pourrait être le cas de D02 et D03, où le pH du sol est de 5,9. Une corrélation positive et significative a été déterminée entre les concentrations totales en Cd et la MO ($r = 0,68$; Tableau 38). A $\text{pH} > 7$, Cd s'adsorberait préférentiellement sur des hydroxydes de Fe mal cristallisés (Prokop *et al.*,

2003). Une corrélation positive et significative a été déterminée entre les concentrations totales de Cd et la teneur en Fe « libre » ($r = 0,74$; Tableau 38). Le Cd serait donc lié préférentiellement aux oxyhydroxydes amorphes de Fe excepté pour D02 et D03 où Cd serait majoritairement fixé à la MO.

*Tableau 38 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales CdT ou dissoutes [Cd] et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation / solubilisation des ETM ainsi que les pH, Eh et concentrations dissoutes [Fe] des solutions de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.*

	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
CdT	0,74**	0,60	0,44	- 0,18	0,03	0,68*	- 0,46
	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
[Cd]	0,61*	0,68*	0,24	- 0,53	- 0,34	0,52	- 0,62*
	pH	Eh	[Fe] Hageven	[Fe] Flémalle	[Fe] Gallego		
[Cd]	- 0,28***	0,17***	- 0,37***	[Cd] < LQ	[Cd] < LQ		

D'après le Tableau 38, les processus biogéochimiques de mobilisation mis en jeu semblent être l'adsorption (argile ; $r = - 0,62$), la désorption (Fe libre ; $r = 0,61$; et de Al libre ; $r = 0,68$; $p < 0,05$). L'absence de corrélation significative entre la concentration dissoute [Cd] et la MO montre que le Cd fixé à la MO ne semble pas solubilisé. Le principal mécanisme influençant la mobilité de Cd serait la complexation de surface (Bolton et Evans, 1996) ce qui explique l'implication des compartiments Fe et Al « libre » et les corrélations positives et significatives correspondantes. Ainsi, plus la proportion d'oxydes de Fe et Al amorphes dans les échantillons de sol est importante et plus la solubilisation de Cd est importante. Ces compartiments réactifs du sol vont relarguer les ETM préalablement adsorbés soit grâce à une baisse de la charge de surface induite par une baisse de pH, soit par la réduction dissolutive de ces composés en conditions réductrices. Une baisse de pH a une influence positive sur la solubilisation de Cd et une corrélation négative entre la solubilité de Cd et la concentration en Fe dissous ($r = - 0,37$; $p < 0,0001$) laisse penser à des processus de désorption de Cd préalablement fixé par les oxydes de Fe et Al amorphes plutôt qu'à une dissolution de ces composés. Le caractère négatif de la relation entre la solubilité de Cd et la concentration en Fe dissous pourrait provenir d'une compétition pour l'adsorption entre le Fe et Cd ou de la formation de colloïdes ferriques limitant la solubilité de Cd. La corrélation significative avec la teneur en argiles, au même titre que Zn indique l'implication de processus d'échange d'ions lors du relargage de Cd en solution. Le caractère négatif de cette corrélation semble montrer que le Cd solubilisé peut être fixé à nouveau par les argiles, au même titre que Zn.

Pb

Le Pb est généralement considéré comme fortement retenu dans les sols (Blanc *et al.*, 2004). La forte rétention de Pb vient de sa propension à se fixer à la MO (Johnson et Petras, 1998 ; de Matos *et al.*, 2001 ; Watmough *et al.*, 2005) ainsi qu'aux oxydes de Fe et de Mn (Morin *et al.*, 2001). Des corrélations positives et significatives ont été déterminées entre les concentrations totales de Pb et les teneurs en Fe et Al « libre », en Mn ainsi que la MO (Tableau 39). Compte tenu des coefficients de corrélation, il semble donc que le Pb soit majoritairement retenu au sol par les oxyhydroxydes amorphes de Fe et Al ($r = 0,89$ et $0,85$ respectivement) et que Mn et MO ($r = 0,64$ et $0,65$ respectivement) contribuent dans une plus faible proportion.

*Tableau 39 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales PbT ou dissoutes [Pb] et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation / solubilisation des ETM ainsi que les pH, Eh et concentrations dissoutes [Fe] des solutions de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.*

	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
PbT	0,89***	0,85***	0,64*	- 0,23	- 0,11	0,65*	- 0,09
	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argile
[Pb]	0,36	0,57	- 0,01	- 0,78**	- 0,56	0,31	- 0,78**
	pH	Eh	[Fe] Hageven	[Fe] Flémalle	[Fe] Gallego		
[Pb]	- 0,37***	0,10*	0,47***	[Pb] < LQ	[Pb] < LQ		

En revanche, l'absence de corrélation entre les concentrations dissoutes de Pb et les teneurs en Fe et Al libre et Mn laisse penser que ces compartiments ne jouent pas un rôle prépondérant dans les processus de relarguage de Pb en solution. Mais la solubilisation de Pb n'a pu être mesurée que pour les échantillons de De Plateaux-Hageven et la corrélation positive et significative entre la solubilité de Pb et la concentration dissoute de Fe ($r = 0,47$; $p < 0,001$) semble indiquer un processus de solubilisation de Fe et le relarguage de Pb associé. Une corrélation négative et significative a été déterminée entre le pH du sol (et le pH en solution) et la concentration dissoute de Pb mais aussi entre la teneur en argile et la concentration dissoute de Pb (Tableau 39). Ce constat indique l'implication de processus d'échange d'ions au niveau des argiles. La solubilisation de Pb n'a été observée que pour les échantillons sableux dont les teneurs en argiles sont les plus faibles (Tableau 22).

L'effet des facteurs environnementaux sur la solubilisation de Pb a été important mais seulement observé pour 3 échantillons de sol (D01, D02 et D03). L'augmentation de la température a été le facteur le plus influent. Une forte interaction entre la présence de bactéries (condition biotique et ajout d'acétate) et l'augmentation de la température a également été observée lors de l'interprétation de la matrice d'Hadamard (Figure 69), des cinétiques de solubilisation (cf. 2.3.2) et lors de la modélisation de la solubilité de Pb en fonction de l'effet des facteurs environnementaux (Tableau 30). L'augmentation de la température peut influencer à la fois sur les processus physico-chimiques

(desorption, dissolution de phase solide) et sur les processus biologiques (stimulation de l'activité microbienne, augmentation de la biomasse). L'interaction entre la présence de bactéries et l'augmentation de la température indique la stimulation des processus microbiens de solubilisation de Pb. Les bactéries sont capables de solubiliser le Pb, soit par l'excrétion d'acides organiques et de protons, soit par minéralisation de la MO.

Hg

D'après les résultats de l'interprétation de la matrice d'Hadamard (Tableau 24), une augmentation de la température, une baisse de la teneur en oxygène (ainsi que l'interaction entre ces 2 premiers facteurs), la hausse de pH et l'absence de bactéries (irradiation γ) ont été les facteurs les plus influents sur la solubilisation de Hg. L'étude des cinétiques (cf. 2.3.2) a permis de déterminer que le caractère abiotique a été la condition induisant une plus grande solubilité de Hg. Une activité microbienne semble cependant se développer à partir de 30 jours (excepté pour D01). La modélisation des concentrations dissoutes en fonction des facteurs environnementaux indique également qu'une condition abiotique est le principal facteur (Tableau 31). L'effet est maximal à T28 mais à T63, il semble que la solubilisation de Hg soit préférentiellement associée à la nature du sol (Figure 79). L'effet de la condition abiotique ne peut pas être attribué à l'« effet autoclave » car les échantillons de sol en conditions abiotiques n'ont pas été autoclavés mais irradiés par rayons γ afin d'éviter la volatilisation de Hg induite par une température élevée. L'effet n'apparaît pas uniquement à T0 comme pour Cd (Figure 58 et Tableau 29) mais semble constant tout au long de l'incubation avec un maximum à T28 (Figure 72 et Tableau 31). Le principal avantage de la procédure d'irradiation est que la perturbation de l'échantillon de sol est minimale (Trevors, 1996). Cependant, aucune technique à ce jour ne permet d'éliminer l'activité biologique d'un échantillon de sol sans en perturber la nature. En effet, McLaren (1969) reporte que l'irradiation peut relarguer du Mn, des ions ammonium, du carbone soluble et des composés organiques de N et P issus des microorganismes du sol (dénaturés) et dans une moindre mesure de l'humus du sol. McNamara *et al.* (2003), dans une revue bibliographique, indiquent que l'irradiation γ peut relarguer des concentrations plus importantes en nitrate et ammonium. Il existe donc probablement un « effet irradiation γ » influent de manière positive sur la solubilisation de Hg. Il est également possible que la présence de bactéries induise une fixation de Hg par biosorption qui limite la solubilisation de Hg en condition biotique. De plus, Hg possède une affinité importante pour la MO dissoute (Thomassin et Touze, 2003) notamment les acides humiques (Cossa et Ficht, 1999 ; Thomassin et Touze, 2003). Ainsi, l'augmentation de pH, influente de manière positive sur la solubilité de Hg, peut non seulement provenir d'un phénomène de compétition pour l'adsorption entre les protons et les formes cationiques de Hg mais également d'un phénomène de complexation organique en solution stimulé par une dissolution plus importante des MO dissoutes avec l'augmentation de pH. D'autre part, l'activité microbienne du sol est capable de former des

espèces mercurielles qui ne sont pas stables en solution. Par exemple, des bactéries peuvent réduire Hg^{2+} dissous en Hg^0 particulièrement volatil (Barkay *et al.*, 2005). Le Hg a pu être méthylié en conditions réductrices, induites par la limitation en oxygène (phase gazeuse azotée), par des activités microbiennes. De plus, la température est un facteur important contrôlant la méthylation de Hg (Ullrich *et al.*, 2001) et un effet significatif de l'interaction entre l'augmentation de la température et la diminution de la teneur en oxygène semble soutenir cette hypothèse. Cependant, au vu des valeurs de Eh mesurée, les conditions d'oxydo-réduction ne sont jamais vraiment réductrices (< 0 mV) et les activités de méthylation sont peu probables (principalement opérées par les bactéries sulfato-réductrices en conditions réduites, Tableau 35). Mais Morel *et al.* (1998) montrent des niveaux élevés de méthylmercure en milieu oxydant comme à la surface des océans. Le méthylmercure peut être volatilisé ou adsorbé à la surface des phases organiques solides. L'augmentation de la température peut influencer à la fois sur les processus physico-chimiques (désorption, dissolution de phases solides) et sur les processus biologiques (stimulation de l'activité microbienne, augmentation de la biomasse).

Tableau 40 : Corrélations (Pearson) entre les concentrations totales HgT ou dissoutes [Hg] et les principales caractéristiques du sol responsables de la fixation / solubilisation des ETM ainsi que les pH et Eh des solutions de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$ et *** $p < 0,001$.

	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argiles		
HgT	0,86***	0,83**	0,63*	- 0,19	- 0,13	0,60*	- 0,46		
	Fe libre	Al libre	Mn	pH sol	CEC	MO	argiles	pH	Eh
[Hg] (N=5)	0,95*	0,96*	0,92*	- 0,94*	- 0,38	0,82	- 0,76	- 0,22***	0,08

Hg se lie avec les argiles, les hydroxydes de Fe ou la MO (Thomassin et Touze, 2003). Le Hg s'adsorbe fortement sur la MO du sol (Yin *et al.*, 1997a, b ; Grigal, 2003). En conditions oxydantes, dès que le pH atteint ou dépasse la neutralité, une partie du Hg dissout, présent sous forme de HgOH^+ , va pouvoir se complexer avec les oxydes de Fe, de Mn et les argiles (Ullrich *et al.*, 2001). Des corrélations positives et significatives ont été déterminées entre les concentrations totales de Hg et la teneur en Fe et Al « libre » ($r = 0,86$; $p < 0,001$ et $0,83$; $p < 0,01$ respectivement), en Mn ($r = 0,63$; $p < 0,05$) ainsi que la MO ($r = 0,60$; $p < 0,5$). Il semble donc que la rétention de Hg soit contrôlée par les oxyhydroxydes de Fe et Al amorphes et dans une moindre mesure par les oxyhydroxydes de Mn et la MO.

Tous les compartiments du sol impliqués dans la rétention de Hg semblent également contrôler la solubilisation de Hg exceptée la MO où la fixation de Hg est particulièrement forte et empêche probablement sa libération. D'excellentes corrélations négatives avec le pH du sol ($r = - 0,94$; $p < 0,05$) et le pH en solution ($r = - 0,22$; $p < 0,001$) montrent la sensibilité de Hg vis-à-vis du pH. Des processus de desorption (complexation de surface) gouvernent la mobilité de Hg. L'étude a cependant

été réalisée sur 5 échantillons dont 4 sont de nature proche. Le crédit apporté à ces conclusions est donc moindre que pour les autres ETM.

2.4.4. Fonctions de transfert de la mobilité de ETM

Des fonctions de transfert (modèles) de la solubilité ou du coefficient de distribution K_d , adaptées à chaque ETM, sont proposées ici. L'objectif est de tester quelques modèles proposés dans la littérature dans le cas de Zn, Cd et Pb et de proposer une modélisation originale en fonction des facteurs environnementaux dans le cas de As. Le modèle référant est le modèle obtenu selon la procédure « stepwise » (cf. 2.3.6) qui représente le meilleur modèle possible (en terme de qualité statistique). Les diagnostics de régression sont négatifs excepté pour Hg. Ceci provient du fait que les facteurs varient de manière qualitative (modalité -1, 0, + 1).

Les modèles testés pour exprimer la solubilité de Zn, Cd et Pb sont : (i) le modèle de « Competitive adsorption model » suivant la concentration totale, pH et MO (McBride *et al.*, 1997), (ii) un modèle intégrant le pH du sol, la concentration totale, la teneur en carbone organique (estimée à $0,58 \cdot MO$) et les teneurs en Fe et al libre (inspiré de Gray et McLaren, 2006), (iii) un modèle intégrant la concentration totale et le pH du sol et (iv) un modèle intégrant seulement le pH du sol (Watmough *et al.*, 2005 ; Luo *et al.*, 2006, ...). La variable Ca semble plus significative que la variable pH ; ces 2 variables ont donc été testées. Pour les coefficients de distribution K_d de Cd et Pb, le modèle développé par Loux *et al.* (2005) a également été testé. Ce modèle tient compte du pH du sol, de la teneur en carbone organique et la proportion en sables (exprimée en % et non transformée en logarithme). Pour As, seul le modèle de Janssen *et al.* (1997) exprimant le K_d As en fonction de la teneur en Fe libre a été testé.

Bien que le nombre de données soit relativement important ($N = 55$ à 121), le nombre d'échantillons de sols étudiés ($N = 11$) est relativement faible par rapport aux études menées dans la littérature (cf. 1.3.3) mais l'objectif ici n'est pas de proposer de nouveaux modèles mais de juger avec les données obtenues ici de la pertinence des variables habituellement utilisées dans la littérature. La plupart des législations dans le domaine de l'évaluation des risques tiennent uniquement compte des concentrations totales en polluants inorganiques (Annexe 7) et cette étude montre à nouveau que dans le cas de As, Pb et Zn, cette simplification n'est pas raisonnable.

Zn

Le Tableau 41 présente différents modèles exprimant la concentration dissoute et le coefficient de distribution K_d de Zn. Aucun modèle suivant les facteurs environnementaux n'a pu être établi. Les modèles présentés ici utilisent donc comme variables les caractéristiques minéralogiques et physico-chimiques des échantillons de sol. La solubilité et le coefficient de distribution K_d de Zn peuvent être

parfaitement représentés par la concentration totale et le pH du sol (R^2 ajusté = 0,85 et 0,80 respectivement, Tableau 41). La seule variable pH est même suffisante pour modéliser convenablement le système (R^2 ajusté = 0,72 et 0,64 pour la concentration dissoute et Kd respectivement).

Tableau 41 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de Zn ($N = 121$). Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$). Les données sont exprimées en logarithme. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Mn en mg.kg^{-1} , la teneur en Fe libre ainsi que la MO en %. Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Type	Modèle	R^2 aj	Test F
Stepwise	Zn dissous = 5,41 - 0,89 pH + 0,51 ZnT	0,85	< 0,0001
Competitive adsorption model	Zn dissous = 5,20 - 0,89 pH - 0,39 MO ($p = 0,08$) + 0,59 ZnT	0,86	< 0,0001
Selon Gray et McLaren, 2006	Zn dissous = 1,18 ($p = 0,2$) - 0,75 pH - 0,75 Fe libre + 1,01 ZnT	0,88	< 0,0001
	Zn dissous = 9,06 - 0,99 pH	0,72	< 0,0001
Stepwise	Kd Zn = - 7,90 + 1,14 FeT + 0,33 pH KCl + 0,50 Mn	0,84	< 0,0001
	Kd Zn = - 5,47 + 0,49 ZnT + 0,90 pH	0,80	< 0,0001
	Kd Zn = - 2,00 + 0,81 pH	0,64	< 0,0001

Le modèle de « Competitive adsorption model » de McBride *et al.* (1997) intègre la variable MO au modèle obtenu par procédure « stepwise » (pH du sol et concentration totale) et améliore seulement de 1 % la variance exprimée. De plus, la variable MO n'est pas significative au seuil de 5 % ($p = 0,08$). Pour le modèle de Gray et McLaren, la variable Fe libre est significative mais la constante du modèle ne l'est pas ($p = 0,2$) et la variance exprimée est améliorée de seulement 2 %. Au final, **les modèles les mieux adaptés à l'expression de la concentration dissoute et au Kd de Zn intègrent les variables « pH du sol » et « concentration totale ».**

Tableau 42 : Valeurs mesurées de Kd Zn comparées à la littérature. Les données sont en logarithme.

	Minimum	Maximum	Mediane
Kd Zn mesurés	2,3	5,1	4,4
Kd Zn (Allison et Allison, 2005)	-1,0	5,0	3,1

Les Kd mesurés se situent dans la partie haute de la fourchette de valeurs issues de l'étude bibliographique de Allison et Allison (2005) (Tableau 42) et cadrent le domaine de valeurs testées dans cette étude.

As

Aucun modèle d'expression de la concentration dissoute de As et fonction des caractéristiques physico-chimiques n'est réellement pertinent (Tableau 43). Le modèle obtenu par procédure

« stepwise » exprime uniquement 5 % de la variance des concentrations dissoutes. La variable P semble pertinente compte tenu de l'analogie chimique des formes de As et P et de la compétition conséquente pour l'adsorption. Ainsi, plus la concentration en P est importante et moindre est la concentration dissoute de As.

Concernant l'expression du Kd de As, la procédure « stepwise » a permis d'obtenir un modèle mettant en jeu 4 variables différentes : « Al libre », « Mg échangeable », « sables fins » et « concentration totale en As ». Le modèle est de qualité moyenne et semble difficilement applicable à d'autres systèmes. Ne tenir compte que de la concentration totale de As et du pH ne permet pas de modéliser le système. En revanche, une régression en fonction de la teneur en Fe libre, de la même manière que Janssen *et al.* (1997) a pu être calculé mais n'exprime que 28 % de la variance des KdAs. Ainsi, l'expression de la concentration dissoute ou du coefficient de distribution en fonction des caractéristiques des sols est inadéquate. Ceci provient du fait que la solubilisation de As est fortement dépendante de l'activité microbienne, elle-même fortement dépendante des facteurs environnementaux. Les fonctions de transfert doivent donc tenir compte des facteurs environnementaux.

Tableau 43 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de As en fonction des caractéristiques physico-chimiques. Les données sont exprimées en logarithme excepté pH. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Al et Fe libre en %, la teneur en Mg échangeable en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ et la proportion en sable fin en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha=0,05$). Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Type	Modèle	R^2_{aj}	Test F
Stepwise	As dissous = 1,33 - 0,07 P	0,05	0,006
	As dissous = AsT		> 0,05
	As dissous = AsT + pH		> 0,05
Stepwise	Kd As = - 2,22 + 0,54 Al libre + 1,13 Mg ech + 0,82 sable f + 1,03 AsT	0,44	< 0,0001
	Kd As = AsT + pH		> 0,05
Selon Janssen et al., 1997	Kd As = 3,68 + 0,64 Fe libre	0,28	< 0,0001

Si la modélisation de la concentration dissoute en As en fonction des caractéristiques des échantillons de sol n'est pas pertinente, celle fonction des facteurs environnementaux est de bonne qualité (Tableau 44).

Tableau 44 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de As en fonction des facteurs environnementaux (N = 121). Les paramètres sont qualitatifs (- 1, 0, + 1). La concentration totale en As est exprimée en $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$). Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Modèle	R^2_{aj}	Test F
$\text{Log As dissous} = 0,45 + 0,26 \text{ Temp} + 0,09 \text{ Phase Gaz} + 0,70 \text{ Temp}^2 + 0,13 \text{ Temp} \times \text{Act Microb}$	0,59	< 0,0001
$\text{Log Kd As} = 4,0 - 0,26 \text{ Temp} - 0,71 (\text{Temp})^2 - 0,14 \text{ Temp} \times \text{Act Microb}$	0,36	< 0,0001
$\text{Kd As} = - 0,66 + 0,93 \log \text{AsT}$	0,38	< 0,0001
$\text{Log Kd As} = - 0,15 + 0,93 \log \text{AsT} - 0,26 \text{ Temp} - 0,10 \text{ Phase Gaz} - 0,71 (\text{Temp})^2 - 0,14 \text{ Temp} \times \text{Act Microb}$	0,74	< 0,0001

La modélisation de la concentration dissoute de As en fonction de l'effet des facteurs environnementaux a été présentée en 2.3.6. Concernant la modélisation du coefficient de distribution KdAs en fonction des facteurs environnementaux, 36 % de la variance a pu être modélisée (Tableau 44). En fonction de la concentration totale de As, 38 % de la variance est exprimée. Il est donc possible de proposer un modèle combinant la concentration totale en As et les effets des facteurs environnementaux, améliorant ainsi le coefficient de détermination d'un facteur 2 pour exprimer 74 % de la variance de KdAs. La Figure 105 représente les Kd mesurés en fonction des Kd prédits par ce modèle combiné.

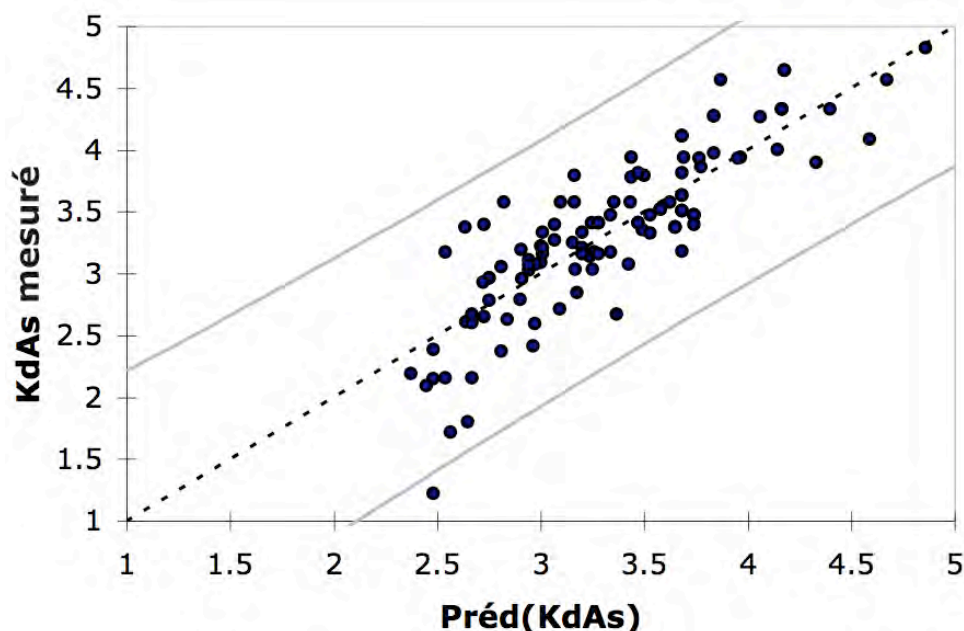


Figure 105 : Coefficients de distribution mesurés en fonction des coefficients de distribution prédits de As pour le modèle combinant la concentration totale de As et les effets des facteurs environnementaux (N = 121).

Afin de permettre la vérification des modèles d'expression de la concentration dissoute et du coefficient de distribution K_d de As à d'autres systèmes, les variables qualitatives (« Temp » et « Phase gaz ») des facteurs environnementaux ont été transformées en variables continues (« Temp⁰ » et « % O₂ ») (Équation 27 et Équation 28).

$$Temp = -1 \Rightarrow Temp^0 = 4^\circ C$$

$$Temp = 0 \Rightarrow Temp^0 = 14^\circ C$$

$$Temp = 1 \Rightarrow Temp^0 = 37^\circ C$$

$$Temp^0 = 6,5(Temp)^2 + 16,5Temp + 14$$

Équation 27 : Transformation du paramètre qualitatif du facteur « Température » en paramètre continu.

Le paramètre « Phase gaz » du facteur « Composition de la phase gazeuse » a été transformé en teneur en oxygène gazeux (% O₂, Équation 28). La condition centrale (air sans équilibre avec l'atmosphère) a été considérée, par simplification, au même titre que la condition -1 (air en équilibre avec l'atmosphère). En ne considérant donc que les conditions extrêmes (-1 et +1) et en supposant que l'anaérobiose a été obtenue après trois cycles de mise à vide, réduisant à chaque fois un tiers de la teneur en oxygène (Équation 28) :

$$Phasegaz = -1 \Rightarrow \log \%O_2 = \log((0,3)^3 \times 21) = \log(0,567)$$

$$Phasegaz = 1 \Rightarrow \log \%O_2 = \log(21)$$

$$\log \%O_2 = \frac{2}{\log(21/0,567)} Phasegaz - \frac{\log(21 * 0,567)}{\log(21/0,567)}$$

$$\log \%O_2 \approx 1,28 Phasegaz - 0,69$$

Équation 28 : Transformation du paramètre qualitatif du facteur « Composition de la phase gazeuse » en paramètre continu.

La modélisation conséquente à la transformation des variables est présentée dans le Tableau 45. Cette transformation n'améliore pas la qualité des modèles mais ouvre la possibilité d'être vérifiée pour d'autres systèmes. Un dernier modèle est proposé en négligeant l'interaction entre la température et la teneur en oxygène et en ne tenant plus compte que de la concentration totale de As et la température (R^2 ajusté = 0,54 ; $p < 0,0001$).

Tableau 45 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de As après transformation des variables qualitatives en variables continues. La température est en °C, la teneur en oxygène en % volumique et la concentration totale est en $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$). Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Modèle	R^2_{aj}	Test F
$\text{Log As dissous} = 1,25 - 0,10 \text{ Temp}^0 + 0,003 (\text{Temp}^0)^2 + 0,006 \text{ Temp} \times \log\%O_2$	0,55	< 0,0001
$\text{Log Kd As} = - 0,95 + 0,93 \log \text{AsT} + 0,11 \text{ Temp}^0 - 0,003 (\text{Temp}^0)^2 - 0,006 \text{ Temp}^0 \times \log\%O_2$	0,72	< 0,0001
$\text{Log Kd As} = - 0,29 + 0,93 \log \text{AsT} - 0,02 \text{ Temp}^0$	0,54	< 0,0001

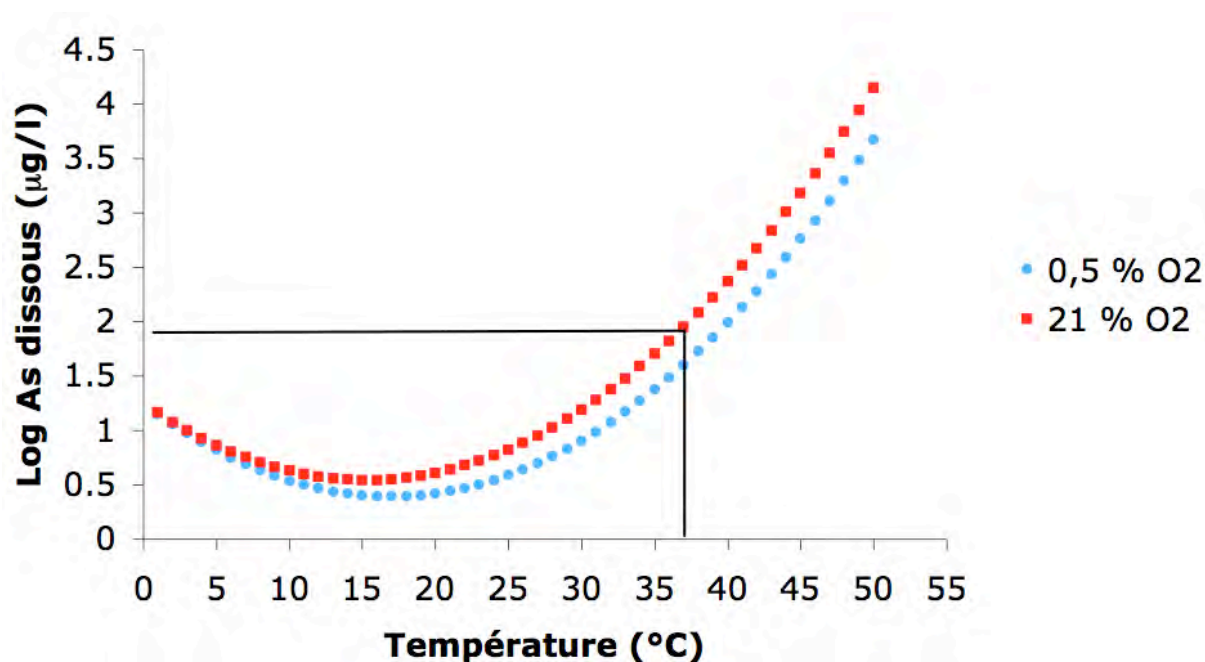


Figure 106 : Log As dissous en fonction de la température selon le modèle du Tableau 44 pour une faible et une forte concentration en oxygène

Il est ainsi possible d'obtenir une extrapolation du modèle calculé de la concentration dissoute en fonction de la température (Figure 106) pour une concentration d'As solide dans une gamme de valeurs étudiée dans ce travail (10 - 405 mg.kg^{-1}). La figure montre une augmentation de la solubilité à partir de 20°C. En considérant la température moyenne des sols de surface européen de 14°C (Lalonde et Girardot, 1991) et le scénario le plus pessimiste sur l'augmentation de la température de + 6,4°C (IPCC, 2007), l'augmentation de la solubilité de As n'est que faiblement augmentée. Dans l'hypothèse d'une plus forte augmentation de chaleur, l'augmentation de la solubilité devient plus rapide pour être quasiment multiplié par 10 pour une température de 37°C.

Les Kd As mesurés se situent dans la partie haute de la fourchette de valeurs issues de l'étude bibliographique de Allisson et Allison (2005) (Tableau 46) et cadrent le domaine de valeurs testées dans cette étude.

Tableau 46 : Valeurs mesurées de Kd As comparées à la littérature. Les données sont en logarithme.

	Minimum	Maximum	Mediane
Kd As mesurés	2,4	4,3	3,1
Kd As (Allison et Allison, 2005)	0,3	4,3	3,4

Cd

Le Tableau 47 présente les modèles d'expression de la concentration dissoute et du coefficient de distribution Kd de Cd en fonction des caractéristiques physico-chimiques. La solubilité et le coefficient de distribution de Cd peuvent être correctement représentés par la concentration totale et le pH du sol ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,79$ et $0,52$ respectivement) mais les constantes des modèles ne sont pas significatives. Remplacer la variable pH par Ca améliore la qualité des modèles ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,86$ et $0,68$ pour concentration dissoute et Kd respectivement). La variable Ca seule ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,35$ et $0,36$ pour la concentration dissoute et Kd respectivement) permet également de mieux modéliser le système que la variable pH ($0,20$ et $0,26$ pour la concentration dissoute et Kd respectivement). Cependant, la concentration totale de Cd comme seule variable est préférable pour exprimer la concentration dissoute de Cd ($R^2_{\text{ajusté}} = 0,65$; Ahnstrom et Parker, 2001) que pH ou Ca.

Tableau 47 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de Cd en fonction des caractéristiques physico-chimiques ($N = 97$). Les données sont exprimées en logarithme. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Ca, Mg, K, Ti et P en mg.kg^{-1} , la teneur en Al libre ainsi que la MO et Corg en %, la proportion en limon fin en % et l'humidité de terrain en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$). Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Type	Modèle	R^2_{aj}	Test F
Stepwise	Cd dissous = - 1,14 + 0,35 Al libre - 1,19 K - 0,40 Mg - 0,22 P + 2,58 Ti + 0,22 CdT	0,93	< 0,0001
Competitive adsorption model	Cd dissous = - 0,11 ($p = 0,7$) - 0,25 pH - 0,22 MO ($p = 0,2$) + 0,74 CdT	0,79	< 0,0001
Selon Gray et McLaren, 2006	Cd dissous = - 0,64 - 0,24 pH + 0,44 Al libre + 0,64 CdT - 0,46 Corg ⁵⁴	0,84	< 0,0001
	Cd dissous = - 0,06 ($p = 0,8$) - 0,25 pH + 0,69 CdT	0,79	< 0,0001
	Cd dissous = - 0,07 ($p = 0,74$) + 0,65 CdT - 0,39 Ca	0,86	< 0,0001
	Cd dissous = - 2,09 + 0,73 CdT	0,65	< 0,0001
	Cd dissous = 3,04 - 0,31 pH	0,20	< 0,0001
	Cd dissous = 2,93 - 0,50 Ca	0,35	< 0,0001
Stepwise	Kd Cd = 16,76 - 0,21 pH + 0,61 limon f - 1,36 humidité - 2,42 Si - 0,38 CdT	0,82	< 0,0001
Loux <i>et al.</i> , 2005	Kd Cd = 1,45 + 0,20 pH + 0,75 Corg - 0,02 ($p = 0,19$)	0,43	< 0,0001
	Kd Cd = 0,01 ($p = 0,97$) + 0,25 pH + 0,31 CdT	0,52	< 0,0001
	Kd Cd = 0,03 ($p = 0,89$) + 0,35 CdT + 0,39 Ca	0,68	< 0,0001
	Kd Cd = 1,41 + 0,23 pH	0,26	< 0,0001
	Kd Cd = 1,64 + 0,34 Ca	0,36	< 0,0001

Si la variable MO est intégrée avec la concentration totale de Cd et le pH selon le modèle de « Competitive adsorption model » de McBride *et al.* (1997), 79 % de la variance de la concentration dissoute est exprimée (Tableau 47). En revanche, la variable MO ($p = 0,2$) ainsi que la constante ($p = 0,7$) ne sont pas significatives au seuil de 5 %. **Le modèle selon Gray et McLaren (2006) se présente comme le meilleur modèle d'expression de la concentration dissoute de Cd ($R^2_{ajusté} = 0,84$; $p < 0,0001$).** Concernant l'expression du Kd Pb, le modèle de Loux *et al.* (2005) permet d'exprimer 43 % de la variance mais la constante n'est pas significative au seuil de 5 %.

Tableau 48 : Valeurs mesurées de Kd Cd comparées à la littérature. Les données sont en logarithme.

	Minimum	Maximum	Mediane
Kd Cd mesurés	2,5	3,8	3,3
Kd Cd (Allison et Allison, 2005)	0,1	5,0	2,9

⁵⁴ Corg correspond au Carbone organique estimé à 0,58*perte de masse (450°C)

Les Kd Cd mesurés se situent dans la partie haute de la fourchette de valeurs issues de l'étude bibliographique de Allisson et Allison (2005) (Tableau 48) et cadrent le domaine de valeurs testées dans cette étude.

Pb

Le Tableau 49 présente les modèles d'expression de la concentration dissoute et du coefficient de distribution Kd de Pb en fonction des caractéristiques physico-chimiques. La concentration totale de Pb ainsi que le pH permettent d'exprimer 79 et 81 % de la variance de la concentration dissoute et Kd de Pb respectivement (Sauvé *et al.*, 2000). Ces modèles peuvent être améliorés en remplaçant la variable pH par la variable Ca. **Ainsi, la variance exprimée, par les variables concentrations totales et Ca, atteint 86 et 88 % pour la concentration dissoute et Kd respectivement et correspondent aux meilleurs modèles obtenus.** La variable Ca seule permet même d'exprimer 61 % de la variance de la concentration dissoute en Pb.

Tableau 49 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de Pb en fonction des caractéristiques physico-chimiques (N = 97). Les données sont exprimées en logarithme excepté pH. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Ca, Mg et P en mg.kg^{-1} , la teneur en Mg échangeable en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$, la teneur en Fe et Al libre ainsi que la MO et Corg en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$). Les diagnostics de régression sont négatifs et ne sont donc pas présentés.

Type	Modèle	R^2_{aj}	Test F
Stepwise	Pb dissous = 3,40 + 0,54 Fe libre - 0,42 Ca - 0,10 P	0,86	< 0,0001
Competitive adsorption model	Pb dissous = 1,37 + 0,46 PbT - 0,36 pH - 0,36 MO	0,79	< 0,0001
Selon Gray et McLaren, 2006	Pb dissous = - 0,73 (p = 0,4) - 0,23 pH + 0,64 PbT - 0,71 Fe libre + 0,44 Al libre	0,82	< 0,0001
	Pb dissous = 1,48 + 0,40 PbT - 0,37 pH	0,79	< 0,0001
	Pb dissous = 1,22 + 0,36 PbT - 0,52 Ca	0,86	< 0,0001
	Pb dissous = - 1,66 + 0,47 PbT	0,47	< 0,0001
	Pb dissous = 4,00 - 0,43 pH	0,46	< 0,0001
	Pb dissous = 3,50 - 0,62 Ca	0,61	< 0,0001
Stepwise	Kd Pb = 2,08 - 1,48 Fe libre - 0,63 Al libre - 0,35 K ech + 0,60 Mg	0,86	< 0,0001
Loux <i>et al.</i> , 2005	Kd Pb = - 1,26 + 0,52 pH + 2,06 Corg + 0,0126 Sables (%)	0,67	< 0,0001
	Kd Pb = - 1,23 + 0,64 PbT + 0,52 Ca	0,88	< 0,0001
	Kd Pb = -1,49 + 0,60 PbT + 0,37 pH	0,81	< 0,0001
	Kd Pb = 2,87 + 0,33 Ca	0,14	< 0,0001
	Kd Pb = 2,33 + 0,26 pH	0,14	< 0,0001

Le modèle de « Competitive adsorption model » de McBride *et al.* (1997) permet d'exprimer 79 % de la variance des concentrations dissoutes en Pb mais le fait d'avoir ajouter la variable MO par rapport au modèle tenant compte de la concentration totale et du pH du sol n'améliore pas ce dernier. La variable MO est donc ici inutile. Le modèle de Gray et McLaren (2006) permet de représenter 82 % de la variance des concentrations dissoutes de Pb mais la constante n'est pas significative au seuil de 5 %

($p = 0,4$). En revanche, le modèle de Loux *et al.* (2005) intègre des variables toutes significatives mais représente 67 % de la variance des Kd Pb.

Tableau 50 : Valeurs mesurées de Kd Pb comparées à la littérature. Les données sont en logarithme.

	Minimum	Maximum	Mediane
Kd Pb mesurés	3,4	5,4	4,0
Kd Pb (Allison et Allison, 2005)	0,7	5,0	4,2

Les Kd Pb mesurés se situent dans la partie haute de la fourchette de valeurs issues de l'étude bibliographique de Allison et Allison (2005) (Tableau 50) et cadrent le domaine de valeurs testées dans cette étude.

Hg

La concentration totale de Hg est la variable la plus appropriée pour exprimer la concentration dissoute (R^2 ajusté = 0,58 ; $p < 0,0001$) ainsi que le coefficient de distribution Kd de Hg (R^2 ajusté = 0,99 ; $p < 0,0001$; Tableau 51). La variable pH permet d'exprimer 51 % de la variance des concentrations dissoutes de Hg et 79 % de la variance des Kd Hg. La variable Ca est meilleur contributrice aux modèles que pH, permettant d'exprimer 58 % de la variance des concentrations dissoutes et 91 % de la variance des Kd Hg. De tous les ETM étudiés, Hg est le seul élément où la totalité des modèles présentent un diagnostic de régression positif (excepté pour Kd Hg en fonction du pH où le test de Durbin Watson est négatif) ce qui renforce le pouvoir prédictif des variables.

Tableau 51 : Modélisation de la concentration dissoute et du coefficient de distribution de Hg en fonction des caractéristiques physico-chimiques ($N = 55$). Les données sont exprimées en logarithme excepté pH. La concentration totale est exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ et la teneur en Ca en mg.kg^{-1} . Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2_{aj}), les tests de Fisher (Test F, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, en italique) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

Type	Modèle	R^2_{aj}	Test F	DW	SW
Stepwise	Hg dissous = 2,17 - 0,71 Ca	0,58	< 0,0001	0,83	0,28
	Hg dissous = 7,03 - 1,01 pH	0,51	< 0,0001	0,47	0,59
	Hg dissous = - 1,77 + 0,23 HgT	0,58	< 0,0001	0,78	0,16
	Hg dissous = HgT + pH		> 0,05		
	Hg dissous = HgT + Ca		> 0,05		
Stepwise	Kd Hg = 0,77 HgT + 1,77	0,94	< 0,0001	0,78	0,16
	Kd Hg = 30,20 - 3,26 pH	0,79	< 0,0001	< 0,0001	0,29
	Kd Hg = 14,63 - 2,30 Ca	0,91	< 0,0001	0,09	0,29

Les Kd Hg mesurés se situent dans la gamme de valeurs issues de l'étude bibliographique de Allison et Allison (2005). Le domaine expérimental de cette étude semble donc représentatif du panel de valeurs de Kd étudiées dans la littérature. Les modèles proposés ici pourraient donc être représentatifs

d'un grand nombre de systèmes différents. Cependant, l'étude ne porte ici que sur 5 échantillons de sol ce qui limite la pertinence des modèles obtenus.

Tableau 52 : Valeurs mesurées de K_d Hg comparées à la littérature. Les données sont en logarithme.

	Minimum	Maximum	Mediane
Kd Hg mesurés	2,9	5,3	3,0
Kd Hg (Allison et Allison, 2005)	2,2	5,8	3,8

2.4.5. Critique de la méthode

L'avantage majeur d'un plan factoriel est de permettre l'étude d'un grand nombre de facteurs grâce à un minimum d'expérience. L'avantage est exploité à son paroxysme grâce aux plans factoriels fractionnaires qui permettent d'aliaser des interactions à des facteurs supplémentaires. Mais cela suppose également un « prix à payer » : poser des hypothèses de départ si l'on estime connaître suffisamment le système, au point de pouvoir négliger une interaction par rapport à une autre ou prendre le risque de ne pouvoir distinguer une interaction d'une autre, sans expériences supplémentaires. Il a été considéré ici que le facteur « Modification de pH » est le facteur le moins influent sur la solubilisation des ETM et que les interactions avec ce facteur peuvent être négligées. L'hypothèse de départ a considéré que l'interaction entre « Activité microbienne » et « Modification de pH » soit négligée devant l'interaction « Température » et « Composition de la phase gazeuse », mais avec prudence. En effet, l'échantillon autoclavé ne réagit pas de la même manière à un ajout de base ou d'acide, mais seulement à T0. L'effet supplémentaire créé par l'« effet autoclave » est cependant rapidement négligeable. Au vu de la cohérence des différentes étapes statistiques, notamment au niveau de la modélisation de l'effet des facteurs environnementaux, les hypothèses de départ semblent donc vérifiées. En effet, le logiciel JMP 7.0 ne requiert pas d'hypothèses de départ quant aux interactions et les résultats de la modélisation montrent l'absence des interactions avec le facteur « Modification de pH ».

Une contrainte supplémentaire est que l'approche est globale et que l'attention est portée ici plus particulièrement à l'ensemble des échantillons de sol. De plus, la transformation logarithmique « gomme » en partie l'information mais s'avère utile pour l'interprétation matricielle de la matrice d'Hadamard et nécessaire pour l'ACP. Au final, pour une analyse détaillée, l'observation de la cinétique est encore la meilleure approche mais dans le cadre d'un plan factoriel fractionnaire distinguer l'effet d'un facteur s'avère souvent très difficile.

Les résultats de l'ACP et les analyses de corrélation ont montré que ces techniques statistiques ont été utiles dans l'interprétation d'un grand jeu de données et pour y extraire des informations structurelles (Kartal *et al.*, 2006). En effet, l'interprétation des cinétiques de solubilisation soumises à la variation simultanée des 4 facteurs environnementaux s'avère difficilement interprétable pour un modeste cerveau humain ! L'interprétation d'un tel plan d'expérience doit passer par le calcul matriciel et

l'ACP, capables de « soulager » l'analyste lorsque les dimensions sont supérieures à 3. Il paraît également difficile de modéliser une centaine de données par des termes d'interactions et des termes carrés sans avoir recours à des logiciels statistiques ! Du moins en terme de temps...

La discussion passe souvent par la même question : comment comparer des expériences en conditions biotiques et abiotiques sans que cette dernière ne soit biaisée par la technique de stérilisation ? L'autoclave n'est sûrement pas la technique la moins « destructrice » mais c'est une technique peu coûteuse et beaucoup de laboratoires en sont équipés (Trevors, 1996).

Pourquoi la solubilisation de Cd et Pb n'a pas pu être observée sur l'ensemble des 11 échantillons de sol ? En ce qui concerne les échantillons de Flémalle, il faut rappeler que la pollution du site est essentiellement organique et que de très fortes concentrations en HAP (entre autres) ont été mesurées ($> 10\ 000\ \text{mg.kg}^{-1}$; SPAQUE, 2004 ; $3\ 800\ \text{mg.kg}^{-1}$ pour F01 ; Cebon *et al.*, accepté). Cd et Pb se lient fortement à la MO et une interaction forte entre la contamination organique et minérale est un facteur limitant l'extractabilité des métaux lourds (François *et al.*, 2004). Pour les échantillons du sous-bassin Gallego, les concentrations sont faibles (2 et $10\ \text{mg.kg}^{-1}$ pour Cd et Pb respectivement) et la limitation de l'observation de la mobilité de Pb et Cd tient sûrement plus de la limite de quantification des appareils de mesures. Du fait d'une mobilisation limitée de Cd et Pb, les modèles associés n'ont que moins de crédit par rapport aux modèles concernant As et Zn mais ne remet pas en question l'ACP ou les calculs matriciels. Des conditions expérimentales plus contrastées auraient peut-être permis une plus grande solubilité de ces éléments (vis-à-vis du facteur « Modification de pH » sur une gamme plus large par exemple) mais le cadre d'étude du changement global n'aurait sûrement pas été respecté. Les conditions expérimentales, sous certains aspects, sont néanmoins très contrastées. La température est étudiée entre 4 et 37°C . Si l'horizon de surface d'un sol en milieu naturel peut effectivement être soumis à 4°C , une température de 37°C n'est jamais rencontrée, excepté pour le premier centimètre d'un sol de tourbe en pleine minéralisation (biodégradation) (Gobat *et al.*, 2003). Cependant, la plupart des bactéries du sol ont une température optimum comprise entre 21 et 38°C (Gobat *et al.*, 2003) d'où l'intérêt de pousser à son maximum l'activité des bactéries du sol afin d'en observer clairement les conséquences.

La définition théorique du K_d nécessite un état d'équilibre, ce qui n'est pas souvent le cas au bout de 2 mois d'incubations. Van Geen *et al.* (2004) observent également qu'au bout d'une telle durée les concentrations en As n'ont toujours pas atteint de plateau du fait de l'implication forte et dynamique des activités microbiennes. Pour Hg, l'observation des cinétiques semble indiquer qu'après 30 jours l'activité microbienne commence à influencer sur la solubilité de Hg ; à 63 jours, l'équilibre n'est pas atteint. Il semble difficile d'estimer la durée nécessaire à l'atteinte de l'équilibre pour un nombre important d'éléments.

La méthodologie développée ici consiste à mesurer la concentration des ETM de la fraction extraite à l'eau (du système soumis aux variations de facteurs environnementaux). L'étude des corrélations des concentrations dissoutes avec les différents constituants du sol a permis d'obtenir une information sur les processus biogéochimiques de fixation / solubilisation sans utiliser d'extractions séquentielles. Généralement, le fractionnement des ETM dans le sol est évalué à l'aide d'extractions successives ou séquentielles d'après une méthodologie adaptée de Tessier *et al.* (1979). Une extraction séquentielle n'est en fait définie que par ses extractants et chaque extractant est censé extraire une fraction des ETM associée à un compartiment bien précis du sol. Le pH (et sa variation) est probablement le paramètre majeur qui explique les problèmes non résolus de l'application des procédures d'extraction séquentielles, tels que la non sélectivité des extractants et de la redistribution potentielles des ETM parmi les différentes phases durant l'extraction (Bermont, 2001). La méthodologie appliquée ici, sans addition d'extractant, fournit une représentation plus « naturelle » de la mobilisation des ETM vis-à-vis de la variation des facteurs (Grybos *et al.*, 2007). Les analyses minéralogiques des composants réactifs du sol (MO, oxydes de Fe, Al, Mn,...) et leur corrélation avec la solubilité des ETM sont autant d'extractions séquentielles que d'analyses. Mais l'information est partiellement qualitative, contrairement à une extraction séquentielle qui permet d'estimer quelle proportion de polluant est plus ou moins facilement mobilisable. Dans un cadre plus concret d'une évaluation des risques, ces techniques peuvent être complémentaires aux traditionnelles méthodes d'extractions séquentielles.

2.5. CONCLUSIONS

As et Zn illustrent l'influence contrastée des facteurs environnementaux, dits « sensibles au changement global », étudiés sur leur mobilité. En effet, la mobilisation de As, fortement dépendante des activités microbiennes est donc fortement influencée par la variation des facteurs environnementaux. A tel point que les processus biogéochimiques de solubilisation de As ont été quasiment indépendants de la nature du sol. Un modèle empirique d'expression de la solubilité et du coefficient de distribution K_d de As en fonction des facteurs environnementaux a donc pu être proposé d'après l'étude de 11 échantillons de sol différents. A l'inverse, la mobilisation de Zn n'a quasiment pas été influencée par la variation des facteurs environnementaux. La solubilisation de Zn a été avant tout fonction de la nature de l'échantillon de sol. La modélisation de la mobilité de Zn a donc été exprimée en fonction des caractéristiques des échantillons de sol.

Le chapitre 3 traite plus précisément d'un paramètre important du changement climatique : l'augmentation de la concentration en $\text{CO}_2(\text{g})$. Les conditions retenues sont éloignées des concentrations réelles raisonnablement envisageables mais permettent ici de discuter de l'effet contrasté d'une phase gazeuse dopée en $\text{CO}_2(\text{g})$.

3. Effet de CO₂(g) sur la solubilisation des ETM

3.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre a été d'observer la solubilisation des ETM en fonction d'une concentration plus ou moins élevée de CO₂(g). La concentration atmosphérique actuelle de CO₂ est la plus élevée enregistrée depuis 420 000 ans (Petit *et al.*, 1999) et une augmentation rapide de cette concentration a eu lieu au cours des 120 dernières années (IPCC, 2001). Dans la pratique de la modélisation des équilibres chimiques dans la zone non-saturée, il est fréquent de faire l'hypothèse que la pression partielle de CO₂ (pCO₂) dans l'air du sous-sol est égale à la pression atmosphérique (environ 3,7.10⁻⁴ bar). Mais en fait, dans les sols, la présence fréquente de carbonates et la dégradation de la MO par l'activité microbienne peuvent entraîner une production importante de CO₂. Il en résulte souvent une pCO₂ plus importante dans le sol que la pCO₂ atmosphérique. Kolher *et al.* (2000-b) considèrent que la pCO₂ d'un sol s'établit couramment à des valeurs comprises entre 0,001 à 0,05 bar avec une valeur moyenne de 0,01 bar. La solubilité de CaCO₃(s), phase porteuse importante des ETM, est directement déterminée par la pCO₂ dans l'air du sol. Le CO₂ contrôle également le pH par l'intermédiaire de la quantité de carbonates dissous et la libération de protons, ce qui induit potentiellement des processus de solubilisation des ETM.

Des expériences ont été conduites à différentes teneurs en CO₂(g), comparativement à une phase aérobie ou anaérobie (N₂) et pour un nombre limité d'échantillons de sol. Les pCO₂ imposées aux systèmes sont cependant largement supérieures aux concentrations naturelles décrites par Kolher *et al.* (2000-b). L'objectif premier est d'observer de manière significative l'effet de la phase gazeuse sur la solubilisation des ETM mais ne tient pas compte du cadre théorique de l'augmentation de la teneur en CO₂ induite par les activités humaines et responsable du forçage de l'effet de serre. Dans une première partie (3.2), des conditions opératoires très contrastées ont été soumises aux 3 échantillons de sol du site de De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) afin d'observer l'effet de la présence ou de l'absence de CO₂ et d'une activité microbienne anaérobie à 25 °C sur la solubilisation des ETM. Dans une deuxième partie (3.3), seul l'effet de la phase gazeuse a été étudié. Les conditions expérimentales sont plus proches de conditions réelles : une condition gazeuse aérobie ou anaérobie et dopée en CO₂ (mélange gazeux CO₂ / N₂ à 20 / 80 %) à une température de 14°C, proche de la température moyenne des zones vadoses et des aquifères peu profonds dans des zones tempérées comme l'Europe (Lalonde et Girardot, 1991).

3.2. EFFET D'UNE PHASE GAZEUSE PURE DE CO₂ ET DE L'ACTIVITE MICROBIENNE ANAEROBIE SUR LA SOLUBILISATION DES ETM

3.2.1. Introduction

L'objectif de ces expérimentations a été de mettre en évidence la prédominance de phénomènes biogéochimiques sur le devenir du Zn, Cd, Pb et As des échantillons du site de De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) face à la présence ou à l'absence de CO₂ et à l'activité biologique anaérobie. Des incubations en systèmes fermés (batch) ont donc été mises en place en conditions biotiques ou abiotiques pour une phase gazeuse de CO₂ ou N₂ purs.

3.2.2. Matériels et méthodes

Des flacons à incuber de 500 mL d'un ratio liquide / solide de 10 mL.g⁻¹ de sol humide (15 g) ont été agités à 25°C durant 35 à 45 jours. Les échantillons de sol du site de De Plateaux-Hageven ont été préalablement tamisés (5 mm) dans un environnement stérile afin de préserver les communautés microbiennes. Pour les expériences en **conditions biotiques**, l'eau distillée a été introduite dans les flacons puis autoclavée 20 mn à 120°C ; l'échantillon de sol humide a ensuite été introduit dans un environnement stérile. Pour les expériences en **conditions abiotiques**, les flacons ont été remplis avec l'eau distillée et le sol humide, puis stérilisés à l'autoclave 3 fois à 24 heures d'intervalle (1 heure à 105°C). Avant d'introduire la phase gazeuse (100 % N₂ et 100 % CO₂), l'air a tout d'abord été extrait par une pompe à vide durant 20 mn, à l'aide d'une aiguille stérile au travers d'un septum. La phase gazeuse a ensuite été introduite de la même manière jusqu'à une pression interne de 1,05 atmosphère durant 10 mn. Ces deux opérations (vide et mise à l'équilibre de l'azote) ont été répétées 3 fois. Durant l'incubation, la pression interne a été régulièrement suivie et régulée si une baisse de pression était observée.

La solution de sol a ensuite été régulièrement prélevée. Pour les expériences dont la phase gazeuse a été N₂, les suspensions de sol ont été échantillonnées dans une boîte à gants, dont le volume a été préalablement homogénéisé, durant 1h30 environ, par un balayage de N₂. La solution de sol a été prélevée à l'aide d'une aiguille stérile à travers le septum, puis filtrée à 0,2 µm. La solution filtrée a ensuite été stabilisée à l'acide nitrique (HNO₃) jusqu'à pH 2 et stockée à 4°C jusqu'à analyse. Les concentrations en Pb, Cd, Zn et As ont été mesurées par spectroscopie d'absorption atomique (Varian Spectra AA-300).

3.2.3. Résultats et discussions

Effet CO₂

Par rapport à une phase gazeuse de N₂, une phase gazeuse de CO₂ a induit une baisse de pH conséquente de 1 à 1,5 unités pH du système eau-sol pour les 3 échantillons de sol (données non présentées). Pour D01, la présence de CO₂ a induit une baisse de pH de 7 à 5,5 et l'augmentation importantes des concentrations dissoutes en Zn, Pb et Cd (150, 10 et 20 fois supérieures par rapport à une phase gazeuse de N₂, respectivement, Figure 107-a). Pour D01, l'état d'équilibre a rapidement été atteint après 5 jours d'incubation ce qui suggère qu'aucun processus microbien ne soit impliqué dans la solubilisation de Zn, Pb et Cd pour cet échantillon de sol (Figure 107-a).

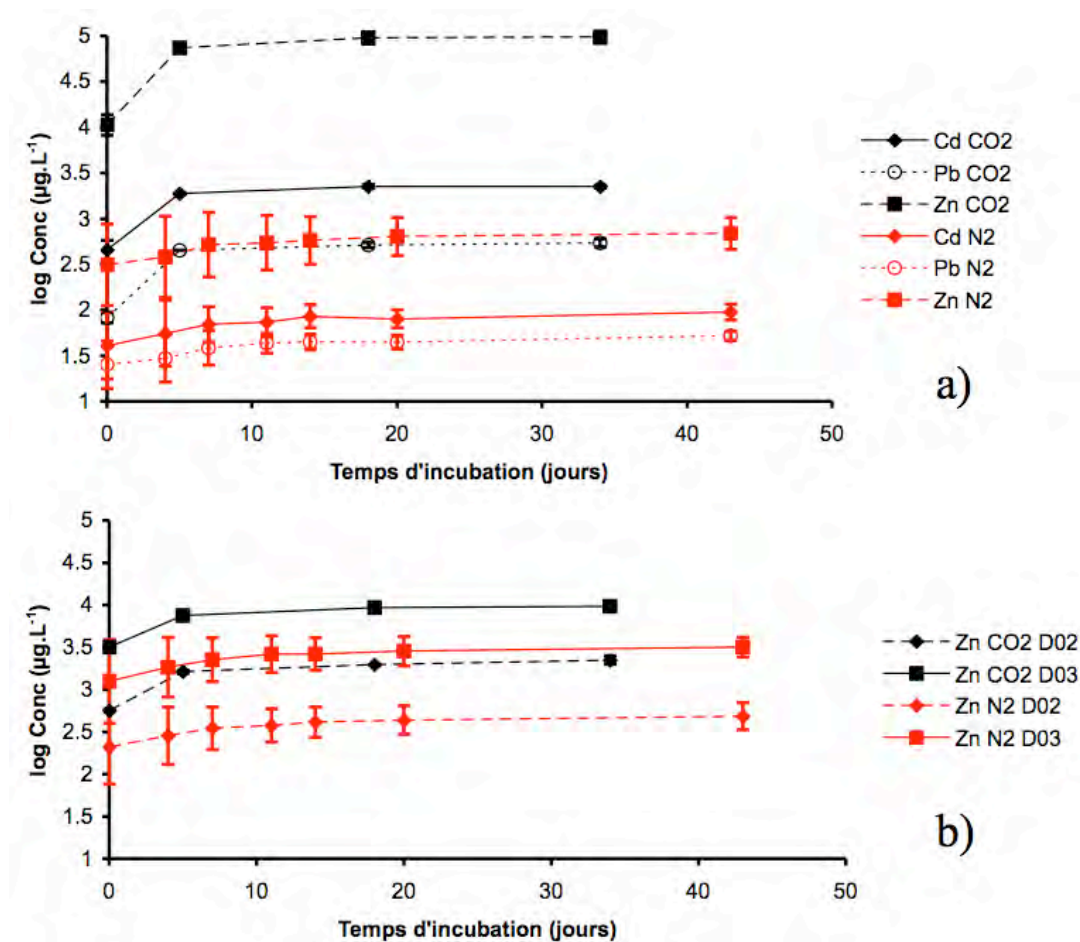
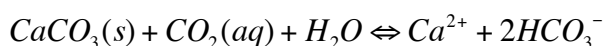


Figure 107 : a) Effet CO₂ sur la solubilisation du Pb, Zn et Cd pour D01 et b) Effet CO₂ sur la solubilisation du Zn pour D02 et D03 (données des expériences en conditions biotiques et abiotiques combinées en une seule courbe).

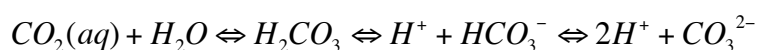
Pour D02 et D03, par rapport à une condition gazeuse de N₂, la présence de CO₂ a induit une baisse de pH de 5,5 à 4,5 (données non présentées) et l'augmentation des concentrations dissoutes en Zn (4 et 3 fois supérieures pour D02 et D03, respectivement, Figure 107-b). Aucun effet significatif de la phase

gazeuse de CO₂ sur la solubilisation de Cd et Pb pour D02 et D03 n'a été observé. Pour As, l'effet de la condition biologique l'emporte très largement sur l'effet de la phase gazeuse (Figure 112). **L'effet d'une phase gazeuse de CO₂ a donc été significativement influent sur la solubilisation de Zn pour les 3 échantillons de sol. Pour D01, Cd et Pb ont également été influencés par l'effet d'une phase gazeuse de CO₂.**

La solubilisation de CO₂(g) entraîne le déplacement de l'équilibre calco-carbonique en faveur de la dissolution de la calcite CaCO₃(s) (Équation 29). La solubilisation de CO₂ entraîne également une acidification du milieu par une augmentation de la concentration en protons (Équation 30). D'autre part, l'augmentation des concentrations d'ions carbonates (CO₃²⁻) et hydrogénocarbonates (HCO₃⁻) est susceptible d'augmenter la solubilité des éléments métalliques (Pb, Zn, Cd, Fe,...) par complexation en solution.



Équation 29 : Equilibre calco-carbonique.



Équation 30 : Solubilisation de CO₂ dans l'eau.

L'augmentation de la concentration en CO₂ induit des phénomènes de désorption des ETM par diminution du pH et/ou des phénomènes de dissolution de la calcite par déplacement de l'équilibre calco-carbonique, entraînant ainsi la solubilisation des ETM qui lui étaient associés. La prédominance de l'effet du pH sur la solubilité de Zn a été mise en évidence dans le chapitre précédent (cf. Figure Figure 104). **Pour les 3 échantillons de sol, la solubilité du Zn est probablement gouvernée par un processus de complexation de surface, fortement dépendant du pH. De surcroît, pour l'échantillon de sol D01, la solubilisation de Pb, Cd et une partie du Zn, semblent résulter d'un processus de dissolution des carbonates du fait d'un déplacement de l'équilibre calco-carbonique.** En effet, les analyses minéralogiques par diffractométrie aux rayons X ont révélé que D01 présente des traces de carbonates (Annexe 2) sûrement liées à un matériel anthropique, dans un tel environnement de sols podzolisés. Pour D02 et D03, aucune trace de carbonates n'a été détectée, en cohérence avec le pH acide de ces échantillons de sol (5,9) incompatible avec leur présence.

Effet biotique / abiotique

L'« effet autoclave », induit par la procédure de stérilisation, n'a pas été observé sous une phase gazeuse de CO₂, autrement dit, aucune différence significative sur la solubilisation des ETM entre une condition biotique et abiotique n'a été observée (Figure 107-a et b). La baisse conséquente (1 à 1,5 unités pH), induite par la phase gazeuse de CO₂, a probablement supplanté l'« effet autoclave », autrement dit, la solubilisation des ETM, provoquée par la procédure de stérilisation, a été largement

inférieure à la solubilisation provoquée par la phase gazeuse de CO₂. En revanche, sous une phase gazeuse d'azote, l'état initial des cinétiques de solubilisation de Pb, Zn et Cd affiche un « effet autoclave » illustré par la variance des résultats générée durant les 20 premiers jours d'incubation (variance entre conditions biotiques et abiotiques, Figure 107-a et b). Cet effet a été observé par de nombreux auteurs (par exemple : Trevors, 1996 ; Shaw *et al.*, 1999). La stérilisation augmente la mobilisation des ETM dans la phase aqueuse au cours des 20 premiers jours de contact eau-sol contrairement aux échantillons de sol en condition biotique (non autoclavés). La procédure d'autoclavage altère la structure de l'échantillon de sol (Trevors, 1996), peut causer, de manière significative, une baisse du pH (Shaw *et al.*, 1999) ainsi que l'augmentation de la concentration en acides organiques dissous (Salonius *et al.*, 1967 ; Dao *et al.*, 1982). Dans les premiers jours d'incubations, il n'a pas été observé de baisse significative du pH inhérente à la procédure d'autoclavage (Figure 108 à 109). La variance observée sur la solubilisation des ETM au cours des 20 premiers jours n'est donc pas imputable à une baisse de pH. L'augmentation probable de la MO dissoute, induite par la procédure de stérilisation, a pu soit solubiliser de manière plus importante les métaux lourds (Pb, Zn et Cd) par complexation en solution, soit solubiliser le Fe solide et entraîner le relargage des métaux lourds associés. En effet, la procédure d'autoclavage a induit la dissolution conséquente de Fe pour D02 et D03 (Figure 111). Ce phénomène d'acido-complexolyse intervient naturellement au niveau de l'horizon de surface de l'environnement podzolisé d'où ces échantillons de sol ont été prélevés (cf. 2.2.1). Pour D01, aucune solubilisation significative de Fe n'a été observée, quel que soit le conditionnement biologique de D01 (Figure 111) et la variance entre condition biotique et condition abiotique provient plus probablement d'une complexation directe des ETM par l'augmentation de la MO dissoute. Pour cet échantillon de sol, le potentiel redox, oxydant et supérieur à 350 mV tout au long de l'incubation (Figure 108), indique que la réduction des oxydes de Fe est peu probable, inversement à D02 et D03 où la réduction des oxydes de Fe est possible (Eh proche ou inférieur à 350 mV, Figure 109, Figure 110 et Tableau Tableau 35). En conditions abiotiques, la solubilisation de Fe a été plus importante pour D03 que pour D02 du fait d'un potentiel d'oxydo-réduction du premier plus faible (entre 270 et 300 mV pour D03, Figure 110) que le second (entre 310 et 370 mV pour D02, Figure 109). Au temps initial d'incubation et pour un même échantillon de sol, le potentiel Eh est plus élevé en conditions biotiques qu'en conditions abiotiques (Figure 109 et Figure 110). La mise en solution aqueuse des échantillons en conditions abiotiques, quelques jours avant l'introduction de la phase gazeuse et le lancement de l'incubation (T0) inhérent au protocole de stérilisation, pourrait expliquer que le potentiel d'oxydo-réduction soit inférieure à celui pour une condition biotique à T0.

A l'instar des expériences précédentes (cf. 2.4.2), le milieu n'atteint jamais un domaine d'anaérobiose stricte et le potentiel d'oxydo-réduction se situe entre 400 et 200 mV (Figure 108, Figure 109 et Figure 110), ce qui correspond à un domaine d'anaérobiose facultative. Pour D01, aucune évolution de Eh au

cours du temps et aucune différence significative sur la mesure du potentiel d'oxydo-réduction entre la condition biotique et la condition abiotique n'a été observée (Figure 108). Aucune activité microbienne ne semble donc significative pour D01. En revanche, pour D02 et D03, si aucune évolution de la cinétique de Eh n'a été observée en conditions abiotiques, en conditions biotiques, une chute d'environ 150 mV a été mesurée en 43 jours d'incubation (Figure 109 et Figure 110). **Cette baisse de Eh est attribuée au développement d'une activité microbienne responsable d'une solubilisation plus importante de Pb et As pour D02 et D03** (conditions biotiques, Figure 112-a). De plus, une solubilisation croissante de Fe avec le temps, imputable à une activité microbienne, a été observée pour ces 2 échantillons de sol (conditions biotiques, Figure 111) alors qu'aucune évolution cinétique n'a été observée en conditions abiotiques.

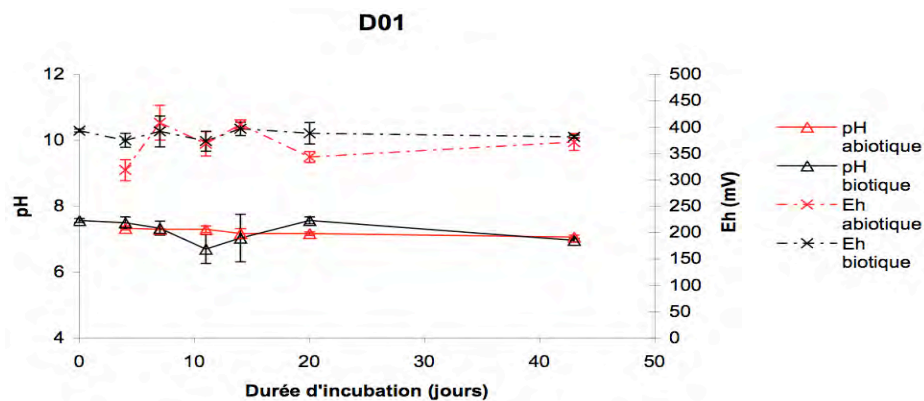


Figure 108 : Cinétiques de pH et Eh pour l'échantillon de sol D01 soumis à une phase gazeuse d'azote en conditions biotiques ou abiotiques.

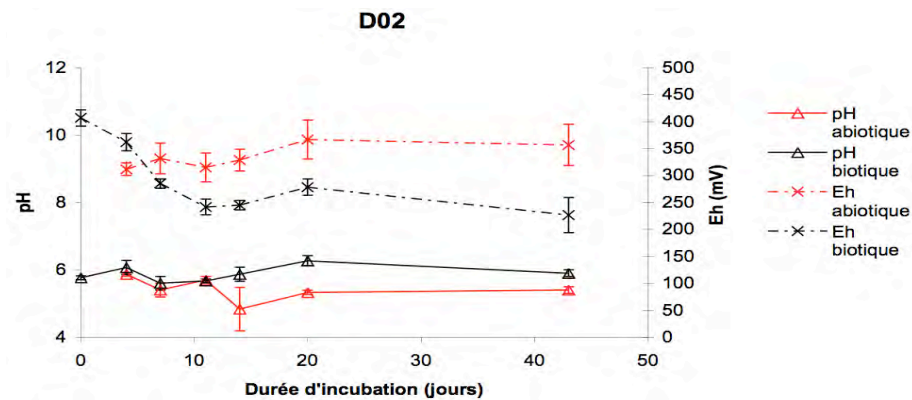


Figure 109 : Cinétiques de pH et Eh pour l'échantillon de sol D02 soumis à une phase gazeuse d'azote en conditions biotiques ou abiotiques.

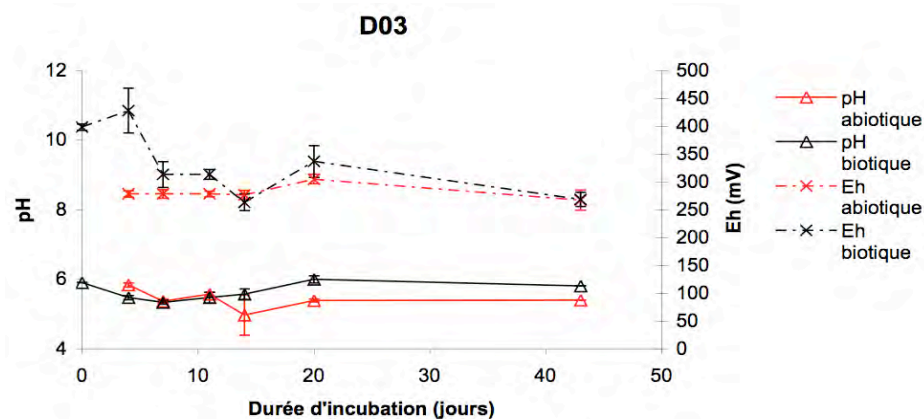


Figure 110 : Cinétiques de pH et Eh pour l'échantillon de sol D03 soumis à une phase gazeuse d'azote en conditions biotiques ou abiotiques.

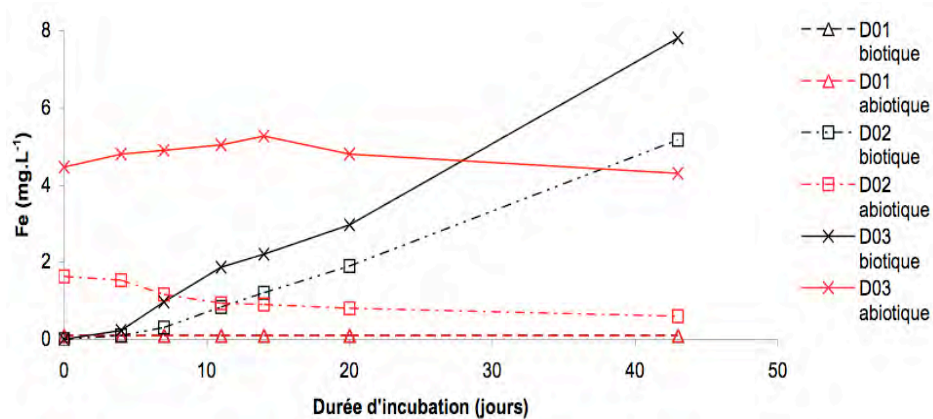


Figure 111 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour les 3 échantillon de sol D01, D02 et D03 soumis à une phase gazeuse d'azote en conditions biotiques ou abiotiques.

Pour D02 et D03, une différence significative de pH (0,5 à 1 unité) a été observée entre la condition biotique et abiotique après une dizaine de jours (Figure 109 et Figure 110). Cette différence n'est pas imputable à la procédure de stérilisation car le phénomène n'a pas été observé pendant les 10 premiers jours d'incubations. Il est probable que l'activité microbienne développée après une dizaine de jours (conditions biotiques), a pu augmenter le pH pour D02 et D03. En effet, les principales réactions microbiennes de réduction, et notamment la réduction des oxydes de Fe, impliquent l'augmentation de pH (Ponnamperuma, 1972).

Pour D01, aucune différence significative de pH n'a été observée tout au long de l'incubation entre une condition biotique et abiotique (Figure 108) et aucun effet biologique sur la solubilisation des ETM n'a été observé (Figure 107-a) y compris pour As. L'absence d'effet biologique pourrait être expliquée par l'environnement hautement toxique de l'échantillon de sol (cf. Tableau 22). De plus, les dénombrements microbiens totaux aérobies et anaérobies ont été les plus faibles pour cet échantillon de sol (Tableau 22). Il semble donc que **ce matériel anthropique (D01) constitue un milieu toxique inhibant toute activité biologique significative de mobilisation des ETM**. De la même manière, pour D02 et D03, aucun effet biologique significatif sur la solubilisation de Zn et Cd n'a été observé. **Aucun effet biologique sur la solubilisation de Zn et Cd n'a donc été significatif pour les 3 échantillons de sol.**

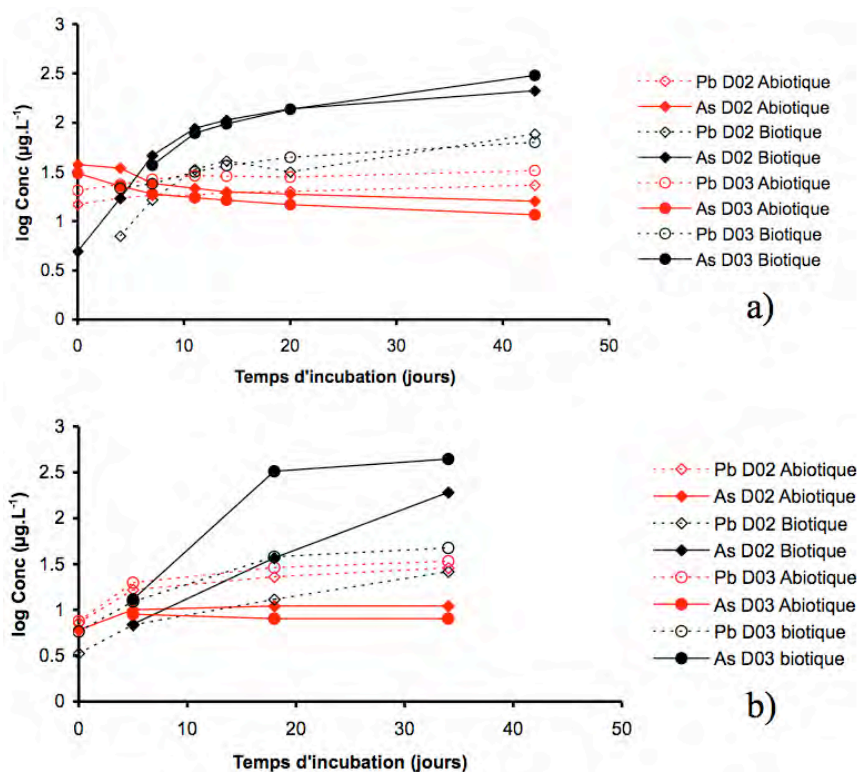


Figure 112 : a) Effet biotique / abiotique sur la solubilisation du Pb et de l'As en D02 et D03 a) sous N₂ et b) sous CO₂.

Pour D02 et D03, un effet biologique significatif a été observé pour As et faiblement pour Pb (Figure 112). L'effet biologique sur la mobilisation de As a eu lieu pour les 2 échantillons de sol en conditions anaérobies, que ce soit pour la phase gazeuse CO₂ ou N₂. A la fin de la durée de l'incubation, les niveaux de concentration en As sont même similaires (log As = 2,5 à 2,6 pour D02 et 2,3 pour D03 c'est-à-dire entre 300 et 400 µg.L⁻¹ pour D02 et 200 µg.L⁻¹ pour D03). **La solubilisation de As est avant tout fonction du caractère anoxique du système.** En revanche, la composition de la phase gazeuse va influencer les cinétiques de solubilisation. En effet, les cinétiques de solubilisation de As sont différentes selon que la phase gazeuse est N₂ ou CO₂ (Figure 112). Cette différence de cinétique suggère que **les activités microbiennes responsables de la solubilisation de As pour une atmosphère de N₂ sont différentes sous une atmosphère de CO₂.** Une phase gazeuse de CO₂ a probablement stimulé les bactéries autotrophes. L'activité microbienne de solubilisation de As peut intervenir de 2 façons différentes : par l'intermédiaire, soit de bactéries ferri-réductrices, soit de bactéries réductrices de l'As(V) en As(III), plus mobile. Cependant, ces bactéries sont en majorité hétérotrophes et il semble donc plus probable que la baisse de pH, induite par le CO₂, est à l'origine des cinétiques différentes de solubilisation ou de la prédominance d'une population bactérienne par rapport à une condition moins acide. Les résultats concernant l'effet d'une augmentation de CO₂ sur l'activité bactérienne sont contrastés et peu nombreux. Kandeler *et al.* (2006) n'observent pas de changement de biomasse microbienne vis-à-vis de l'augmentation de la teneur en CO₂ (doublement de la pCO₂ atmosphérique à 720 µmol.mol⁻¹ CO₂). Les mêmes auteurs précisent qu'à leur connaissance, l'effet d'une teneur élevée en CO₂ sur les fonctions microbiennes du sol a été très peu étudié. Tingey *et al.* (2006) montrent que l'élévation de la teneur en CO₂ (270 ± 50 ppm CO₂ au-dessus de la concentration ambiante de 420 ± 25 ppm) réduit significativement la respiration du sol (dégagement de CO₂ du sol) contrairement à d'autres études où une augmentation de la respiration du sol a plutôt été observée.

La solubilisation de Pb et As est donc imputable à une activité microbienne anaérobie et notamment à la dissolution réductrice microbienne des oxydes de Fe, phase porteuse importante des ETM, en particulier As (Dictor *et al.*, 2003 ; Stollenwerk, 2003 ; Sracek *et al.*, 2004).

3.2.4. Conclusions intermédiaires

Une phase gazeuse pure de CO₂ dans un système fermé eau-sol provoque une solubilisation accrue de Zn par diminution du pH (desorption) et déplacement de l'équilibre calco-carbonique (dissolution de la calcite). Pour D01, le CO₂ permet également la libération de Pb et Cd par dissolution de la calcite. Aucune activité microbienne n'a été observée pour D01. En revanche, pour D02 et D03, Pb et surtout As sont affectés par une condition anoxique et par l'activité microbienne réductrice des oxydes de Fe et/ou de réduction de As(V) en As (III). La procédure d'autoclavage induit un effet augmentant la

variance des concentrations dissoutes des ETM pendant les 20 premiers jours d'incubation, probablement du fait de l'augmentation de la MO dissoute et de la solubilisation de phases porteuses ferriques d'ETM.

3.3. IMPACT D'UNE AUGMENTATION DE LA TENEUR EN CO₂ ET DE CONDITIONS ANOXIQUES SUR LA SOLUBILISATION DES ETM

3.3.1. Introduction

L'objectif de ces expérimentations a été d'observer la solubilisation des ETM pour les échantillons de sol de De plateaux-Hageven (D01, D02, D03) et Flémalle (F01, F02, F03, F04) vis-à-vis d'une augmentation de CO₂(g) en conditions anoxiques par rapport à une condition aérobie. L'attention n'est portée ici que sur l'effet de la phase gazeuse (tous les échantillons sont en conditions biotiques). En cohérence avec le chapitre 2 les conditions expérimentales (hormis la phase gazeuse) sont identiques aux expériences en conditions centrales

3.3.2. Matériels et méthodes

400 mL d'eau distillée stérile ainsi que 40 g d'échantillon de sol humide (ratio liquide / solide de 10 mL.g⁻¹) tamisés à 5 mm dans un environnement stérile, ont été introduits dans les flacons à incuber et agités constamment durant 60 à 80 jours à une température de 14°C.

Pour les expériences dont la phase gazeuse est le **mélange CO₂ / N₂ (20 % / 80 %)**, l'air a tout d'abord été extrait par une pompe à vide à l'aide d'une aiguille stérile au travers du septum durant 20 mn. Le mélange gazeux a ensuite été introduit de la même manière jusqu'à une pression interne de 1,05 atmosphère durant 10 mn. Ces deux opérations (vide et mise à l'équilibre de l'azote) ont été répétées 3 fois. Durant l'incubation, la pression interne a été régulièrement suivie et régulée si une baisse de pression était observée. Pour les expériences dont la phase gazeuse est l'**air**, les flacons ont été hermétiquement fermés, évitant tout équilibre avec l'atmosphère. Néanmoins, la pression interne a été régulièrement suivie et régulée par ajout d'azote jusqu'à pression atmosphérique.

La solution de sol a ensuite été régulièrement prélevée. Le prélèvement de la solution de sol a été fait à l'aide d'une seringue et d'une aiguille stériles au travers du septum. Pour les expériences dont la phase gazeuse est le mélange CO₂ / N₂, le prélèvement des suspensions de sol a été opéré dans une boîte à gants, dont le volume a été préalablement homogénéisé par un balayage d'azote durant 1h30 environ. Les mesures de pH et plus particulièrement Eh n'ont donc pas été biaisées au contact de l'oxygène de l'air. Les suspensions de sol ont ensuite été centrifugées puis filtrées à 0,2 µm. Les solutions filtrées (environ 10 mL) ont été stabilisées par l'ajout de 0,1 % d'acide nitrique suprapur concentré (> 69 %,

Fluka). Les solutions stabilisées ont ensuite été conservées à 4°C jusqu'à analyse. Les concentrations en As, Zn, Pb et Cd ont été mesurées soit par spectroscopie d'absorption atomique (Varian Spectra AA-300) soit enfin par spectrométrie de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS type PQ2+ THERMO ELECTRON).

3.3.3. Résultats et discussions

Effet sur pH, Eh et Fe

La Figure 113 et la Figure 114 présentent le pH en solution pour chaque échantillon de sol (moyenne des triplicats) soumis à une phase gazeuse aérobie ou dopée en CO₂, respectivement. En condition aérobie, les échantillons de sol du site de Flémalle (F01, F02, F03 et F04) ainsi que D01 présentent un pH compris entre 7 et 9, supérieur au pH de 5,5 à 6 mesuré pour D02 et D03 (Figure 113). Une atmosphère concentrée en CO₂ induit une diminution de la variance des valeurs de pH des systèmes eau/sol (Figure 114). Les échantillons de sol de Flémalle ainsi que D01 présentent, sous une phase dopée en CO₂, un pH similaire de 6,5 – 7 (zone tampon pH probablement gouverné par l'équilibre Fe²⁺ / Fe(OH)₃(s)). Pour D02 et D03, le pH varie peu entre les 2 conditions gazeuses et se maintient à une valeur de 5,5 proche du pH naturel de ces échantillons (5,9). Les cinétiques de pH montrent une hausse d'une demi-unité pH après 20 jours d'incubation pour les 2 conditions gazeuses (phénomène plus prononcé sous N₂) et ce phénomène a également été observé précédemment à partir de 10 jours pour D02 et D03 (Figure 109 et Figure 110). Cet effet est attribué à l'activité microbienne réductrice induisant une hausse du pH. Une température plus faible que précédemment (14°C contre 25°C précédemment) explique que la durée d'incubation nécessaire à l'apparition de ce phénomène soit plus importante (20 contre 10 jours d'incubation précédemment). En effet, une température plus faible diminue l'amplitude des phénomènes de croissance et d'activité microbienne. Cependant, une activité microbienne semble également présente pour certains échantillons de sol sans que cela ait entraîné de variation significative au niveau des cinétiques de pH.

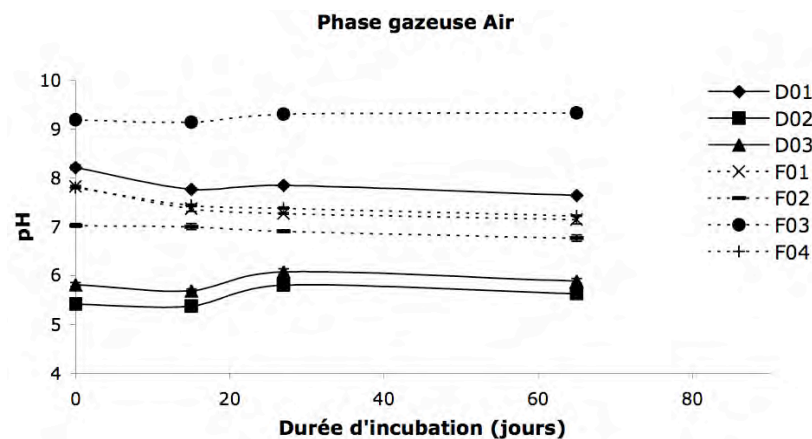


Figure 113 : Cinétiques de pH des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

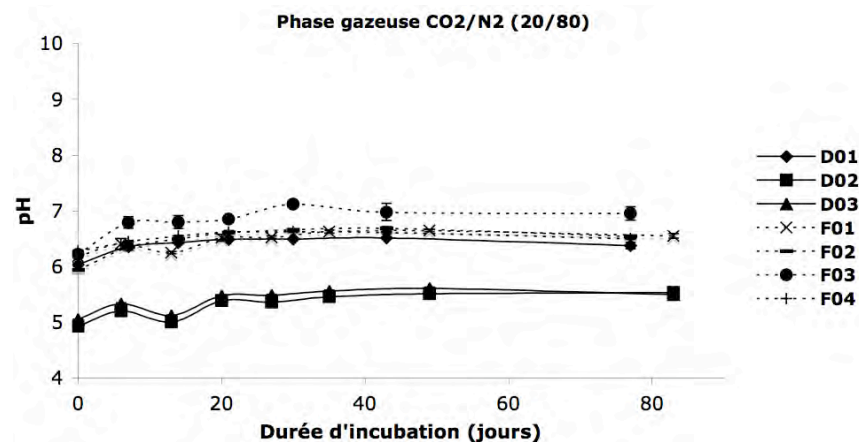


Figure 114 : Cinétiques de pH des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

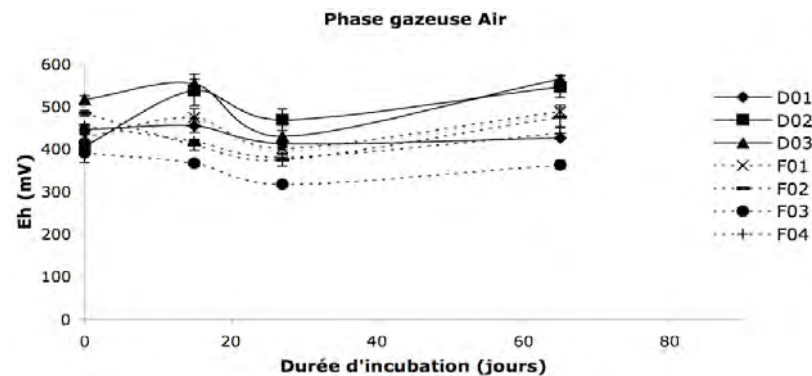


Figure 116 : Cinétiques de Eh des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

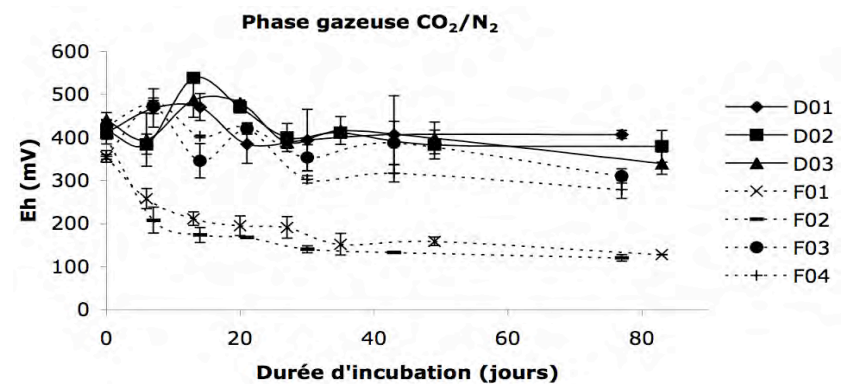


Figure 117 : Cinétiques de Eh des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

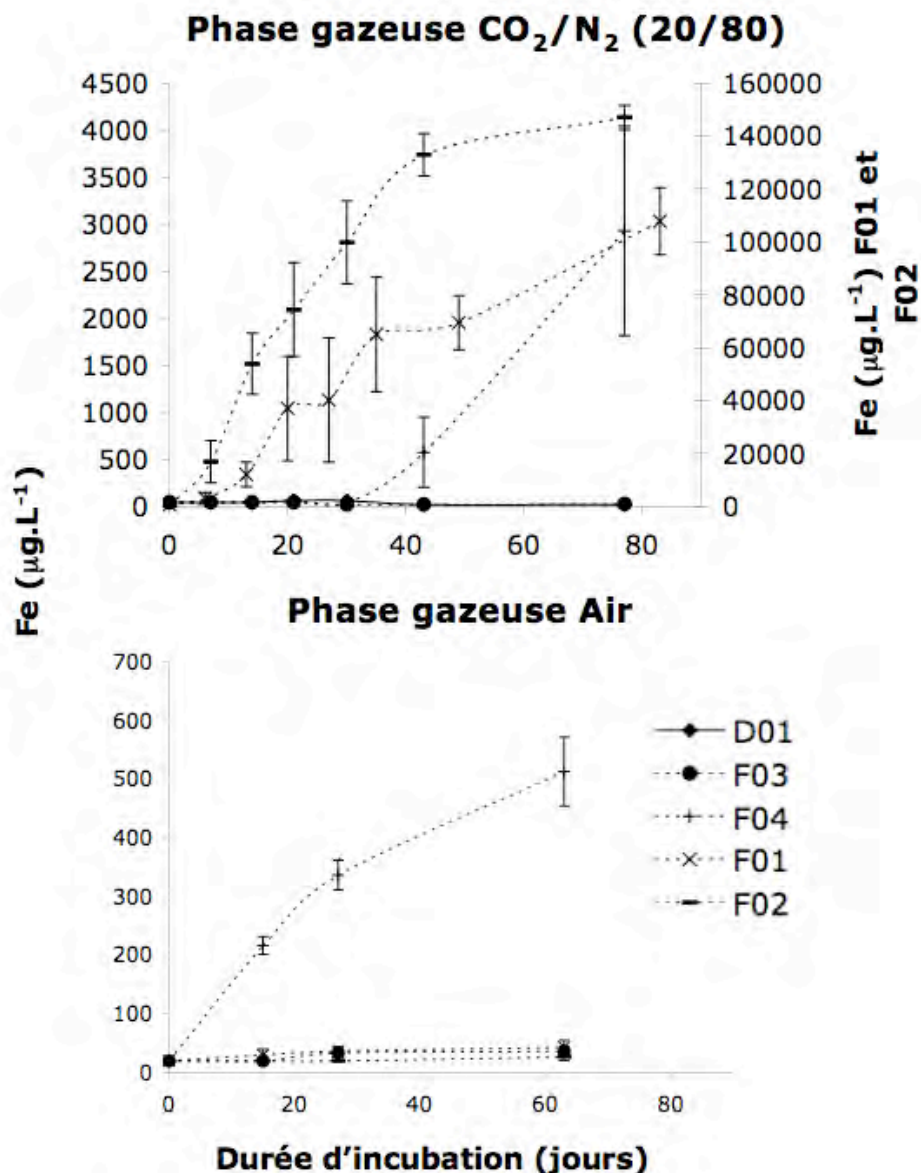


Figure 118 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour D01 et les échantillons de Flémalle (F01, F02, F03 et F04) soumis à une phase gazeuse d'air ou CO₂ / N₂.

En effet, sous une phase gazeuse CO₂ / N₂, F01 et F02 montrent une chute de Eh d'environ 200 mV (jusqu'à une valeur de 150 mV, Figure 117) durant les 30 premiers jours d'incubation, corrélée à une solubilisation très importante de Fe (entre 100 et 150 µg.L⁻¹, Figure 118). Cette observation indique la présence d'une activité microbienne de réduction du Fe pour ces 2 échantillons. Pour les 5 autres échantillons de sol (D01, D02, D03, F03 et F04, Figure 117) une faible réduction d'environ 50 mV du système a été observée du fait du milieu anoxique induit par la phase gazeuse CO₂ / N₂. Sous une phase gazeuse aérobie, le potentiel d'oxydo-réduction est homogène et oxydant (350 à 500 mV) pour l'ensemble des échantillons de sol et aucun phénomène transitoire n'a été observé (Figure 116). Une solubilisation de Fe a été observée pour F04 aussi bien sous une phase gazeuse aérobie que sous une phase gazeuse dopée en CO₂. La solubilisation est cependant supérieure en milieu anoxique (phase

gazeuse CO₂ / N₂) où Eh chute jusqu'aux environs de 300 mV (Figure 117) où la réduction microbienne des oxydes de Fe et Mn est possible (Tableau 35). Pour D02 et D03, la solubilisation de Fe n'a pas été mesurée mais il semble peu probable qu'elle ait été significative du fait de valeurs de Eh supérieures à 350 mV. La solubilisation de Fe pour F01, F02 et F04 induit le relargage des ETM précédemment fixés sur la phase solide.

Effet sur la solubilisation des ETM

Concernant la solubilisation de Zn, par rapport à une phase gazeuse aérobie (Figure 119) **seuls les échantillons de De Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) ont réagi à l'augmentation de la concentration en CO₂** (Figure 120), en particulier D01 où la concentration a été multipliée par 70 (jusqu'à 45 000 µg.L⁻¹). Pour ces échantillons de sol, le pH a été le plus faible sous une atmosphère dopée en CO₂ (Figure 114) ; cependant le pH pour D01 a été relativement proche du pH des échantillons de sol de Flémalle (F01, F02, F03 et F04) où aucun effet significatif du CO₂ n'a été observé. La baisse significative de pH (1 à 2 unités) ne modifie pas significativement la solubilisation des échantillons de sol du site de Flémalle. Les niveaux élevés de la contamination organique du site limite probablement la solubilisation de Zn par rétention sur des molécules organiques complexe (HAP, BTEX, phénols,...). La teneur en argiles plus élevée pour Flémalle contribue probablement également à la rétention de Zn. Pour D01, sous une atmosphère pure de CO₂, la concentration dissoute de Zn avait atteint environ le double avec 100 000 µg.L⁻¹ de Zn (Figure 107-a). Pour D02 et D03, les concentrations dissoutes de Zn ont doublé sous une atmosphère dopée en CO₂ (1 000 et 5 000 µg.L⁻¹, respectivement, Figure 120). Au même titre que pour D01, pour une phase pure de CO₂, la concentration dissoute de ces 2 échantillons de sol a également été doublée (1 800 et 10 000 µg.L⁻¹ pour D02 et D03 respectivement, Figure 107-b). **Ainsi, le passage de 20 à 100 % en volume de CO₂(g) a induit le doublement des concentrations dissoutes de Zn pour les 3 échantillons de sol du site de Plateaux-Hageven (D01, D02 et D03). Pour D01, la réactivité importante de Zn vis-à-vis de l'augmentation de CO₂ laisse penser qu'une quantité importante de Zn est liée aux carbonates.**

Concernant la solubilisation de Cd, par rapport à une phase gazeuse aérobie (Figure 121), seuls D01, D02, D03 et F02 ont réagit de manière significative à l'augmentation de la concentration en CO₂, en particulier pour D01 où sa concentration a été multipliée par 15 (jusqu'à 1500 µg.L⁻¹, Figure 122). Sous une atmosphère pure en CO₂, la concentration dissoute de Cd pour D01 avait atteint une valeur 30 % supérieure (2 000 µg.L⁻¹ environ). **Pour D01, Cd, particulièrement réactif à l'augmentation de CO₂, est très probablement lié en grande partie à des carbonates.** La concentration dissoute de Cd pour D02 et D03 a doublé (facteur multiplicatif sous une phase gazeuse dopée en CO₂ pour atteindre 15 et 20 µg.L⁻¹ respectivement, Figure 121 et Figure 122). La concentration de Cd avait été 2

fois plus importante pour une phase gazeuse pure en CO₂ avec une concentration dissoute d'environ 40 µg.L⁻¹ pour les 2 échantillons de sol. Le comportement est similaire car ces échantillons de sol sont de nature très proches (cf. Figure 35). Pour F02, la concentration dissoute de Cd a été multipliée par 10 (80 µg.L⁻¹) entre une phase gazeuse aérobie et une gazeuse dopée en CO₂. Contrairement à D01, la chute de pH induite par le CO₂ n'a été que très faible (0,5 unité pH, Figure 113 et Figure 114). En revanche, une chute importante de Eh a été observée (environ 200 mV, Figure 116 et Figure 117) ainsi qu'une solubilisation importante de Fe (Figure 111). Un processus biogéochimique de dissolution réductrice microbienne des oxyhydroxydes de Fe semble donc impliqué dans la mobilisation de Cd pour F02. En revanche pour D02 et D03, aucune indication sur les cinétiques de Eh ne prouve l'implication d'activité microbienne et la valeur du potentiel reste supérieure à 350 mV tout au long de l'incubation ce qui laisse penser qu'il n'a pas eu de solubilisation significative du Fe solide. La baisse de pH a pu induire des processus de desorption augmentant la solubilisation de Cd sous une atmosphère dopée en CO₂. Pour D01, où la baisse de pH a été conséquente sous CO₂, une dissolution de Zn solide (carbonates) est probablement également impliquée. Pour F03 et F04, une baisse de pH a été observée en condition anoxique dopée en CO₂ et aurait pu induire une augmentation de la solubilité de Cd. Pourtant, aucune solubilisation significative de Cd n'a été mesurée. Au même titre que Zn, il est probable que la contamination organique importante de ces échantillons de sol a retenu le Cd dans la matrice du sol et limité sa solubilisation. Pour F01, bien qu'une baisse significative de Eh, corrélée à une importante solubilisation de Fe (Figure 111) a été observée, Cd ne semble pas avoir été libéré en concentration significative. Cependant cet échantillon de sol présente les teneurs les plus élevées en Fe libre (Tableau 22) et le Cd dissous a pu être fixé à nouveau sur la matrice solide.

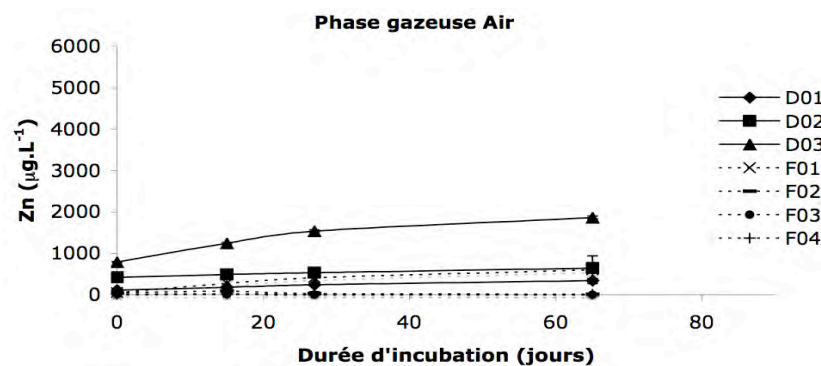


Figure 119 : Cinétiques de solubilisation de Zn des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

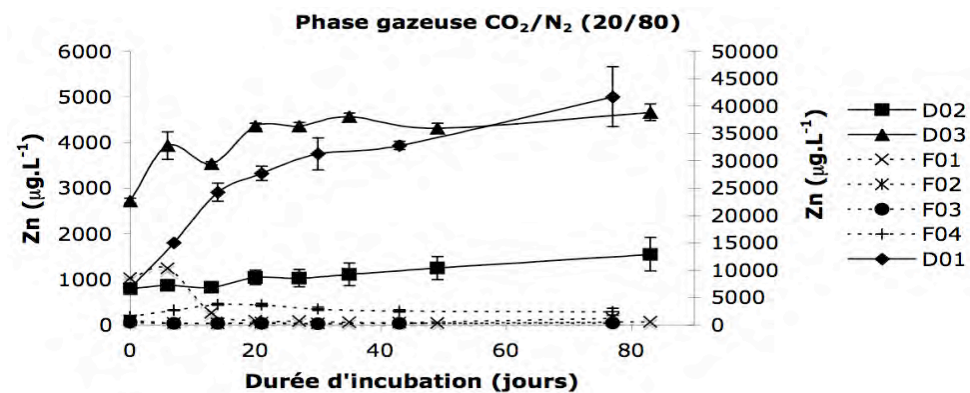


Figure 120 : Cinétiques de solubilisation de Zn des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

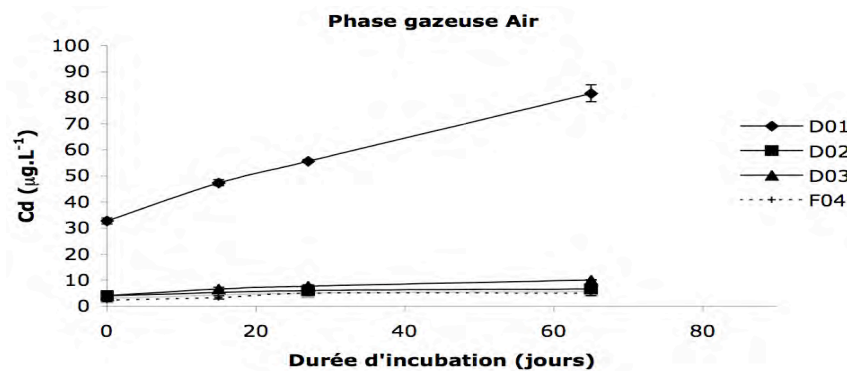


Figure 121 : Cinétiques de solubilisation de Cd des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

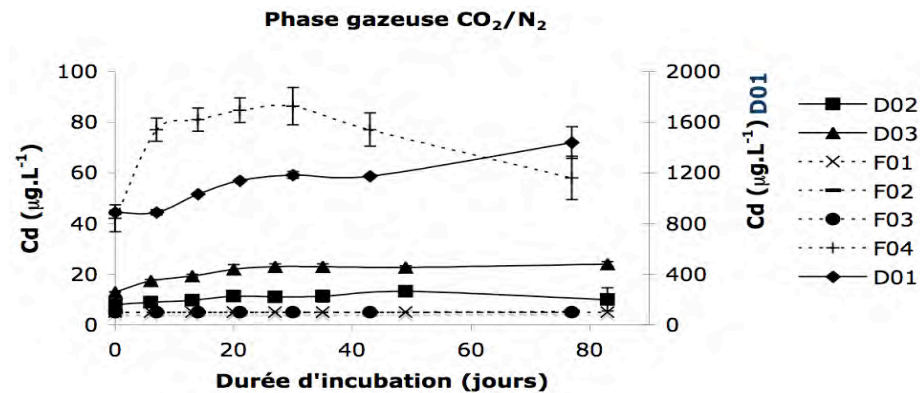


Figure 122 : Cinétiques de solubilisation de Cd des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

Concernant la solubilisation de Pb, pour les 2 conditions gazeuses, seuls les échantillons de sol de De-plateaux-Hageven (D01, D02 et D03) ont relargué des concentrations supérieures à la limite de quantification (Figure 123 et Figure 124). La solubilisation de Pb pour D02 et D03 n'a varié que faiblement entre les 2 conditions gazeuses. En revanche, la solubilisation de Pb observée pour D01 a été environ 10 fois plus importante sous une atmosphère dopée en CO₂. Pour une atmosphère pure de CO₂, une solubilisation 50 % supérieure avait été mesurée pour cet échantillon de sol (Figure 107-a). **La solubilisation de Pb pour D01 est donc particulièrement réactive à l'augmentation de la teneur en CO₂ suggérant une rétention importante de Pb par les carbonates pour cet échantillon de sol anthropisé.** Pour les échantillons de Flémalle, le niveau élevé de la contamination organique est probablement à l'origine de la forte rétention de Pb, empêchant sa solubilisation.

Quatre échantillons de sol (D02, F01, F02 et F04) présentent une solubilisation de As supérieure pour une phase gazeuse dopée en CO₂ par rapport à une phase gazeuse aérobie (Figure 125 et Figure 126). Pour ces 4 échantillons de sol, l'augmentation significative de la solubilité de As pour une phase gazeuse dopée en CO₂ a été observée entre 20 et 30 jours d'incubation, période durant laquelle Eh a diminué de 200 mV pour F01 et F02 (Figure 117). Cette durée d'incubation correspond donc à la durée nécessaire à la mise en place d'une activité microbienne induisant un effet positif et significatif sur la solubilisation de As. La solubilisation accrue de As pour une phase gazeuse CO₂ / N₂ provient d'une condition plus réductrice qu'en conditions aérobies (Figure 116) pouvant induire des activités microbiennes de réduction des oxyhydroxydes de Fe pour F01, F02 et F04 (Figure 111) ou la réduction de As(V) en As(III), plus mobile, probablement pour D02. En effet, ni la solubilisation de Fe (incompatible avec Eh > 350 mV), ni des conditions réellement anoxiques (Van Geen *et al.*, 2004) ne sont forcément nécessaires à la mobilisation de As. Les bactéries réductrices de As(V) sont capables d'utiliser As(V) comme accepteur d'électron lors de respiration anaérobies résultant en une réduction en As(III) et donc à l'augmentation de la mobilité de As. Ces bactéries sont capables de réduire As(V) sous forme adsorbé (Zobrist *et al.*, 2000), autrement dit sans que la phase porteuse soit forcément attaquée. La variance élevée des concentrations significatives de As en solution est probablement imputable au caractère biologique des processus de solubilisation générant une incertitude plus élevée que les processus physico-chimiques.

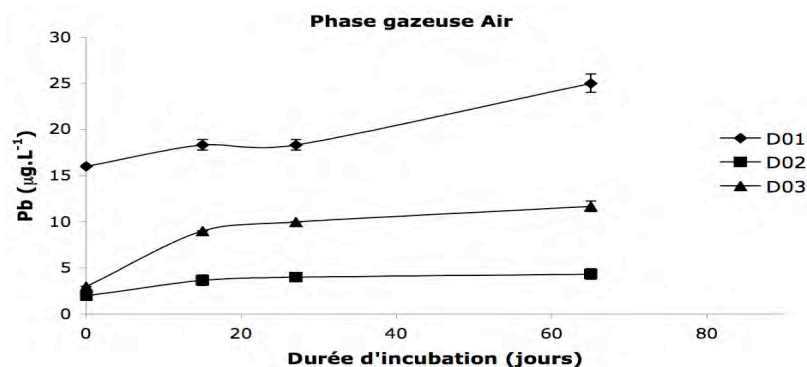


Figure 123 : Cinétiques de solubilisation de Pb des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

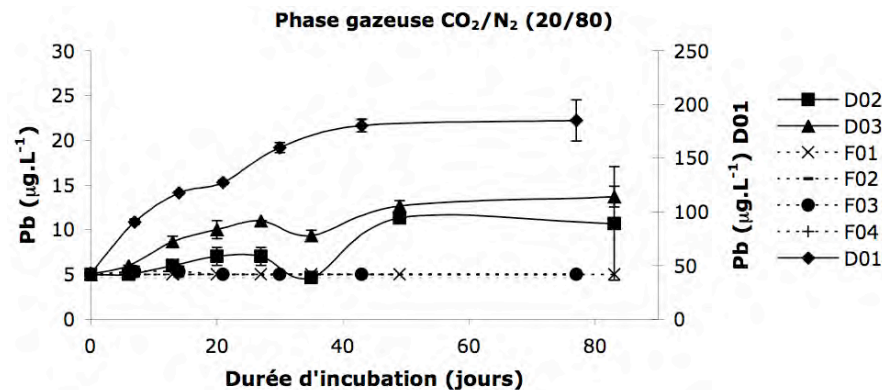


Figure 124 : Cinétiques de solubilisation de Pb des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

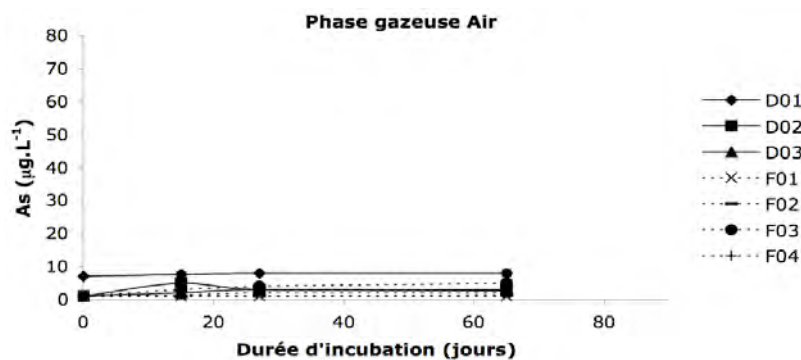


Figure 125 : Cinétiques de solubilisation de As des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse d'air.

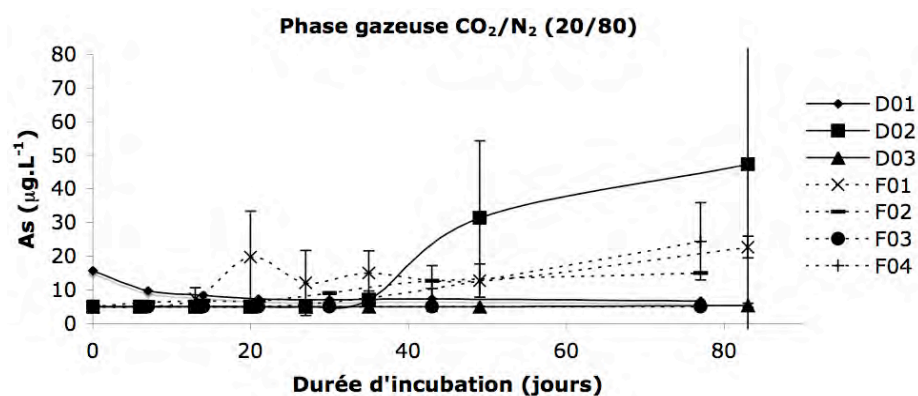


Figure 126 : Cinétiques de solubilisation des échantillons de De Plateaux-Hageven et de Flémalle soumis à une phase gazeuse CO₂/N₂.

3.4. CONCLUSIONS

Pour les échantillons de De plateaux-Hageven, Cd et plus particulièrement Zn ont été hautement réactifs vis-à-vis de l'augmentation de la teneur en CO₂, notamment du fait de la baisse de pH et de la dissolution des carbonates. Pour D01, Pb a également été significativement réactif face à l'augmentation des teneurs en CO₂ (carbonates) et aucune activité microbienne de solubilisation des ETM ne semble présente du fait du caractère hautement toxique de l'échantillon de sol. Pour les échantillons de Flémalle, le CO₂ a probablement induit la solubilisation des carbonates au même titre que D01. Le caractère anoxique a également induit une solubilisation importante de Fe susceptible de relarguer de manière concomitante les ETM en solution. Pourtant, globalement, seule la solubilisation de As a été observée. Il est fort probable que le caractère industriel de cette ancienne cokerie, résultant en une forte contamination organique, limite fortement la solubilisation des éléments métalliques (Pb, Zn et Cd) issu de la dissolution d'une phase porteuse (carbonate, oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al) en fixant à nouveau les éléments sur les molécules organiques. As ne fait pas l'objet d'un tel processus de complexation de surface avec la MO et sa solubilité n'est donc pas limitée par la MO. La solubilisation de As semble particulièrement sensible au caractère anoxique de la phase gazeuse CO₂ / N₂ plutôt qu'à la composition même de cette phase gazeuse, par le fait d'activités biologiques réductrices du Fe ou directement réductrices de As(V) (probablement minoritaire).

4. Estimation et modélisation empirique de la phytodisponibilité des ETM

4.1. INTRODUCTION

Après avoir étudié l'effet de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM, une estimation de leur biodisponibilité est proposée. Il s'agit d'estimer la notion de biodisponibilité sur une plante modèle (*Lolium perenne*) à l'aide d'un dispositif à compartiment permettant un test rapide et aisé. Juste (1988) définit la biodisponibilité comme étant la capacité d'un élément à passer d'un compartiment du sol à un être vivant. Dans le cas d'une plante, on parle de phytodisponibilité. Cette étude a été l'objet d'un stage de Master Recherche « Géosciences et Génie Civil » spécialité « Connaissance et Gestion des sols et des eaux », Parcours Sol, réalisé par Brice Louvel au LIMOS en 2006.

La phytodisponibilité de As, Cd, Pb et Zn pour les 11 échantillons de sol a été divisée en 2 compartiments de la plante : la partie racinaire et les parties aériennes. Parmi les 11 échantillons de sol, quels ont été ceux pour lesquels la fraction en ETM disponible à la plante a été la plus importante ? Les relations entre l'accumulation des ETM dans la plante et les différentes caractéristiques des échantillons de sol ont également été étudiées, par des analyses de corrélation (Chaignon *et al.*, 2003), afin d'extraire des indices sur l'origine et la forme des ETM transférés à la plante. Une dernière étape de modélisation permet de proposer différents modèles d'expression de la concentration accumulée dans la plante, ainsi que les facteurs de transfert sol-plante (ratio entre la concentration dans la plante et la concentration du sol), en fonction des caractéristiques des échantillons de sol. Bien que les modèles empiriques ou semi-empiriques soient bien développés pour l'étude de la mobilité des ETM à l'interface solide-liquide, il semble que pour l'étude de la phytodisponibilité, très peu d'auteurs utilisent l'analyse de régression multiple et encore moins la procédure « stepwise » qui consiste à sélectionner les termes du modèle les plus significatifs (Tudoreanu et Phillips, 2004). Certains auteurs ont cependant construit des modèles mécanistiques de prédiction des concentrations accumulées en ETM dans les plantes (Robinson *et al.*, 2003 ; Verma *et al.*, 2007). Un modèle fiable, précis et valide d'expression du transfert des ETM vers les plantes serait d'un intérêt considérable pour la prédiction des risques d'accumulation des ETM dans la chaîne alimentaire. Il pourrait également permettre de connaître les teneurs maximales permises en rapport avec les caractéristiques du sol (boues d'épuration) pour un sol sans prendre le risque d'un transfert à la chaîne alimentaire.

4.2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.2.1. Estimation de la phytodisponibilité des ETM

Systèmes à compartiments (ou systèmes « rhizobox »)

Lors d'expérimentations classiques en terre, séparer le sol rhizosphérique des racines s'avère être une tâche difficile. De manière conventionnelle, l'opération s'effectue à la main, en « brossant » les racines. Cette technique conduit inévitablement à séparer de manière incomplète les racines des particules du sol et à induire une erreur expérimentale dans l'analyse des concentrations accumulées dans ces racines (Norvell et Cary, 1992).

Pour pallier cet inconvénient, un système à compartiments a été mis au point dans les années 80. La plante et ses racines sont séparées physiquement du sol par une membrane poreuse (Kuchenbuch et Jungk, 1982) ou par plusieurs compartiments adjacents délimités par une membrane poreuse (Youssef et Chino, 1988). Le système développé par Kuchenbuch et Jungk (1982) a été adapté par Philippe Hinsinger (Hinsinger *et al.*, 1992 ; Niebes *et al.*, 1993 ; Guivarch *et al.*, 1999 ; Chaignon *et al.*, 2003). Ce dispositif de culture (Figure 127) a été choisi pour ces nombreux avantages :

- **Récolte non destructive de racines non souillées**: les racines sont séparées du sol par une membrane en nylon de faible diamètre de pores (20 μm). La collecte des racines est facilitée et complètement séparée du sol. Seule la phase aqueuse (exsudats racinaires, solution nutritive) et les micro-organismes (bactéries et champignons) peuvent être échangés au travers de la membrane.
- **Cultures rapides et reproductibles** : ce dispositif de culture hydroponique permet un temps de culture plus court, comparativement aux cultures conventionnels en pots (Chaignon, 2001 ; El-Azab, 2005). De plus, de par sa petite taille, il est parfaitement adapté à la conduite de protocoles expérimentaux en chambres de culture, où il est ainsi possible de multiplier les répétitions et le nombre de modalités. Ce dispositif permet également de travailler dans des conditions plus reproductibles et standardisées par rapport aux cultures en pots ou au champ (Chaignon, 2001). Pour étudier la notion de phytotoxicité, des disques de sols d'une épaisseur de 3 mm sont nécessaires (cas de Cu, Chaignon, 2001). Du fait de cette faible épaisseur, tout le sol peut donc être considéré comme un sol rhizosphérique après quelques jours de culture (Guivarch *et al.*, 1999).



Figure 127 : Dispositif de culture à compartiments.

Les dispositifs en PVC (Chlorure de PolyVinyle), d'un diamètre de 60 mm, ont été lavés à l'acide nitrique 5 % et rincés trois fois à l'eau distillée. Les expériences ont été effectuées en triplicats.

Culture du ray grass

Le ray grass (*Lolium perenne*, cv. Barclay) est une plante modèle robuste, son système racinaire est bien développé et sa culture est facile. Cette monocotylédone produit une quantité importante d'exudats racinaires. Cette plante est couramment cultivée comme plante fourragère. Pichtel et Salt (1998), cité par Arienzo *et al.* (2004), reportent que le ray grass est une espèce adéquate pour la revégétalisation des déchets métallifères ou des sols contaminés par des ETM (Bidar *et al.*, 2007), car elle produit une biomasse importante et peut accumuler des quantités élevées d'ETM extraits des fractions hydrosolubles et donc facilement extractibles du sol.

Une première étape consiste à faire germer des graines de ray grass puis à laisser se développer les plantules pendant 3 semaines. Les plantes sont ensuite cultivées sur chacun des 11 échantillons de sol pendant 1 semaine.

1. **Germination** : les graines ont été désinfectées à l'eau oxygénée (H_2O_2) à 30 % pendant 20 mn puis rincées 3 fois à l'eau distillée. Initialement, 40 graines ont été réparties par système à compartiments, sur du coton. La solution de germination est composée de $600 \mu\text{mol.L}^{-1}$ $CaCl_2$ et $2 \mu\text{mol.L}^{-1}$ H_3BO_3 à pH 6, puis stérilisée à l'autoclave (110°C , 20 mn) (Hinsinger et Gilkes, 1997). La solution de germination monte par capillarité le long d'une mèche de papier-filtre et humidifie le coton où sont disposées les graines. Le dispositif a été placé à l'obscurité jusqu'à germination des graines (1 semaine environ). Enfin, les jeunes plantules ont été placées en phytotron, où la

photopériode est de 16 heures de jour et 8 heures de nuit (température de 24 et 18°C, respectivement et taux d'humidité de 80 %), pendant 3 à 4 jours.

2. **Culture hydroponique** : passée la germination, le nombre de plantules a été réduit à 30 dans chaque dispositif (Figure 128).

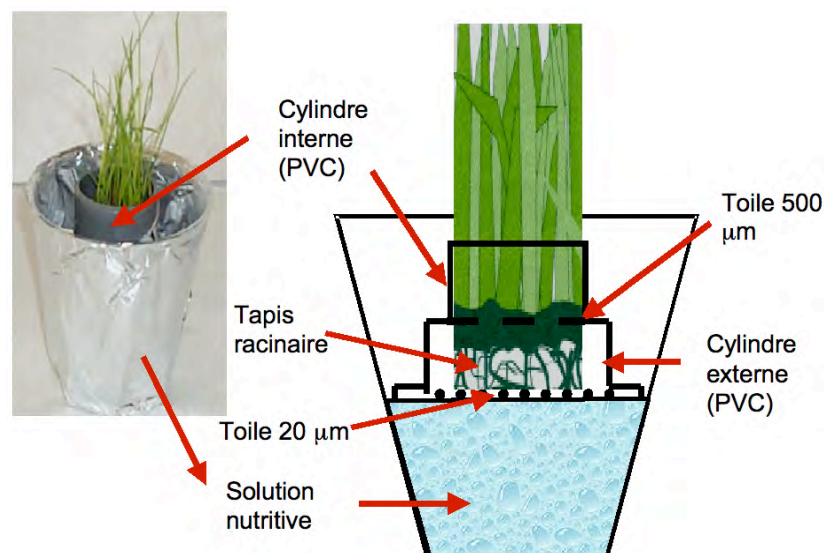


Figure 128 : Schématisation de l'étape intermédiaire de germination (adapté de El-azab, 2005).

La solution nutritive (Tableau 53) a été adaptée de celle utilisée par Hinsinger et Gilkes (1997). En effet, l'étude concernant le transfert de Zn à la plante, $ZnSO_4$ a été retiré de la solution nutritive. Plus riche que la solution nutritive de Hewitt (1966) habituellement utilisée, cette solution permet la culture en condition hydroponique. Le pH a été ajusté à 6 puis la solution nutritive a été stérilisée à l'autoclave (110°C, 20 mn). Les plantes dans leur système à compartiments ont été placées en phytotron pendant 3 semaines.

Tableau 53 : Composition de la solution nutritive ($\mu mol.L^{-1}$).

$Ca(NO_3)_2$	KNO_3	KCl	$MgSO_4$	NaH_2PO_4	FeNa-EDTA	H_3BO_3	$MnCl_2$	$CuCl_2$	Na_2MoO_4
2	2	1	1	0,5	0,05	0,01	0,002	2.10^{-4}	5.10^{-5}

3. **Culture sur sol** : Après 3 semaines de culture hydroponique, les plantes ont été mises en contact avec les disques de sol pendant 1 semaine en phytotron (Figure 129 et Figure 130). Ces disques de 3 mm d'épaisseur (environ 3 g de sol sec) sont situés entre la mèche de papier-filtre et la membrane (Figure 129). La solution nutritive initiale a été remplacée par une solution de même composition, excepté FeNa-EDTA, afin de limiter les phénomènes de complexation avec les métaux. Cette nouvelle solution nutritive a été renouvelée tous les 3 jours. Les 3 dispositifs témoins ont été équipés avec du coton à la place des disques de sol.

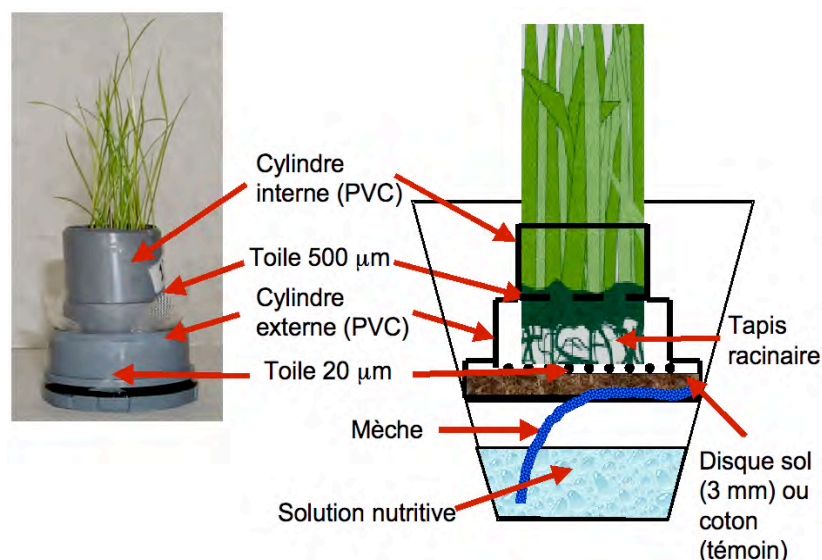


Figure 129 : Schématisation de l'étape finale de culture sur sol (adapté de El-azab, 2005).



Figure 130 : Dispositifs de culture à compartiments en chambre de culture.

Minéralisation des végétaux

Au final, après 4 semaines de culture, le ray grass a été récolté. Les racines ont été séparées des parties aériennes (feuilles) puis mises à l'étuve (60°C, 48h). Séchés et pesés, les échantillons ont été placés dans un mortier, puis broyés en présence d'azote liquide. Entre chaque broyage, le matériel a été nettoyé à l'eau distillée puis à l'éthanol. 200 mg d'échantillon (feuilles ou racines) ont été introduits dans des bombes en téflon avec 2 mL d'eau oxygénée (H₂O₂ à 35 %) et 4 mL d'acide nitrique suprapur (HNO₃ à 65 %). Les bombes ont été placées dans un four micro-onde (Mars 5, 170°C, 15 mn). Les solutions récupérées ont été introduites dans des fioles jaugées de 25 mL, complétées à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Les solutions ont été conservées à 4°C et à l'obscurité jusqu'à analyse. Les concentrations en As, Cd, Pb et Zn ont été mesurées par ICP-MS au service analyse du BRGM.

4.2.2. La statistique U de Mann-Whitney

Afin de s'affranchir de l'hypothèse de normalité (incompatible avec un nombre de répétition égal à 3) nécessaire pour l'utilisation des tests paramétriques (test t de Student, par exemple), des tests non paramétriques ont été utilisés grâce au logiciel XL-STAT 2007.2 sous Mac OSX 10.4. Dans le cadre d'une comparaison entre deux échantillons indépendants, trois chercheurs, Mann, Whitney, et Wilcoxon, ont mis au point séparément un test non paramétrique très similaire qui permet de déterminer si, sur la base des rangs des échantillons, on peut considérer que les échantillons sont identiques ou non en termes de position. Ce test est souvent appelé test de Mann-Whitney, parfois test de Wilcoxon-Mann-Whitney, ou encore Wilcoxon Rank-Sum test (Lehmann, 1977).

Dans le cadre de cette étude, ce test permet de comparer si la bioaccumulation des ETM pour les plantes ayant été en contact avec les échantillons de sol (P2) est significativement différente des concentrations en ETM mesurées pour les plantes issues du dispositif témoin (P1). Si l'on désigne par D la différence de position supposée des échantillons (égale à 0), et par P1 - P2 la différence de position des échantillons, le test permettant de vérifier si l'échantillon P1 est inférieur à l'échantillon P2 est le test unilatéral (dit « à gauche ») supposant les hypothèses suivantes :

- $H_0 : P1 - P2 = D$
- $H_a : P1 - P2 < D$

Le test est positif lorsque l'hypothèse H_a ($P1 - P2 < 0$) est vérifiée, c'est-à-dire si la concentration mesurée pour l'échantillon ayant été en contact avec le sol est significativement différente de celle mesurée dans l'échantillon témoin (la concentration de l'échantillon témoin pouvant être la limite de quantification inhérente à l'appareillage de mesure). La différence statistiquement significative a été fixée à une probabilité inférieure à 20, 10, 5 ou 0,01 %.

4.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.3.1. Effet du sol sur la biomasse

La Figure 131 présente les biomasses (feuilles, racines et plantes entières) récoltées après 4 semaines de culture, dont 1 sur les 11 sols étudiés.

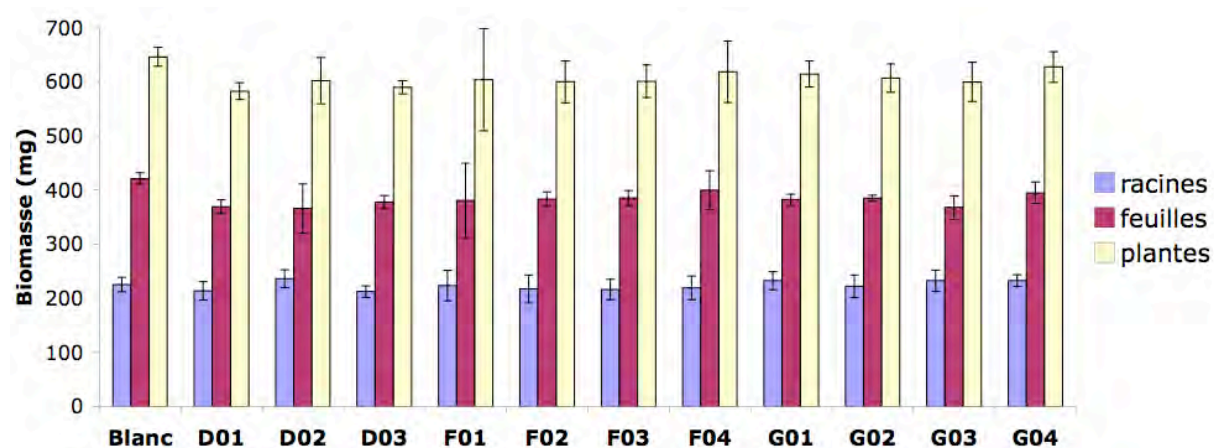


Figure 131 : Biomasses (racines, feuilles et plantes) collectées après 4 semaines de culture dont 1 en contact avec chacun des 11 échantillons de sol. La barre d'erreur correspond à l'écart-type obtenu à partir des expériences en triplicats.

Aucun effet de sol n'a été observé sur les biomasses, que ce soit les feuilles ou les racines (Figure 131). Le dispositif utilisé ne permet donc pas d'estimer la notion de phytotoxicité (Chaignon, 2001) et une même biomasse est produite quel que soit le niveau de phytodisponibilité des ETM. Ce constat permet de discuter de l'accumulation des ETM dans les différentes parties de la plante en terme de concentration plutôt qu'en terme de quantité.

4.3.2. Phytoaccumulation des ETM

Les concentrations en As, Cd, Pb et Zn dans les feuilles et les racines sont reportées dans le Tableau 54 et le Tableau 55. La moyenne et l'écart-type sont présentés, ainsi que la probabilité d'un transfert significatif des ETM par rapport aux concentrations mesurées pour les dispositifs témoins.

Tableau 54 : Concentrations des ETM mesurées dans les feuilles (différence significative par rapport au blanc : $p < 0,2^*$, $p < 0,1^{**}$, $p < 0,05^{***}$, $p < 0,0001^{****}$; Test U de Mann-Whitney). Les valeurs en italique correspondent à la limite de quantification de $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids sec.

Feuille	As (mg.kg^{-1})	Cd (mg.kg^{-1})	Pb (mg.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})
Témoin	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	1,3 ± 0,4	16,5 ± 6,5
D01	0,4 ± 0,2	1,2 ± 0,6 ^{***}	5,0 ± 1,8 ^{***}	56 ± 27 ^{***}
D02	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	1,8 ± 2,1	2,7 ± 1,8*	56 ± 12 ^{***}
D03	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	1,1 ± 1,2	2,2 ± 0,7*	92 ± 18 ^{***}
F01	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	1,5 ± 0,5	31,5 ± 6,5 ^{***}
F02	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	3,1 ± 0,4 ^{***}	77 ± 38 ^{***}
F03	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	0,3 ± 0,1 ^{****}	2,8 ± 1,9*	24 ± 3*
F04	0,29 ± 0,07 ^{****}	0,4 ± 0,3 ^{****}	3,8 ± 3,7*	34 ± 11 ^{**}
G01	0,29 ± 0,07 ^{****}	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	2,0 ± 0,8*	43 ± 25 ^{**}
G02	0,5 ± 0,4 ^{****}	0,29 ± 0,07 ^{****}	1,7 ± 0,9	32 ± 18 ^{**}
G03	0,29 ± 0,07 ^{****}	0,4 ± 0,3 ^{****}	2,8 ± 1,4*	27 ± 14*
G04	0,3 ± 0,1 ^{****}	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	2,5 ± 0,8 ^{**}	22 ± 8*

Tableau 55 : Concentrations des ETM mesurées dans les racines (différence significative par rapport au blanc : $p < 0,2^*$, $p < 0,1^{**}$, $p < 0,05^{***}$, $p < 0,0001^{****}$; Test U de Mann-Whitney). Les valeurs en italique correspondent à la limite de quantification de $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ de poids sec.

Racine	As (mg.kg^{-1})	Cd (mg.kg^{-1})	Pb (mg.kg^{-1})	Zn (mg.kg^{-1})
Témoin	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	<i>< 0,25 ± 0</i>	9,3 ± 6,6	12,1 ± 1,3
D01	4,2 ± 4,0 ^{***}	43 ± 29 ^{***}	51 ± 42 ^{***}	333 ± 314 ^{***}
D02	0,54 ± 0,07 ^{***}	5,2 ± 2,5 ^{***}	19,7 ± 10,1 ^{**}	107 ± 22 ^{***}
D03	0,46 ± 0,07 ^{***}	5,0 ± 0,3 ^{***}	9,8 ± 2,4	537 ± 47 ^{***}
F01	<i>< 0,25 ± 0,00</i>	0,4 ± 0,1 ^{****}	12,4 ± 5,6	75 ± 59 ^{***}
F02	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2 ^{***}	42 ± 34	269 ± 226 ^{***}
F03	0,7 ± 0,6 ^{***}	6,5 ± 10,5 ^{***}	18,7 ± 3,5 ^{**}	31 ± 15 ^{***}
F04	1,9 ± 1,7 ^{***}	7,9 ± 6,1 ^{***}	24,5 ± 19,4 ^{**}	78 ± 84 ^{***}
G01	0,8 ± 0,2 ^{***}	0,5 ± 0,3	10,3 ± 1,7	48 ± 46 ^{***}
G02	1,3 ± 0,7 ^{***}	0,29 ± 0,07 ^{****}	9,2 ± 4,9	27 ± 11 ^{***}
G03	0,7 ± 0,2 ^{***}	0,3 ± 0,1 ^{****}	25 ± 31	38 ± 32 ^{***}
G04	0,8 ± 0,2 ^{***}	0,4 ± 0,3 ^{****}	13,2 ± 6,7*	26,3 ± 19,5 ^{***}

Les concentrations en polluants inorganiques sont supérieures pour les racines que pour les feuilles (Tableau 54 et Tableau 55). Bidar *et al.* (2007) font le même constat sur l'étude du transfert de Cd, Zn et Pb de sol contaminés vers *Lolium perenne*. Ce constat a également été vérifié pour d'autres plantes et par différents auteurs, au sujet de As (Smith *et al.*, 1998 ; Madejon *et al.*, 2003 ; Madejon et Lepp, 2006), de Pb (Dahmani-Muller *et al.*, 2000 ; Kohler *et al.*, 2000-a ; Dahmani-Muller *et al.*,

2001 ; Hozhina *et al.*, 2001), Cd et Zn (Green *et al.*, 2006). Globalement, et indépendamment des concentrations totales dans les sols, le Zn a été l'ETM dont la concentration dans les plantes a été la plus importante aussi bien dans les feuilles que dans les racines, suivi de Pb, Cd et As. Cependant, dans le cas des échantillons de sol issus du site de Gallego, les concentrations en As accumulées ont été supérieures aux concentrations de Cd, mais les valeurs se situent très près de la limite de quantification. Il est donc proposé de définir suivant les concentrations accumulées en ETM l'ordre de préférentiel de transfert à la plante : $Zn \gg Pb > Cd > As$ (Chojnacka *et al.*, 2005).

Bien qu'absentes des solutions de germination et de culture, des concentrations significatives de Pb et Zn ont été mesurées pour les plantes témoins (Tableau 54 et Tableau 55). Ces concentrations proviennent vraisemblablement de la somme des multiples impuretés, présentes dans chacun des réactifs utilisés pour préparer les solutions, et ont été accumulées tout au long de la période de culture (4 semaines).

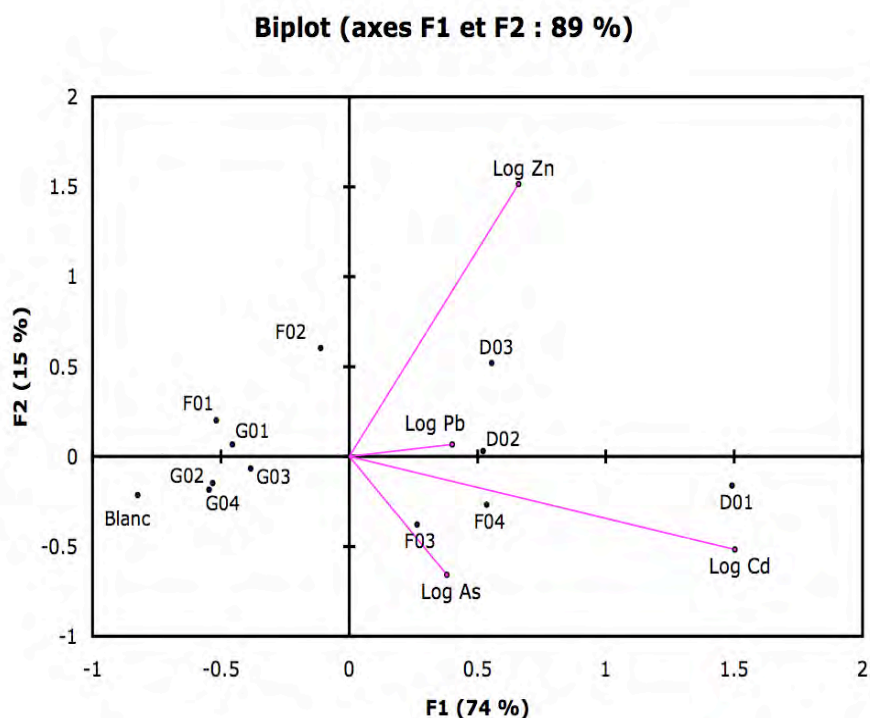


Figure 132 : Biplot de corrélation issu de l'ACP effectuée sur les concentrations en ETM accumulées dans les plantes pour les 11 échantillons de sol et l'échantillon témoin (Blanc).

Une ACP a été effectuée sur le logarithme des concentrations accumulées dans les plantes (feuilles + racines) en tant que variables et pour les 11 échantillons de sol et l'échantillon témoin (« Blanc ») en tant qu'observations. La transformation logarithmique a permis de s'affranchir de l'effet d'échelle ainsi que de rapprocher la distribution des données vers une distribution normale, afin d'opérer l'ACP à partir d'une matrice de variance-covariance. Le biplot de corrélation (représentant les observations et les variables sur un même graphique, Figure 132) indique que la majeure partie de la variance est

représentée par la première composante de l'ACP (74 % contre 15 % représentés par la deuxième composante). Sur la première composante sont répartis les échantillons de sol (observations) dont les ETM ont été les moins disponibles dans le domaine négatif de la composante (« Blanc ») et les plus disponibles dans le domaine positif de la composante (D01). D'après les variables ($\log [Zn]$, $\log [Pb]$, $\log [Cd]$ et $\log [As]$, Figure 132), la deuxième composante représente la prédominance d'un ETM phytoaccumulé avec Zn dans le domaine positif de la composante et As dans la partie négative de la composante. La projection des variables suivant ces deux composantes permet donc d'observer quels sont les échantillons de sols et quels sont les ETM plus ou moins phytodisponibles. **Les échantillons du site de De Plateaux Hageven (D01, D02 et D03) s'avèrent être les échantillons de sol dont les polluants inorganiques ont été accumulés en plus grande concentration dans la plante, en particulier D01.** A l'inverse, les échantillons de sol issus du sous bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04) ont été les échantillons pour lesquels la phytodisponibilité des ETM a été particulièrement faible (Tableau 56). Les échantillons de Flémalle (F01, F02, F03 et F04) se situent entre, avec F02 pour lequel Pb et Zn ont été préférentiellement accumulés par la plante et, F03 et F04 pour lesquels Cd et As ont été préférentiellement accumulés.

Tableau 56 : Concentrations moyennes en ETM accumulés dans les plantes pour chaque site d'étude en comparaison aux niveaux rencontrés pour différentes plantes (en $mg.kg^{-1}$ de poids sec). Sont présentés les niveaux de concentrations généralement rencontrés dans les plantes (Normal), élevées ou toxiques (Toxique ou excessif) et tolérables dans les cultures (d'après Kabata-Pendias et Pendias, 2001). ^aen poids frais.

	De Plateaux Hageven	Flémalle	Gallego	Normal	Toxique ou excessif	Tolérable dans les cultures
As	0,8 ± 1,1	0,5 ± 0,4	0,6 ± 0,3	1 - 1,7	5 - 20	0,2 ^a
Cd	7,3 ± 8,6	1,6 ± 2,3	0,3 ± 0,1	0,05 - 0,2	5 - 30	0,05 - 0,5
Pb	12 ± 11	11 ± 8	7 ± 6	5 - 10	30 - 300	0,5 - 10
Zn	160 ± 100	68 ± 65	33 ± 20	27 - 150	100 - 400	50 - 100

Pour les échantillons de sol de Gallego et Flémalle, les teneurs en ETM accumulées dans les plantes sont à un niveau de concentration généralement rencontré dans les plantes, mais la concentration en As serait supérieure à la concentration tolérée dans les cultures (Tableau 56). **En revanche, pour les échantillons de sol de De Plateaux-Hageven, les concentrations accumulées de Cd, Pb et Zn sont supérieures à la « normale » et les concentrations de Zn, et plus particulièrement Cd pourraient présenter un risque de toxicité pour l'Homme et les animaux.** L'accumulation de Cd est pernicieuse car elle atteint des niveaux de concentration préoccupants avant d'atteindre le seuil de phytotoxicité (McLaughlin *et al.*, 2000). Aucun effet toxique, dans les conditions de l'expérience (effet après 1 semaine d'exposition des plantes avec le sol), n'a été observé sur les biomasses (Figure 131).

4.3.3. Bioaccumulation et facteurs de transfert

Pour chaque ETM, les facteurs de bioaccumulation ont été calculés comme étant le ratio entre les concentrations accumulées dans les feuilles (ou les racines), et les concentrations totales dans les échantillons de sol (Figure 133 et Figure 134) (Roca et Vallejo, 1995 ; Dinelli et Lombini, 1996 ; Hope, 1995 ; Rodriguez *et al.*, 2002 ; Tome *et al.*, 2003 ; Chojnacka *et al.*, 2005 ; Bidar *et al.*, 2007). Les facteurs de transfert, représentant le ratio entre la bioaccumulation des ETM dans la plante entière et les concentrations totales dans le sol, sont également présentés.

Facteurs de bioaccumulation

D'après la Figure 133, globalement, Cd et Zn ont été les ETM accumulés en plus fortes concentrations dans les feuilles. Le Pb est également bien placé dans le cas de Gallego. Toutes les valeurs moyennes sont inférieures à 1, ce qui signifie que les concentrations moyennes accumulées en ETM n'ont pas été supérieures ou égales à la concentration totale des échantillons de sols (exception pour D02 avec un facteur maximum de bioaccumulation en Cd égal à 1,77).

Facteurs de bioaccumulation (feuilles)

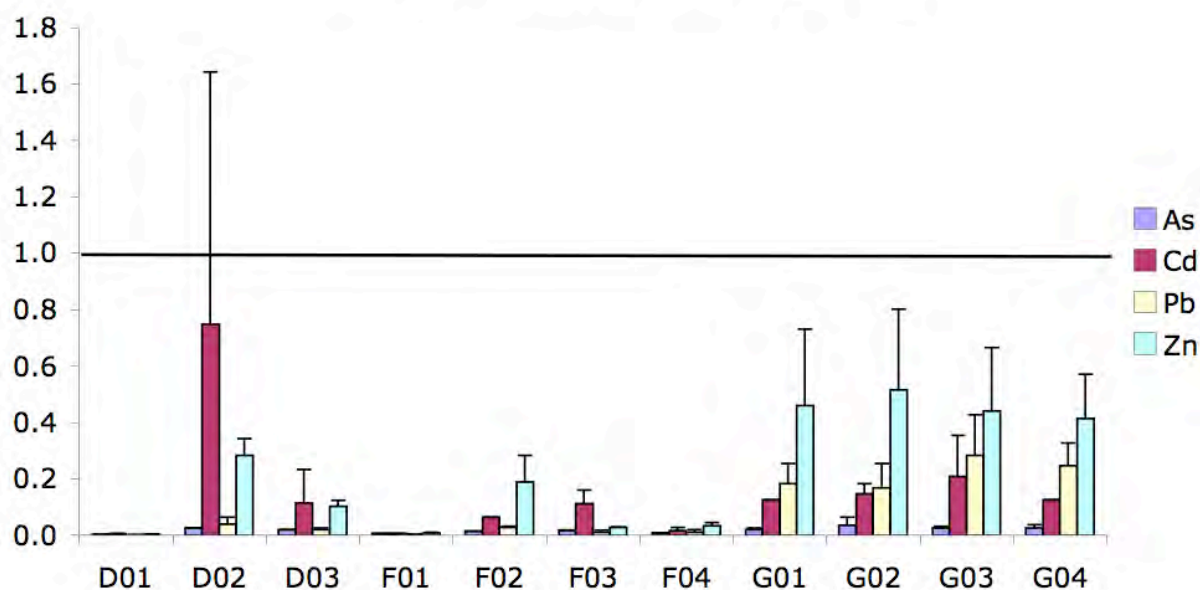


Figure 133 : Facteurs de bioaccumulation de As, Cd, Pb et Zn par le ray grass au niveau des feuilles pour les 11 sols étudiés. La barre d'erreur correspond à l'écart-type obtenu à partir des expériences en triplicat.

D'après la Figure 134, globalement, Pb, Cd et dans une moindre mesure, Zn, ont été les ETM accumulés en plus fortes concentrations dans les racines. L'échantillon de sol G03 se démarque par un facteur moyen de bioaccumulation supérieur à 2 pour Pb. Un facteur moyen de bioaccumulation supérieur à 2 a également été observé dans le cas du Cd, pour les échantillons D02 et F03.

Facteurs de bioaccumulation (racines)

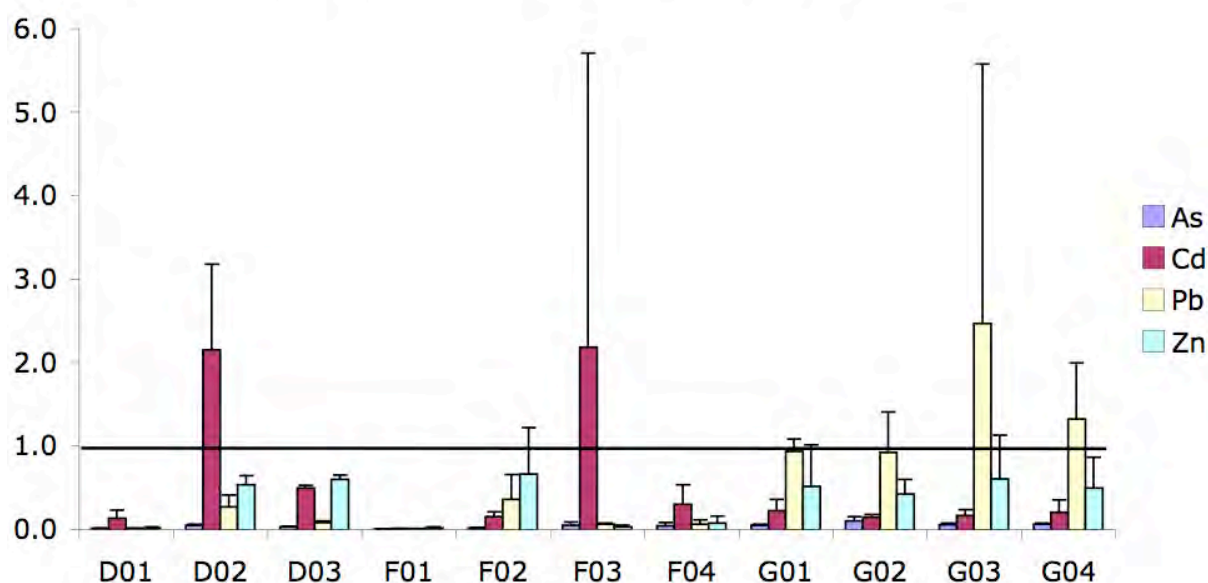


Figure 134 : Facteurs de bioaccumulation de As, Cd, Pb et Zn par le ray grass au niveau des racines pour les 11 sols étudiés. La barre d'erreur correspond à l'écart-type obtenu à partir des expériences en triplicat.

Les facteurs de bioaccumulation (feuilles et racines) pour D01 et F04 sont très proches de 0. Pourtant, les concentrations en ETM phytoaccumulées pour ces 2 échantillons de sol sont parmi les plus élevées (Figure 132). Pour D01, les concentrations accumulées en Cd sont même toxiques ($16 \pm 11 \text{ mg.kg}^{-1}$). Ceci provient du fait que des concentrations en ETM dans les échantillons de sol sont particulièrement élevées ce qui diminue le facteur de bioaccumulation (Tableau 22) pour D01 et F04. Les facteurs de bioaccumulation ne reflètent donc pas la quantité d'ETM transférée à la plante ni la notion de toxicité mais seulement la propension de la plante à accumuler un contaminant à un niveau supérieur ou non à celui du sol.

Un comportement identique a été observé pour les 4 échantillons de sol issus du sous-bassin Gallego (G01, G02, G03 et G04). D02 et D03 se comportent également de manière similaire en termes d'accumulation préférentielle des ETM que ce soit pour les feuilles ou les racines. Cette observation s'explique par la nature des échantillons de sol. En effet, le dendogramme de similarité (Figure 35) montre un indice de similarité le plus élevé pour D02 et D03 et indique que les échantillons de sol du site de Gallego sont relativement homogènes.

Il apparaît que Zn a tendance à être accumulé dans les feuilles alors que Pb est accumulé dans les racines. Cd est accumulé aussi bien dans les feuilles que dans les racines tandis que le transfert de As est faible quel que soit le compartiment de la plante.

Facteurs de transfert

Le facteur de transfert FT correspond au ratio entre la concentration d'un ETM dans la plante et la concentration dans le sol (Équation 31) :

$$FT = [ETM]_{\text{plante}} / [ETM]_{\text{sol}}$$

Équation 31 : Expression du facteur de transfert FT, $[ETM]_{\text{plante}}$ étant la concentration accumulée de l'ETM dans la plante (mg.kg^{-1} de matière sèche) et $[ETM]_{\text{sol}}$ la concentration de l'ETM de l'échantillon de sol (mg.kg^{-1} de matière sèche).

D'après le Tableau 57, les facteurs de transfert sol-plante (médiane) suivent l'ordre FT(Zn) > FT(Cd) > FT(Pb) > FT(As). D'après Overesh *et al.* (2007), les facteurs de transfert sol-plante suivent l'ordre : FT(Zn) > FT(Cd) > FT(As) > FT(Pb). Le facteur de transfert de Pb, dans cette étude, a été supérieur à celui de As. D'après Alloway (1995), par rapport à différentes espèces de plantes, les facteurs de transfert de Cd déterminés ici ($0,3 \pm 0,6$) seraient faibles (entre 1 et 10 généralement) alors que ceux pour Pb ($0,3 \pm 0,5$) seraient élevés (entre 0,01 et 0,1 généralement). Pour As, les facteurs de transfert sont généralement compris entre 0,01 et 0,1 ($0,03 \pm 0,02$ dans cette étude) et sont comparativement plus faibles que celui des autres éléments.

Tableau 57 : Facteurs de transfert sol-plante pour As, Cd, Pb et Zn obtenus pour les 11 échantillons de sol.

FT	As	Cd	Pb	Zn
D01	0,004 ± 0,004	0,05 ± 0,03	0,004 ± 0,003	0,008 ± 0,006
D02	0,037 ± 0,004	1,30 ± 0,99	0,13 ± 0,08	0,38 ± 0,07
D03	0,025 ± 0,002	0,25 ± 0,07	0,040 ± 0,008	0,28 ± 0,03
F01	0,006 ± 0,000	0,008 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,012 ± 0,006
F02	0,016 ± 0,002	0,10 ± 0,02	0,15 ± 0,11	0,37 ± 0,21
F03	0,028 ± 0,015	0,8 ± 1,3	0,030 ± 0,008	0,029 ± 0,008
F04	0,020 ± 0,015	0,12 ± 0,09	0,03 ± 0,02	0,05 ± 0,03
G01	0,031 ± 0,009	0,16 ± 0,05	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,4
G02	0,06 ± 0,04	0,15 ± 0,02	0,4 ± 0,2	0,5 ± 0,2
G03	0,037 ± 0,009	0,19 ± 0,08	1,1 ± 1,2	0,5 ± 0,3
G04	0,04 ± 0,01	0,16 ± 0,06	0,7 ± 0,3	0,4 ± 0,2
moyenne	0,03 ± 0,02	0,3 ± 0,6	0,3 ± 0,5	0,3 ± 0,3
mediane	0,0016	0,12	0,11	0,25

Le faible écart-type des facteurs de transfert sol-plante de As ($0,03 \pm 0,02$), comparativement aux autres ETM, suggèrent que le transfert à la plante est indépendant de la source de As dans le sol (Madejon et Lepp, 2007 ; Bhattacharya *et al.*, 2007). L'« effet de sol » mineur pour As a également été

observé en ce qui concerne la solubilité de As, qui a été fortement influencée par les variations des facteurs environnementaux par rapport à l'« effet de sol ». Les concentrations en ETM accumulées dans les plantes sont-elles directement corrélées aux concentrations totales des échantillons de sol ou à la fraction mobile de l'ETM dans le sol (obtenue au chapitre 2) ? Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques et minéralogiques des échantillons de sols susceptibles de donner une indication quant à l'accumulation des ETM dans les plantes ?

4.3.4. Facteurs du sol indicateurs du transfert des ETM à la plante

Des corrélations entre les concentrations en ETM accumulés dans les plantes et les caractéristiques des échantillons de sol ont été recherchées (Chaignon *et al.*, 2003) (Tableau 58). Onze variables ont été sélectionnées comme jouant un rôle potentiellement majeur sur la mobilité et le transfert des ETM à la plante. Les données ont été transformées en logarithme (base 10) afin d'améliorer la normalité de leur distribution.

Tableau 58 : Matrice de corrélation (Pearson) entre phytoaccumulation des ETM et les principales caractéristiques des échantillons de sol. Les données sont en logarithme. Les corrélations significatives sont en gras ; $p < 0,1^*$; $p < 0,05^{**}$; $p < 0,001^{***}$.

Variables	Conc. Totales	MO	pH	argiles	Al libre	Fe libre
Zn plante	0,52	0,52	-0,70**	-0,30	0,29	0,20
Cd plante	0,63**	0,18	-0,40	-0,73**	0,59	0,43
Pb plante	0,50	0,32	0,02	-0,18	0,31	0,48
As plante	0,67**	0,01	0,29	-0,03	-0,00	0,17

Variables	CEC	Ca ech	Mg ech	Na ech	Kech
Zn plante	-0,13	-0,28	-0,50	-0,65**	-0,65**
Cd plante	-0,53	-0,36	-0,86***	-0,60	-0,67**
Pb plante	-0,09	0,04	-0,35	-0,41	-0,17
As plante	-0,10	-0,05	-0,34	-0,07	-0,24

Les teneurs en ETM dans les plantes sont significativement corrélées à la concentration totale dans les sols pour Cd (Sillanpää et Jansson, 1992 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001) et As (NRC, 2001 ; Hossain, 2006 ; Rahman *et al.*, 2007) uniquement (Tableau 58). Pour Zn, des corrélations significatives ont été obtenues avec le pH du sol ainsi que la fraction échangeable de Na et K. Un faible pH induit une solubilité et un transfert à la plante plus important de Zn. Les corrélations obtenues avec les ions alcalins Na^+ et K^+ , essentiels à la plante, sont un indice quant à la spéciation de Zn dans la solution de sol. Par un phénomène de compétition, des fractions échangeables élevées de ces nutriments limitent l'absorption de Zn par la plante et inversement. Ces espèces mono-chargées (Na^+ et K^+) sont moins bien assimilées aux dépens d'une forme de Zn également monochargée (ZnOH^+ , ZnHCO_3^+). Pour Cd, une corrélation significative avec la fraction échangeable de K, indique

également que des espèces monochargées (CdOH^+ , CdHCO_3^+) ont probablement été présentes dans la solution de sol et prélevées préférentiellement par les plantes. La corrélation plus élevée avec la fraction échangeable de Mg (Mg^{2+} ; $r = -0,86$; $p < 0,001$) semble indiquer que l'espèce divalente Cd^{2+} a été prélevée en plus grande quantité. La concentration phytoaccumulée de Cd est également corrélée avec la teneur en argiles des échantillons de sol. Une teneur élevée en argiles retient Cd dans le sol et limite donc son transfert à la plante au même titre que sa solubilité (Tableau 38).

4.3.5. Phytodisponibilité en lien avec la mobilité des ETM

Afin d'estimer le lien entre phytodisponibilité et mobilité des ETM, un indicateur a été calculé comme étant la corrélation entre les concentrations en ETM accumulées dans la plante et la fraction mobile, estimée comme étant la moyenne des concentrations des 8 expériences non centrales du plan d'expérience du chapitre 2. Cette variable a été mesurée au temps final d'incubation (60 jours) afin de représenter le système à un état d'équilibre le plus proche de l'équilibre et sera nommé « Dissous » dans le Tableau 59.

Tableau 59 : Matrice de corrélation (Pearson) des concentrations en Zn (niveau de différence significative : $p < 0,1^*$; $p < 0,05^{**}$; $p < 0,001^{***}$).

	Plante
As Dissous	0,34
Cd Dissous	0,88***
Pb Dissous	0,36
Zn Dissous	0,81**

Des corrélations positives et significatives ont été calculées entre les concentrations de Cd et Zn accumulées dans la plante et leurs fractions mobiles (Tableau 59). Ainsi, la fraction mobile de Cd et Zn soumise à la variation des facteurs environnementaux a majoritairement été prélevé par la plante, contrairement à As et Pb, et semble de nature (spéciation) similaire. La spéciation de Cd et Zn obtenues dans le chapitre 2 doit être semblable à celle obtenue pour le système étudié ici. Autrement dit, les formes majoritaires de Zn dans la solution de sol sont probablement mono chargées (ZnOH^+ , ZnHCO_3^+) tandis que pour Cd, des espèces mono chargées et divalentes semblent impliquées (Cd^{2+} , CdOH^+ , CdHCO_3^+).

4.3.6. Modélisation de l'accumulation des ETM dans les plantes

Quelles sont les caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sols susceptibles de donner une indication quant à l'accumulation des ETM dans le *ray grass* ? Pour cela, une régression linéaire multiple a permis de distinguer parmi les caractéristiques physico-chimiques principales des

échantillons de sols (11 variables⁵⁵), celles exprimant le mieux la variance observée des concentrations en ETM accumulées dans les plantes. Le Tableau 60 présente les variables explicatives ayant la plus forte contribution aux modèles (procédure « stepwise ») mais également des modèles simplifiés (plus facilement applicables) en fonction des concentration totales et/ou le pH du sol. La qualité des modèles (R^2 ajusté, analyse de la variance du modèle par la statistique F de Fisher) et la validation des hypothèses de départ pour la régression linéaire, c'est-à-dire l'indépendance (test de Durbin-Watson) et la normalité des résidus (Test de Shapiro-Wilk), sont également présentés. Chaque expérience (triplicat pour les 11 échantillons de sol ; $N = 33$) a été intégrée à la procédure statistique de manière à exprimer la variance (importante) dans son intégralité.

Tableau 60 : Modélisation des concentrations en ETM accumulées dans les plantes en fonction des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol. Les données sont en logarithme ($N = 33$). Les concentrations totales sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Ca échangeable en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ et la teneur en MO en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2 aj), l'analyse de variance (Test Fisher, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, $\alpha = 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

**Procédure « stepwise ».*

	R^2 aj	Test F	DW	SW
*Cd plante = - 3,93 - 0,44 pH + 2,13 MO - 1,40 Ca ech - 1,26 Mg ech	0,75	< 0,0001	0,23	0,01
Cd plante = - 0,18 (p = 0,8) - 0,22 pH + 0,48 CdT	0,45	< 0,0001	0,0004	0,05
Cd plante = - 2,09 + 0,53 CdT	0,35	0,0002	< 0,0001	0,17
*Zn plante = 1,47 + 1,55 MO - 0,84 Ca ech	0,58	< 0,0001	0,47	0,26
Zn plante = 2,75 - 0,24 pH + 0,15 ZnT	0,46	< 0,0001	0,25	0,22
Zn plante = 3,79 - 0,27 pH	0,39	< 0,0001	0,23	0,15
Pb plante : néant		> 0,05		
*As plante = - 1,97 + 0,46 AsT - 0,56 MO	0,39	0,0002	0,22	0,01
As plante = - 1,61 + 0,29 AsT	0,24	0,002	0,03	0,08

Seule la concentration accumulée en Pb n'a pas pu être modélisée (Test F > 0,05). Aucune des 11 variables n'a pu exprimer de manière significative les concentrations accumulées en Pb. Les hypothèses de départ (indépendance et normalité des résidus) ont été entièrement validées uniquement pour les modèles d'expression de la concentration accumulée de Zn et apportent à ces modèles une fiabilité prédictive supérieure de leurs variables. **La concentration totale de l'ETM dans le sol permet, à elle seule, de n'exprimer qu'une faible partie de la variance des concentrations accumulées dans la plante** (35 % pour Cd, 24 % pour As, 16 % pour Zn et 0 % pour Pb). Pour Cd et As, dont la concentration totale exprime plus de 20 % de la variance, des corrélations significatives avec les concentrations accumulées dans les plantes ont été obtenues précédemment (Tableau 58).

⁵⁵ concentration totale ETM, MO, pH, CEC, argiles, Al libre, Fe libre, Ca ech, Mg ech, Na ech et K ech.

La modélisation des concentrations de Cd transférée aux plantes a été de meilleure qualité en terme de coefficient de détermination (R^2 ajusté = 0,75 ; Tableau 60). Le pH du sol est le principal facteur contrôlant le transfert de Cd à la plante (Andersson et Nilsson, 1974 ; Hooda et Alloway, 1993 ; Kabata-Pendias et Pendias, 2001) et il n'est donc pas étonnant de retrouver cette variable comme l'une des principales contributrices du modèle. Le coefficient positif affecté à la variable « MO » semble indiquer que la fraction de Cd transférée à la plante était préalablement adsorbée sur la MO (liaison faible, échange d'ions). Les variables « Ca échangeable » et « Mg échangeable » suggèrent que la forme divalente Cd^{2+} a été prélevée préférentiellement par les plantes comme les tests de corrélation semblaient le présenter (Tableau 58). Ainsi, plus la fraction échangeable de Mg^{2+} et Ca^{2+} est importante et moins Cd^{2+} est transféré à la plante. Différents auteurs ont pu apporter des preuves du phénomène de compétition entre Ca^{2+} et Cd^{2+} pour l'absorption racinaire (Jarvis *et al.*, 1976 ; McLaughlin *et al.*, 1998). En effet, l'ion Ca^{2+} possède le même rayon que Cd^{2+} et est impliqué dans des mécanismes de transport sélectif au travers des membranes des cellules de la plante (Jarvis *et al.*, 1976). Un modèle de bonne qualité a pu être obtenu grâce aux variables « CdT » et « pH » (R^2 aj = 0,45 ; $p < 0,0001$; Tudoreanu et Phillips, 2004) mais la constante de la régression linéaire n'est pas significative ($p = 0,8$) et le diagnostic de régression est négatif.

Pour Zn, 2 variables sont incluses dans le modèle obtenu par procédure « stepwise » : la fraction échangeable de Ca et la teneur en MO. Le coefficient positif affecté à la variable « MO » semble indiquer que la fraction de Zn transférée à la plante, à l'instar de Cd, était préalablement adsorbée sur la MO (liaison faible, échange d'ions). La variable « Ca échangeable » suggère que la forme divalente Zn^{2+} a été prélevée préférentiellement par les plantes. Cette hypothèse est en contradiction avec l'analyse des corrélations qui semble indiquer le transfert à la plante prédominant pour les formes mono chargées (corrélations significatives avec les fractions échangeables de Na^+ et K^+ , Tableau 58). Néanmoins, il existe des preuves substantielles que le prélèvement des métaux, tels que Cd et Zn, par les plantes supérieures corréle le mieux avec l'activité de l'ion libre (divalent) du métal (Parker et Pedler, 1997 ; McLaughlin *et al.*, 2000 ; Prokop *et al.*, 2003). Un modèle de bonne qualité a pu être obtenu grâce aux variables « ZnT » et « pH » (R^2 aj = 0,46 ; $p < 0,0001$) et le diagnostic de régression est positif. La seule variable « pH » suffit même à exprimer 39 % de la variance des concentrations accumulées en Zn (R^2 aj = 0,39 ; $p < 0,0001$; diagnostic de régression positif).

Le transfert de As à la plante est reliée à la concentration totale des échantillons de sol et à la teneur en MO. Le coefficient négatif affecté à la variable « MO » indique qu'une augmentation des teneurs en MO diminue le transfert de As à la plante et donc que As pourrait être retenu par la MO. Le rôle de la MO dans les processus de rétention de As présente des résultats contradictoires (Kumpiene *et al.*, 2007) mais reste envisageable selon certains auteurs (Cao et Ma, 2004). En revanche, la MO adsorbe une quantité importante d'éléments essentiels à la plante tels que les phosphates et il pourrait être

pertinent de penser qu'une augmentation des teneurs en phosphates en solution limiterait le prélèvement de As par les plantes par un phénomène de compétition. En effet, As, sous forme d'arséniate (forme préférentiellement prélevée par les plantes), est absorbé par les plantes probablement par un processus de transport actif qui entre en compétition avec le prélèvement du phosphate, analogue chimique de As (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2000 ; Pickering *et al.*, 2000 ; Meharg et Hartley-Whitaker, 2002 ; Bleeker *et al.*, 2003).

Tableau 61 : Modélisation des facteurs de transfert sol - plante des ETM en fonction des caractéristiques physico-chimiques des échantillons de sol. Les données sont en logarithme (N = 33). Les concentrations totales sont exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la teneur en Mg échangeable en $\text{cmol}^+.\text{kg}^{-1}$ et la teneur en MO en %. Les indicateurs de la qualité du modèle sont le R^2 ajusté (R^2 aj), l'analyse de variance (Test Fisher, $\alpha = 0,05$), Durbin-Watson (DW, $\alpha = 0,05$) et Shapiro-Wilk (SW, $\alpha = 0,05$).

**Procédure « stepwise ».*

	R^2 aj	Test F	DW	SW
*FT Cd = 1,63 - 1,04 Mg ech - 0,73 CdT	0,62	< 0,0001	0,18	0,48
FT Cd = 2,75 - 0,52 CdT - 0,21 pH	0,40	0,0002	0,0004	0,06
*FT Zn = 5,67 - 0,85 ZnT - 0,23 pH	0,84	< 0,0001	0,25	0,20
*FT Pb = 3,25 - 0,88 PbT	0,88	< 0,0001	0,14	0,18
*FT As = 1,03 - 0,54 AsT - 0,56 MO	0,73	< 0,0001	0,22	0,01

Le Tableau 61 présente la modélisation des facteurs de transfert sol - plante en fonction des caractéristiques des échantillons de sol. Tous les modèles sont de bonne qualité et respectent les hypothèses de départ de la régression linéaire (indépendance et normalité des résidus) hormis As (anormalité des résidus du modèle ; $p = 0,01$). Le modèle imposé de FT Cd en tenant compte de « CdT » et « pH » ne présente pas non plus de diagnostic de régression positif.

La concentration totale est une variable présente pour chacun des modèles. Une augmentation de la concentration totale va inévitablement faire diminuer le coefficient FT (Équation 31). Pour Cd, on retrouve à nouveau la variable « Mg échangeable » (Tableau 60) ; un deuxième modèle est proposé en tenant compte de la concentration totale et du pH du sol, à l'instar de Zn. Pour As également, les mêmes variables que précédemment (AsT et MO) font parties du modèle. En revanche, pour Zn, la variable « pH » apparaît. Une augmentation de pH va limiter la solubilité de Zn (Figure 104) et donc son transfert à la plante. La modélisation de la concentration accumulée de Pb n'a pas été possible (Tableau 60) et la variable la plus significative du modèle d'expression du coefficient de transfert est inévitablement la concentration totale (variable représentée par définition par le coefficient FT, Équation 31).

4.3.7. Etude critique des méthodes employées

Les systèmes à compartiments ne sont pas propices pour montrer les symptômes visuels de la toxicité des ETM (Chaignon, 2001). En effet, aucun effet de sol n'a été observé sur les biomasses des plantes (Figure 131) bien que les concentrations de Cd, Pb et Zn pour D01 ont atteint des niveaux de concentrations préoccupants, voire toxiques. Le cas de Cd est cependant particulier car ces concentrations peuvent être toxiques pour l'Homme et les animaux avant de l'être pour la plante (McLaughlin *et al.*, 2000). Le temps de contact entre l'échantillon de sol et la plante est court (1 semaine) pour permettre à la plante de prélever les ETM biodisponibles au maximum de sa capacité. Cependant, l'objectif recherché ici ne concerne pas la capacité de la plante à prélever de grandes quantités d'ETM pour être ensuite appliqué à des procédés de phytoremédiation (Bidar *et al.*, 2007) ou bien à étudier la phytotoxicité des ETM sur le ray grass. L'objectif a été de déterminer quels échantillons de sol, parmi les 11 étudiés, sont susceptibles de contaminer l'écosystème alentour, quels facteurs de contrôle du sol sont responsables du transfert des ETM et de proposer une modélisation de ce processus. La technique utilisée de systèmes à compartiments a pleinement permis de répondre à cet objectif par un test aisé, court et reproductible.

L'incertitude obtenue sur les mesures de concentration des ETM dans les différentes parties de la plante est élevée. Cette incertitude est inhérente au caractère biologique de l'expérience (nombre de variables mises en jeu dans le système bien supérieur à celui d'un phénomène physique), à laquelle s'ajoute l'incertitude sur la manipulation, sur la mesure et le protocole. En effet, les disques de sols utilisés ont une masse inférieure à 3 grammes (sol sec). Les expériences ont été effectuées en triplicats et l'estimation de la phytodisponibilité des ETM d'un échantillon de sol se mesure donc uniquement à partir de 8 à 9 grammes de sol sec. Les échantillons de Flémalle sont issus de remblais d'une friche industrielle et donc particulièrement hétérogènes. En effet, la variance maximale sur la biomasse a été observée pour des échantillons de sol du site de Flémalle (F01 et F04, Figure 131). Les disques de sol d'une masse de 3 grammes sont donc difficilement représentatifs des caractéristiques d'un échantillon de sol. Cependant, les échantillons de sol ont été préalablement tamisés à 5 mm et sélectionnés statistiquement de manière à représenter l'hétérogénéité spatiale de la contamination en ETM du site de Flémalle. D'autre part, Stasser (2000), cité par Wenzel *et al.* (2001), constate que l'approche en systèmes à compartiments est limitée à l'étude des pousses et des premiers stades de développement de la plante. En effet, au cours de son développement, la plante peut souffrir du confinement de ses racines. La concentration des racines dans un compartiment crée inévitablement des conditions spécifiques différentes de celles d'un environnement naturel. Cette concentration est susceptible d'influencer l'afflux et la composition chimique des exsudats racinaires (Marschner, 1995). Enfin, les plantules ne se développant pas en même temps, l'effet induit par le sol rhizosphérique est un effet moyen. En effet, différentes activités d'exsudation ont lieu selon le stade de développement de la plante et selon la longueur de la racine.

Il convient également de préciser que le temps de culture des plantes, définis par le protocole, bien qu'avantageux d'un point de vue pragmatique, ne permet pas le développement de champignons mycorrhiziens. En effet, plusieurs semaines sont nécessaires à leur développement. La présence de champignons mycorrhiziens aurait probablement limité le transfert des ETM à la plante (Joner et Leyval, 1997 ; Joner *et al.*, 2000), en cohérence avec une condition naturelle de terrain.

Concernant les analyses statistiques de corrélation et de régression, il convient d'être prudent quant aux interprétations. En effet, une forte corrélation entre 2 variables ne signifie pas forcément un lien de causalité. Inversement, 2 variables ayant un lien réel de causalité dans les processus mis en jeu peuvent présenter un coefficient de corrélation proche de 0 parce que la relation n'est pas linéaire, ou parce qu'elle est complexe et nécessite la prise en compte d'autres variables. En tout état de cause, dans l'interprétation du phénomène de transfert des ETM à la plante, un crédit supplémentaire doit être accordé à la régression linéaire, dont la procédure permet de déterminer les variables les plus significatives (stepwise), par rapport à l'analyse de corrélation qui ne tient compte que de la relation entre la variable dépendante (accumulation ETM) et chacune des variables explicatives (caractéristiques des échantillons de sol).

4.4. CONCLUSION

Les ETM ont été accumulés dans les plantes suivant l'ordre de préférence décroissant : Zn >> Pb > Cd > As. Les échantillons de sol du site de De plateaux-Hageven (D01, D02, D03) ont été ceux pour lesquels les ETM ont été accumulés en concentration plus élevée dans les plantes, en particulier D01. D01 est l'échantillon de sol présentant les concentrations solides en ETM les plus élevées parmi les 11 échantillons de sol. Cependant, les tests de corrélation et la modélisation des concentrations en ETM accumulés en fonction des caractéristiques du sol ont montré que la concentration totale n'est pas toujours la principale variable à prendre en compte pour estimer la phytodisponibilité. En effet, le pH est également une variable significative du transfert de Cd et Zn et la combinaison de cette variable avec la concentration totale permet d'exprimer quasiment 50 % de la variance, même si les écart-type sur les concentrations ont été élevés. Enfin, la majorité de la fraction mobile de ces 2 ETM est également phytodisponible du fait que la spéciation de Cd et Zn de la fraction dissoute permet à ces espèces d'être prélevées par la plante du fait de l'analogie chimique avec les nutriments essentiels de la plante (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , ...).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Le **premier Chapitre de thèse** traite de l'état de l'art concernant les processus biogéochimiques de mobilisation de Cd, Pb, Zn, As et Hg dans les sols. Peu d'études ont étudié l'influence de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM dans les sols. Les différents modèles empiriques exprimant la solubilité et le coefficient de distribution K_d de ces polluants inorganiques dans les sols ne tiennent pas compte de l'influence de ces facteurs. Le **Chapitre 2** présente le travail de recherche effectué sur l'influence de facteurs environnementaux tels que la température, la teneur en oxygène, l'activité microbienne et la modification de pH sur la mobilité de Cd, Pb, Zn, As et Hg d'échantillons de sol représentatifs de 3 sites d'études des bassins de la Meuse et de l'Ebre. Les résultats montrent que le comportement de As n'est pas significativement corrélé à la nature intrinsèque des échantillons de sol mais à la variation des facteurs environnementaux tels que l'augmentation de la température et des conditions anoxiques. Ces facteurs stimulent les activités microbiennes impliquées dans les processus de solubilisation de As tels que la réduction dissolutive microbienne des oxyhydroxydes de Fe et la réduction microbienne de As(V). A l'inverse, le comportement de Cd, Pb et particulièrement Zn est très significativement corrélé à la nature des échantillons de sol et notamment le pH du sol et sa variation induite par la procédure d'autoclavage, l'addition d'une faible quantité d'acide ou l'augmentation de la teneur en $\text{CO}_2(\text{g})$ (**Chapitre 3**). Le comportement différent de As par rapport à celui de Zn, Pb et Cd n'est pas surprenant compte tenu de la nature et de la spéciation de ces ETM (anionique pour As et cationique pour Zn, Pb et Cd) et de l'implication de l'activité microbienne forte pour As et plus faible pour Pb, Cd et Zn. Néanmoins, il est intéressant de constater que l'implication de l'activité microbienne est telle qu'il est possible de modéliser la mobilité de As en fonction des facteurs environnementaux et non en fonction des caractéristiques des échantillons de sols, contrairement à Cd, Pb et Zn. La chimie complexe de Hg et son étude sur un nombre limité d'échantillons de sol ne permet pas de tirer des conclusions aussi pertinentes que pour les autres ETM. Il apparaît, cependant, que Hg est influencé de manière significative par la variation des facteurs environnementaux tels que l'augmentation de la température, la diminution de la teneur en oxygène et une hausse de pH.

L'utilisation d'un plan factoriel fractionnaire a permis de proposer une approche de modélisation de la solubilité et des coefficients de distribution K_d observés pour les polluants inorganiques en fonction des caractéristiques des échantillons de sol (Tableau 62) et de tester, sur les résultats obtenus, la validité de modèles existant dans la littérature. La connaissance de la concentration totale de As, Pb et Zn n'est pas suffisante pour juger de la mobilité de ces ETM dans les sols. En revanche, pour Cd et

surtout Hg, la concentration totale permet d'exprimer une part importante de la variance de la solubilité des ETM. La concentration totale, le pH (et la teneur en Ca) du sol ont été les principales variables au même titre que dans la littérature même si aucune harmonisation des variables n'existe à ce jour. Peu de modèles dans la littérature concernent la solubilité et le coefficient de distribution Kd de As en fonction des caractéristiques des sols très probablement du fait de l'implication forte des activités microbiennes dans les processus de solubilisation de As, elles-mêmes influencées par les facteurs environnementaux. Un modèle d'expression de la solubilité de As pour les 11 échantillons des 3 sites d'études de nature différente (sol forestier impacté par des cendres de fonderies, une friche industrielle impactée par une contamination mixte et un sol agricole impacté par une pollution diffuse agricole). Le modèle obtenu n'est sûrement pas extrapolable à d'autres systèmes avec une précision acceptable mais ouvre la voie vers la nécessité de prendre en compte l'activité microbienne et l'évolution des facteurs environnementaux sur la mobilisation des ETM, comme As, et des conséquences sur la qualité de l'eau dans le cadre d'une évaluation des risques. Le changement d'utilisation des sols et le changement climatique, induisant des facteurs tels que l'engorgement des sols, l'augmentation de la température et de la pCO₂. peuvent potentiellement avoir des conséquences néfastes de mobilisation des ETM dans les sols.

Tableau 62 : Fonctions de transfert sélectionnées de la solubilité et des coefficients de distribution Kd de Zn, As, Cd, Pb et Hg des échantillons de sol des sites d'étude des bassins de la Meuse et de l'Ebre. Les données sont exprimées en logarithme excepté la température et le pH. Les concentrations totales sont en $\mu\text{g.kg}^{-1}$, la température en °C, la teneur en Al libre en %, la teneur en carbone organique en % et la teneur en calcium en mg.kg^{-1} .

	R ² aj	Test F
Modèles en fonction des facteurs environnementaux		
As = 1,25 - 0,10 Temp ⁰ + 0,003 (Temp ⁰) ² + 0,006 Temp x %O ₂	0,55	< 0,0001
Kd As = - 0,95 + 0,93 AsT + 0,11 Temp ⁰ - 0,003 (Temp ⁰) ² - 0,006 Temp ⁰ x %O ₂	0,72	< 0,0001
Modèles en fonction des caractéristiques des sols		
Zn dissous = 5,41 - 0,89 pH + 0,51 ZnT	0,85	< 0,0001
Kd Zn = - 5,47 + 0,49 ZnT + 0,90 pH	0,80	< 0,0001
Cd dissous = - 0,64 - 0,24 pH + 0,44 Al libre + 0,64 CdT - 0,46 Corg	0,84	< 0,0001
Kd Cd = 0,03 + 0,35 CdT + 0,39 Ca	0,68	< 0,0001
Pb dissous = 1,22 + 0,36 PbT - 0,52 Ca	0,86	< 0,0001
Kd Pb = - 1,23 + 0,64 PbT + 0,52 Ca	0,88	< 0,0001
Hg dissous = - 1,77 + 0,23 HgT	0,58	< 0,0001
Kd Hg = 0,77 HgT + 1,86	0,99	< 0,0001

Le **Chapitre 4** présente une estimation de la phytodisponibilité de Cd, Pb, Zn et As sur une plante modèle ainsi qu'une étape de modélisation des concentrations phytoaccumulées en fonction des caractéristiques du sol (Tableau 63). Peu d'études dans la littérature présentent de tels modèles empiriques. La concentration totale et le pH des sols sont également les principales variables à prendre en compte pour modéliser les concentrations accumulées de Zn et Cd dans les plantes ainsi que les facteurs de transfert sol-plante FT. Ceci du fait que la principale fraction mobile de ces ETM est également phytodisponible.

Tableau 63 : Modèles d'expression de la phytodisponibilité et des facteurs de transfert sol-plante FT de Zn, As, Cd et Pb des échantillons de sol des sites d'étude des bassins de la Meuse et de l'Ebre. Les données sont exprimées en logarithme excepté le pH. Les concentrations totales sont en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ et la teneur en MO en %.

Modèles	R ² aj	Test F
As plante = - 1,97 + 0,46 AsT - 0,56 MO	0,39	0,0002
FT As = 1,03 - 0,54 AsT - 0,56 MO	0,73	< 0,0001
Zn plante = 2,75 - 0,24 pH + 0,15 ZnT	0,46	< 0,0001
FT Zn = 5,67 - 0,85 ZnT - 0,23 pH	0,84	< 0,0001
Cd plante = - 0,18 - 0,22 pH + 0,48 CdT	0,45	< 0,0001
FT Cd = 2,75 - 0,52 CdT - 0,21 pH	0,40	0,0002
FT Pb = 3,25 - 0,88 PbT	0,88	< 0,0001

Les objectifs de BGC3, concernant la mesure et l'interprétation des corrélations significatives entre les variables géochimiques et microbiologiques et la partition des ETM entre la phase aqueuse et solide des sols, ont été atteints. L'étude s'est focalisée sur les expériences en système fermé et il convient à présent de mesurer ces corrélations en système ouvert et de tester la validité des fonctions de transfert proposées (Tableau 62 et Tableau 63).

Perspectives

L'estimation des processus biogéochimiques prépondérants responsables du transfert des ETM, en **système ouvert et dynamique**, est en cours (Figure 135, Deliverable BG3.9). En effet, les expérimentations en colonne contribuent à une meilleure compréhension des processus hydrogéochimiques dans les sols. Cette précision ne peut être atteinte par des expériences en système fermé, du fait du surplus de la solution d'extraction par rapport à la quantité de sol (Wisotzky et Cremer, 2003). L'étude est effectuée pour un échantillon de sol, d'un volume de 1 m^3 , du site de Flémalle (friche industrielle). L'objectif est de juger (validation) de la pertinence des modèles (d'expression de la solubilité et des coefficients de distribution Kd en fonction des caractéristiques du sol) obtenus en système fermé pour un système ouvert. En effet, le coefficient de distribution Kd peut être introduit dans les calculs de transfert de masse sous la forme d'un facteur de retard R_d (Équation 18) qui tient compte des facteurs hydrauliques du sol. Un plus grand nombre de paramètres seront donc pris en compte pour étudier le système : non seulement les processus biogéochimiques globaux de solubilisation des ETM, par la détermination de Kd, mais aussi les paramètres hydrauliques conditionnant le transfert des polluants dans les horizons de sol. L'expérience en système dynamique soumis à une stimulation bactérienne comme l'augmentation de la température pourrait également faire l'objet d'un test de validation des modèles d'expression de la solubilité et du coefficient de distribution Kd de As, obtenus en système fermé.



Figure 135 : Photographie de l'expérience de colonne en système dynamique.

La modélisation empirique ou semi-empirique est adaptée à la démarche globale entreprise, qui a consisté à déterminer le coefficient K_d , défini comme tenant compte de l'ensemble des processus biogéochimiques de solubilisation des ETM. La modélisation mécanistique permettrait de rentrer plus dans les détails des processus mis en jeu mais nécessiterait d'analyser plus précisément la solution de sol (MO dissoute, carbonates, cations et anions majeurs, analyse de spéciation des ETM) et la réactivité des surfaces solides (charge de surface, surface spécifique). Cette modélisation conceptuelle permettrait l'extrapolation à différents systèmes contrairement aux modèles empiriques qui ne permettent, avec prudence, que l'interpolation (Bourg et Kedziorek, 1998). L'étude de la réactivité de certains ETM comme Zn et Cd vis-à-vis du $\text{CO}_2(\text{g})$ par une approche mécanistique permettrait d'estimer plus précisément les processus mis en jeu notamment en différenciant le comportement de ces éléments pour un système fermé de celui pour un système ouvert.

La composante biologique n'a pas été introduite dans les modèles mécanistiques couramment utilisés (PHREEQC, MINTEQA2, GEOCHEM, WHAM,...) et à ce jour les avancées dans ce domaine commencent à émerger (Dassonville *et al.*, 2004 ; Burnol *et al.*, 2007). La prise en compte de l'activité bactérienne de mobilisation des ETM n'a pas non plus été intégrée dans le domaine de l'évaluation des risques, de la gestion des ressources en eaux ou du transfert des ETM aux plantes. Les résultats présentés dans ce mémoire de thèse témoignent de l'importance de l'activité microbienne sur les processus de solubilisation de As. Mais la question est toujours posée actuellement : comment peut-on intégrer la composante biologique dans des modèles prédictifs de mobilité/transfert des ETM dans le sols ? Les facteurs en jeu sont importants et leurs interactions sont complexes. Ainsi, la reproductibilité d'un phénomène biologique est faible et sa représentation dans un modèle simplifié est, de fait, extrêmement difficile et c'est néanmoins tout l'enjeu du projet AQUATERRA. Notre connaissance du monde microbien n'en est cependant qu'à ces débuts ! Même si Louis Pasteur aurait

aujourd'hui 185 ans et Anton van Leeuwenhoek 375 ans (!!), on estime par exemple que moins de 1 % des bactéries d'un échantillon de sol sont cultivables par nos techniques actuelles de culture microbienne. Des outils récents (environ 30 ans) de biologie moléculaire ont permis d'estimer la très grande diversité des populations bactériennes mais l'enjeu de demain est de pouvoir estimer dans cette extrême diversité, le rôle de chaque espèce, en d'autres termes : qui fait quoi ? Quels sont les activités fonctionnelles des microorganismes qui vont influencer la mobilisation des ETM et quels sont les facteurs qui conditionnent cette activité ? Le travail de Marianne Quemeneur, doctorante ayant pratiqué des expérimentations de biologie moléculaire sur des échantillons de sol et des échantillons d'incubations issus du présent travail, permet d'apporter des éléments de réponse concernant la mobilité de As (Quémeneur *et al.*, soumis).

Un défi majeur est également d'harmoniser les différents modèles prédictifs de mobilité/transfert des ETM dans le sol y compris le transfert aux plantes de polluants bioamplifiés le long de la chaîne alimentaire. Une première étape pourrait être l'établissement d'un protocole standardisé permettant d'estimer les fractions mobiles et biodisponibles d'échantillons représentatifs de l'hétérogénéité des sols européens. L'objectif ambitieux du projet AQUATERRA est de connecter les recherches scientifiques sur l'ensemble du territoire européen afin d'établir une politique commune sur la protection des sols. Dans un élan européen du même ordre, il pourrait être envisagé la création d'une base de données commune mise à la disposition des chercheurs du monde entier qui s'efforceraient de modéliser les systèmes rivières-sédiments-sols-eaux souterraines. Il existe, en France, depuis 2001, le Groupement d'Intérêt Scientifique sur le Sol (GIS Sol)⁵⁶ en charge de programme tel que le BDAT (Base de Donnée d'Analyse de Terre)⁵⁷ qui regroupe, à l'échelle nationale, les analyses physico-chimiques et la texture d'environ 800 000 échantillons de sol prélevés depuis 1990. La démarche similaire initiée au niveau européen autour de la cartographie des sols permet d'envisager la centralisation d'une quantité importante de paramètres bio-physico-chimiques (dont le choix doit être fait avec les modélisateurs) et de mesures de fractions mobiles et biodisponibles en ETM. Quoi qu'il en soit, certaines urgences écologiques ne peuvent plus attendre et ne peuvent surtout plus se contenter d'un simple colloque mais nécessitent des mesures concrètes (« le temps des questions est terminé », Rajendra Pachauri, Président du GIEC, Prix Nobel de la Paix)⁵⁸. Le récent « Grenelle de l'Environnement » nous a montré (mais pas encore prouvé à l'heure actuelle) qu'il était possible de

⁵⁶ le GIS Sol regroupe aujourd'hui le Ministère de l'Agriculture et de la Pêche, le Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables (MEDAD), l'Institut national de recherche agronomique (INRA), l'Institut Français de l'Environnement (IFEN), l'Agence de l'environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD).

⁵⁷ <http://gissol.orleans.inra.fr/programme/bdat/bdat.php>

⁵⁸ prononcé le 09/12/2007 à Oslo et rapporté par le journal Le Monde : <http://www.lemonde.fr/web/article/0,1-0@2-3244,36-987582,0.html?xtor=RSS-3208>

réunir des gens qui n'avait, jusque là, jamais réussi à s'entendre et qui ont aujourd'hui trouvé un terrain d'entente ayant abouti à des mesures concrètes en faveur de la qualité de notre environnement et de la santé humaine. D'autres avancées dans ce domaine restent néanmoins largement nécessaires...

Nous sommes tous citoyens de la même planète Terre qu'il convient de préserver ensemble. J'ai tenu à citer Hossain (2006) qui, à la fin d'une revue sur les problématiques de contamination en As de la population du Bangladesh, invite les scientifiques à rassembler leurs connaissances pour mettre concrètement un terme à ce désastre humain...

« Is it worthwhile at this time to conduct a collaborative program on As research with all As scientist and funding authorities involved in Bangladesh. That is, do the participants of As research in Bangladesh think that it would be valuable to conduct research to meet Bangladeshi people needs in respect to As issues, as a part of wide « program » that is tailored to directly meet Bangladeshi peoples need as opposed to continuing with individually sponsored work. If the answer is positive then the second question becomes : is there a desire to see a steering committee go forward following up on findings of this manuscript to determine the levels of financial commitment that could be obtained from potential funding partners, and proceed to develop the Bangladesh by providing As-free food, water and environment ? » (Hossain, 2006).

L'union fait la force...(Esopé, VII^{ème} siècle av. J-C.).

Références bibliographiques

-A-

Abedin, M.J., Cresser, M.S., Meharg, A.A., Feldmann, J., Cotter- Howells, J., **2002**. Arsenic accumulation and metabolism in rice (*Oryza sativa* L.). *Environ. Sci. Technol.*, 36, 961–968.

AFNOR NF X31-107, **1983**. Qualité du sol. Détermination de la distribution granulométrique des particules du sol. Méthode à la pipette. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1.

AFNOR NF X 31-130, **1993**. Qualité des sols. Méthode chimiques “Détermination de la Capacité d’Echange Cationique (CEC) et cations extractibles” AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1.

AFNOR NF X31-117, **1994**. Qualité des sols. Détermination de pH. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1.

AFNOR NF X31-147, **1996**. Qualité des sols. Sols, sédiments. Mise en solution totale par attaqué acide. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1.

Ahmann, D., Krumholz, L.R., Hemond, H.F., Lovley, D.R., Morel, F.M.M., **1997**. Microbial mobilization of arsenic from sediments of the Aberjona watershed. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2923-2930.

Ahnstrom, Z.A.S., Parker, D.R., **2001**. Cadmium reactivity in metalcontaminated soils using a coupled stable isotope dilutionsequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 121-126.

Akai, J., Izumi, K., Fukuhara, H., Masuda, H., Nokano, S., Yoshimura, T., Ohfuji, H., Anawar, H.M., Akai, K., **2002**. Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh. *Appl. Geochem.*, 19, 215-230.

Alam, M.G.M., Tokunaga, S., Maekawa, T., **2001**. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere*, 43, 1035–1041.

Allison, J.D., et Allison, T.L., **2005**. Partition coefficients for metals in surface water, soil, and waste. EPA/600/R-05/074.

Alloway, B.J., **1990**. Heavy metals in soils. Edition John Wiley & Sons, New York, 339 pp.

Alloway, B.J., **1995**. Cadmium. In: Alloway B.J. Heavy metals in soils, Blackie Academic & Professional, Londres, 122-151.

Altmann, R.S., Bourg, A.C.M., **1997**. Cadmium mobilisation under conditions simulating anaerobic to aerobic transition in a landfill leachate-polluted aquifer. *Water, Air and Soil Pollution*, 94, 385-392.

Anawar, H.M., Akai, J., Komaki, K., Terao, H., Yoshioka, T., Ishizuka, T., Safiullah, S., Kato, K., **2003**. Geochemical occurrence of arsenic in groundwater of Bangladesh: sources and mobilization processes. *J. Geochem. Explor.*, 77, 109-131.

Andersson, A., Nilsson, K.O., **1974**. Influence of lime and soil pH on Cd availability to plants. Royal Agricultural College of Sweden. Uppsala, 198-200.

Ann, Y., Reddy, K.R., Delfino, J.J., **2000**. Influence of redox potential on phosphorus solubility in chemically amended wetland organic soils. *Ecological Engineering*, 14, 169-180.

Appelo, C.A.J., Van der Weiden, M.J.J., Tournassat, C. and Charlet, L., **2002**. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3096-3103.

Arienzo, M., Adamo, P., Cozzolino, V., **2004**. The potential of *Lolium perenne* for revegetation of contaminated soil from a metallurgical site. *Sci. Total Environ.*, 319, 13-25.

Aruoja, V., Kurvet, I., Dubourguier, H-C., Kahru, A., **2004**. Toxicity testing of heavy metal polluted soils with algae *Selenastrum capricornutum*: a soil suspension assay. *Environmental Toxicology*, 19, 4, 396-402.

-B-

Badawy, S.H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K., et McGrath, S.P., **2002**. Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *Journal of Environmental Quality*, 31, 162-167.

Bailey, E.A., Gray, J.E., Theodorakos, P.M., **2002**. Mercury in vegetation and soils at abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA. *Geochem. Explor. Environ. Anal.*, 2, 275-85.

Baize, D., **1988**. Guide des analyses courantes en pédologie. INRA, Paris, 172 pp.

Baize, D., Girard, M-C., **1992**. Référentiel pédologique : principaux sols d'Europe. Techniques et pratiques INRA ed., Paris, 222 pp.

Baker, A.J.M., Brooks, R.R., **1989**. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—a review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*, 1, 81-126.

Bandyopadhyay, B.K, Sarkar, P., Sen H.S., Sanyal, S., **2004**. Influence of soil properties on arsenic availability in soil. *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 52, 50-5.

Barkay, T., **1987**. Adaptation of aquatic microbial communities to Hg²⁺ stress. *Applied and Environmental Microbiology*, 53, 2725-2732.

Barkay, T., Turner, R., Saouter, E., Horn, J., **1992**. Mercury biotransformations and their potential for remediation of mercury contamination. *Biodegradation*, 3, 147-159.

Barkay, T., Turner, R.R., VandenBrook, A., Liebert, C., **1991**. The relationship of Hg (II) volatilisation from a freshwater pond to the abundance of mer genes in the gene pool of the indigenous microbial community. *Microbial Ecology*, 21, 151-161.

Barkay, T., Wagner-Döbler, I., **2005**. Microbial transformations of mercury: potentials, challenges, and achievements in controlling mercury toxicity in the environment. *Advances in Applied Microbiology*, 57, 1-52.

Barnes, L.J., Janssen, F.J., Sherren, J., Versteegh, J.H., Koch, R.O. and Sheeren, P.J.H., **1991**. A new process for the microbial removal of sulphate and heavy metal from contaminated waters extracted by a geohydrological control system. *Chem. Eng. Res. Des.*, 69A, 184-186.

- Battaglia-Brunet, F., Joulain, C., Garrido, F., Dictor, M.C., Morin, D., Coupland, K., Johnson, D.B., Hallberg, K.B., Baranger, P., **2006**. Oxidation of arsenite by Thiomonas strains and characterization of Thiomonas arsenivorans sp. nov., *Antonie van Leeuwenhoek International Journal of General and Molecular Microbiology*, 89, 1, 99-108.
- Battaglia-Brunet, F., Dictor, M.C., Garrido, F., Crouzet, C., Morin, D., Dekeyser, K., Clarens, M., Baranger, P., **2002**. An arsenic-(III) oxidizing bacterial population : selection, characterization, and performance in reactors. *Journal of Applied Microbiology*, 93, 656-667.
- Beauford, W., Barber, J., Barringer, A.R., **1977**. Uptake and distribution of Hg within higher plants. *Physiol. Plant*, 39, 261-265.
- Bermont, A., **2001**. Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity. *Analytica Chimica Acta*, 445, 79-88.
- Berthelin, J. et Bourrelier, P.H., **1998**. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. *Académie des sciences, rapport n° 42*. TEC & DOC (Ed), Londres, Paris, New York. 440 pp.
- Berthelin, J., **1988**. Microbial weathering processes in natural environments. *In: Lerman A. Meybeck M. Physical and Chemical Weathering in Geochemical Cycles*, Kluwer Academic Press, London, 1988, 33-59.
- Berthelin, J., Cheikzadeh-Mossadegh, D., **1977**. Biodégradation de complexes organo-ferriques dans un sol brun acide et dans un sol podzolique sur granite. *In: Soil Organic Matter studies*, International Atomic Energy Agency, Vienne, 211/35, 413-424.
- Berthelin, J., Leyval, C., Toutain, F., **1994**. Rôle des micro-organismes dans l'altération et l'humification. *In: Bonneau M, Souchier B. Pédologie 2. Constituants et propriétés du sol*. Masson, Paris, 143-211.
- Berthelin, J., Munier-Lamy, C., Leyval, C., **1995**. Effect of microorganisms on mobility of heavy metals in soils. *In: Huang PM, Berthelin J, Bollag JM, McGill WB, Page AL. Environmental Impacts of Soil Component Interactions, Vol 2: Metals, Other Inorganics, and Microbial Activities*. Lewis publishers, Boca Raton, 3-17.
- Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., McLaughlin, M.J., Bundschuh, J., Panaullah, G., **2007**. Arsenic in the environment: Biology and Chemistry. *Sci. Total Environ.*, 379, 2-3, 109-120.
- Bhatti, J.S. et Bauer, I.E., **2002**. Comparing loss-on-ignition with dry combustion as a method for determining carbon content in upland and lowland forest ecosystems. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33, 3419-3430.
- Bidar, G., Garçon, G., Pruvot, C., Dewaele, D., Cazier, F., Douay, F., Shirali, P., **2007**. Behavior of Trifolium repens and Lolium perenne growing in a heavy metal contaminated field: plant metal concentration and phytotoxicité. *Environnemental Pollution*, 147, 3, 546-553.
- Bizily, S.P., Rugh, C.L., Summers, A.O., Meagher, R.B., **1999**. Phytoremediation of methylmercury pollution: MerB expression in Arabidopsis thaliana confers resistance to organomercurials. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)* 96, 6808-6813.
- Blanc, P., Burnol, A., Guyonnet D., **2004**. Attenuation des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée. *Rapport BRGM/53096*. 46 pp.

- Bleeker, P.M., Schat, H., Vooijs, R., Verkleij, J.A.C., Ernst, W.H.O., **2003**. Mechanisms of arsenate tolerance in *Cytisus striatus*. *New Phytologist*, 157, 33–38.
- Bolton, K.A., Evans, L.J., **1996**. Capacité d'adsorption du Cd de quelques sols de l'Ontario. *Can. J. Soil Sci.*, 76, 183-189.
- Bourg, A.C.M., **1986**. A coordination chemistry approach for modelling trace element adsorption, *In: Application of distribution coefficients to radiological assessment models*. T.H. Sibley et Myttenaere (Ed). Elsevier, Londres, 25-34.
- Bourg, A.C.M., **1988-a**. Adsorption of trace elements by suspended particulate matter in aquatic systems. The determination of trace metals in natural waters. T.S. WEST and The Late H.W. Nürnberg (Ed). *Blackwell Scientific Publications*, section 8, 256-286.
- Bourg, A.C.M., **1988-b**. Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization. *In: Chemistry and biology of solid waste – Dredged material and mine tailings*. W. Salomons and U. Förstner (Ed). Springer-Verlag, 3-32.
- Bourg, A.C.M., **1989**. Adsorption of trace inorganic and organic contaminants by solid particulate matter. *In: Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies*. Boudou A., Ribeyre F., CRC Press, Inc, Boca Raton, Florida.
- Bourg, A.C.M., Schindler, P.W., **1978**. Ternary surface complexes. (1) Complex formation in the system silica-Cu(II)-ethylenediamine. *Chimia*, 32, 166-168.
- Bovet, L., Kammer, P. M., Meylan-Bettex, M. Guadagnuolo, R., Matera, V., **2006**. Cadmium accumulation capacities of *Arabis alpina* under environmental conditions. *Environ. Exp. Bot.*, 57, 80-88.
- Brandstetter, A., Lombi, E., Wenzel, W.W., Adriano, D.C., **2000**. Arsenic contaminated soils: I. risk assessment. *In: Remediation engineering of contaminated soils*. Wise, D.L., Torantolo, D.J., Cichon, W.J., Inyang, H.I., Stottmeister, U., eds.. New York, Marcel Dekker, 715-737.
- Branfireun, B.A., Roulet, N.T., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., **1999**. In situ sulfate stimulation of mercury methylation in a boreal peatland: toward a link between acid rain and methylmercury contamination in remote environments. *Global Biogeochem. Cycles.*, 13, 743-750.
- Brock, T.D, Madigan, M.T., **1991**. Biology of microorganisms. 6th edition, Englewood Cliffs, Prentice Hall (UK).
- Brummer, G.W., Gerth, J., Tiller, K.G., **1988**. Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.*, 39, 37-52.
- Burlo, F., Guijarro, I., Carbonell Barrachina, A.A, Valero, D, Martinez-Sanchez, F., **1999**. Arsenic species: Effects on and accumulation by tomato plants. *J. Agri. Food Chem.*, 47, 1247-1253.
- Burnol, A., Garrido, F., Baranger, P., Jouliau, C., Dictor, M.C., Bodenan, F., Morin, G., Charlet, L., **2007**. Decoupling of arsenic and iron release from ferrihydrite suspension under reducing conditions: a biogeochemical model. *Geochemical Transactions* 8, 12, doi:10.1186/1467-4866-8-12.

-C-

- Caille, N., Swanwick, S., Zhao, F.J., McGrath, S.P., **2004**. Arsenic hyperaccumulation by *Pteris vittata* from arsenic contaminated soils and the effect of liming and phosphate fertilization. *Environ. Pollut.*, 132, 113–120.

- Cances, B., Juillot, F., Morin, G., Laperche, V., Alvarez, L., Proux, O., Hazemann, J.L., Brown, Jr.G.E., Calas, G., **2005**. XAS evidence of As(V) association with iron oxyhydroxides in a contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9398-9405.
- Cao, X., et Ma, L.Q., **2004**. Effects of compost and phosphate on plant arsenic accumulation from soils near pressure-treated wood. *Environmental Pollution*, 132, 435-442.
- Cao, X., et Ma, L.Q., Shiralipour, A., **2003**. Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyperaccumulator, *Pteris vittata L.* *Environ. Pollut.*, 126, 157-167.
- Cappuyns, V., Van Herreweghe, S., Swennen, R., Ottenburgs, R., Deckers, J., **2002**. Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium). *Sci. Total Environ.*, 295, 217-240.
- Carbonell-Barrachina, A.A, Burlo, F., Lopez, E, Martinez-Sanchez, F., **1999-a**. Arsenic toxicity and accumulation in radish as affected by arsenic chemical speciation. *J. Environ. Heal. B.*, 34, 661-679.
- Carbonell-Barrachina, A.A, Burlo, F., Valero, D., Lopez, E., Martine-Romero, D., Martinez-Sanchez, F., **1999-b**. Arsenic toxicity and accumulation in turnip as affected by arsenic chemical speciation. *J. Agri. Food Chem*, 47, 2288-2294.
- Carbonell-Barrachina, A.A, Arabi, M.A, DeLaune, R.D, Gambrell, R.P, Patrick, Jr. W.H., **1998**. The influence of arsenic chemical form and concentration on *Spartina patens* and *spartina alterniflora* growth and tissue arsenic concentration. *Plant Soil*, 198, 33-43.
- Carlou, C., Dalla Valle, M., Marcomini, A., **2004**. Regression models to predict water-soil heavy metals partition coefficients in risk assessment studies. *Environ. Poll.*, 127, 109-115.
- Carrasco, J.A., Armario, P., Pajuelo, E., Burgos, A., Caviedes, M.A., Lopez, R., Chamber, M.A., Palomares, A.J., **2005**. Isolation and characterisation of symbiotically effective *Rhizobium* resistant to arsenic and heavy metals after the toxic spill at the Aznalcollar pyrite mine. *Soil Biology & Biochemistry*, 37, 1131-1140.
- Casiot, C., Morin, G., Juillot, F., Bruneel, O., Personné, J., Leblanc, M., Duquesne, K., Bonnefoy, V., Elbaz-Poulichet, F., **2003**. Bacterial immobilization and oxidation of arsenic in acid mine drainage (Carnoulès creek, France). *Water Research*, 37, 2929-2936.
- Cavallini, A., Natali, L., Durante, M., Maserti, B., **1999**. Mercury uptake, distribution and DNA affinity in durum wheat (*Triticum durum* Desf) plants. *Sci Total Environ.*, 243/244, 119-127.
- Cébron, A., Norini, M-P., Beguiristain, T., Leyval, C., **2008**. Real-Time PCR quantification of PAH-Ring Hydroxylating Dioxygenase (PAH-RHD_o) genes from Gram positive and Gram negative bacteria in soil and sediment samples. *Journal of Microbiological Methods*, 73, 2, 148-159.
- Chaignon, V., **2001**. Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées - Cas de sols viticoles contaminés par des fongicides. Thèse de Doctorat, Université Aix-Marseille III, France, 167 pp.
- Chaignon, V., Sanchez-Neira, I., Herrmann, P., Jaillard, B., Hinsinger, P., **2003**. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environ. Poll.*, 123, 229-238.
- Charlot, G., **1983**. Les réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions. Masson Eds, Paris. 413 pp.

Chen, M., Ma, L.Q., Harris, W.G., **2002**. Arsenic concentrations in Florida surface: influence of soil type and properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 632–640.

Cheng, W., Coleman, D.C., Carroll, C.R., Hoffman, C.A., **1994**. Investigating short-term carbon flows in the rhizospheres of different plant species, using isotopic trapping, *Agron. J.*, 86, 782-788.

Chlopecka, A., Adriano, D.C., **1996**. Mimicked in-situ stabilization of metals in a cropped soil: bioavailability and chemical form of zinc. *Environ Sci Technol*, 30, 3284–93.

Chojnacka, K., Chojnacki, A., Gorecka, H., Gorecki, H., **2005**. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.*, 337, 175-182.

Christensen, T.H., **1989**. Cadmium soil sorption at low concentrations. Polyteknisk Forlag, Kopenhagen, Denmark.

Christensen, T.H., Lehmann, N., Jackson, T., Holm, P.E., **1996**. Cadmium and nickel distribution coefficients for sandy aquifer materials. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24, 75-84.

Christensen, T.H., Astrup, T., Boddum, J.K., Hansen, B., Redemann, S., **2000**. Copper and zinc distribution coefficients for sandy aquifer materials. *Wat. Res.*, 34, 709-712.

Cornell, R.M., et Schwertmann, U., **2003**. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, second ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 703 pp.

Cossa, D., et Ficht, A., **1999**. La dynamique du mercure. Programme scientifique Seine-Aval. *Fascicule, N°11*, Edition IFREMER, 24 pp.

-D-

Dahmani-Muller, H., van Oort, F., Balabane, M., **2001**. Metal extraction by *Arabidopsis halleri* grown on an unpolluted soil amended with various metal-bearing solids: a pot experiment. *Environ. Poll.*, 114, 77-84.

Dahmani-Muller, H., van Oort, F., Gelie, B., Balabane, M., **2000**. Strategies of heavy metal uptake by three plant species growing near a metal smelter. *Environ. Poll.*, 109, 231-238.

Dalenberg, J. W., et van Driel, W., **1990**. Contribution of atmospheric deposition to heavy metal concentration in field crops, Netherland, *J. Agric. Sci.*, 38, 369-379.

Dao, T.H., Marx, D.B., Lavy, T.L., Dragun, J., **1982**. Effect, and statistical evaluation, of soil sterilization on aniline and diuron adsorption isotherms. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 46, 963-969.

Dassonville, F., Renault, P., Vallès, V., **2004**. A model describing the interactions between anaerobic microbiology and geochemistry in a soil amended with glucos and nitrate. *European Journal of Soil Science*, 55, 1, 29-45.

de Groot, A.C., Peijnenburg, W.J.G.M., van den Hoop, M.A.G.T., van Veen, R.P.M., **1998**. Heavy metals in Dutch field soils: an experimental and theoretical study on equilibrium partitioning, Report 607220 001, RIVM, Bilthoven, The Netherlands.

Degryse, F., Broos, K., Smolders E., Merckx R., **2003**. Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European J. Soil Science*, 54, 149-157.

- de Matos, A.T., Fontes, M.P.F., da Costa, L.M., Martinez, M.A., **2001**. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environ. Poll.*, 111, 429-435.
- Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Granier-Laplace, J., Leyval, C., **2003**. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Edition TEC & DOC, Londres, Paris, New-York. 282 pp.
- Deutsch, W.J., **1997**. Groundwater Geochemistry, Fundamentals and Applications to Contamination. Lewis Publishers, Boca Raton, NY, 232 pp.
- Dictor, M.C., Battaglia-Brunet, F., Baranger, P., **2003**. Compréhension du cycle de l'arsenic sur le site de Cheni - Importance des processus microbiens BRGM/RP-52272-FR. 159 pp. 34 fig., 15 tabl., 14 Ann.
- Dictor, M.C., P. Baranger, L. Chéry, K. Michel, J. Barlier, B. Clozel, S. Touzé, A.C. Le Gall, P. Brosselin, **2004**. Synthèse des travaux de R&D en France (1999-2003) sur la thématique arsenic. BRGM/RP-53252-FR, 130 pp., 4 Ill., 3 Ann.
- Diehl, K.H., Rosopulo, A., Kreuzer, W., Judel, G.K., **1983**. Das Verhalten von Bleitetraalkylen im Boden und deren Aufnahme durch die Pflanzen, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 146, 551-559.
- Diels, L., Dong, Q., Van der Lelie, D., Baeyens, W., Mergeay, M., **1995**. The *czc* operon of *Alcaligenes eutrophus* CH34: from resistance mechanism to the removal of heavy metals. *J. Ind. Microbiol.*, 14, 142-153.
- Dinelli, E., et Lombini, A., **1996**. Metal distributions in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennines, Italy: the evaluation of seasonal variations. *Appl. Geochem.*, 11, 375-385.
- Dixit, S., et Hering, J.G., **2003**. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 18, 4182-4189.
- Dommergues, Y., et Mangenot, F., **1970**. Ecologie microbienne du sol, Masson, Paris, 796 pp.
- Dopp, E., Hartmann, L.M., Florea, A.M., van Recklinghausen, U., Pieper, R., Shokouhi, B., Hirner, A.V., Rettenmeier, A.W., **2004**. Uptake of inorganic and organic derivatives of arsenic associated with induced cytotoxic and genotoxic effects in Chinese hamster ovary (CHO) cells. *Toxicol Appl Pharmacol*, 201, 156-165.
- Du, Sh.H., et Fang, Sh.C., **1982**. Uptake of elemental mercury vapor by C3 and C4 species. *Environ Exp Bot*, 22, 437-43.
- Duchaufour, P., **1993**. Abrégé de pédologie : Sol, végétation, environnement. 5^{ème} Ed. Masson, 291 pp.
- Duchaufour, P., et Souchier, B., **1966**. Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Science du sol, *Bull. A.F.E.S.*, 3, 161-175.
- Duxbury, J.M., Mayer, A.B., Lauren, J.G., Hassan, N., **2002**. Arsenic content of rice in Bangladesh and its impacts on rice productivity, Presented in *4th Annual Conference on Arsenic Contamination in Groundwater in Bangladesh: Cause, Effect and Remedy*, Dhaka, Bangladesh.
- Dzombak, D., et Morel, F., **1990**. Surface complexation modelling, hydrous ferric oxide. Wiley, New York, 393 pp.

-E-

Eckhardt, K., et Ulbrich, U., **2003**. Potential impacts of climate change on groundwater recharge and streamflow in a central European low mountain range. *Journal of Hydrology*, 284, 244-252.

Ehrlich, H.L., **1996**. Geomicrobiology. 3rd Ed, Marcel Dekker, New York, 719 pp.

El-Azab, K.M.M.B., **2005**. Mobilité, biodisponibilité et phytotoxicité du plomb et du zinc en conditions salines: cas du ray-grass dans une terre argilo-limoneuse et application aux risques de réutilisation des eaux de drainage pour l'irrigation en zone aride. Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I. 166 pp.

Elbaz-Poulichet, F., Dupuy, C., Cruzado, A., Velasquez, Z., Achterberg, E.P., Braungardt, C.B., **2000**. Influence of sorption processes by iron oxides and algae fixation on arsenic and phosphate cycle in an acidic estuary (Tinto river, Spain). *Water Res.*, 34, 3222-3230.

EPA US, **1997**. Recent development for in-situ treatment of metal contaminated soils, EPA-542-R-97-004.

Etchebers, O., **2004**. Etude pluricontextuelle et pluridimensionnelle de la mobilité des métaux lourds (Cd, Ni, Pb) dans les sols. *Thèse*, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 300 pp.

-F-

Fengxiang, X.H., Su, Y., Monts, D.L., Plodinec, M.J., Banin, A., Triplett, G.E., **2003**. Assessment of global industrial-age anthropogenic arsenic contamination. *Naturwissenschaften*, 90, 395-401.

Fisher, J.B., **1987**. Distribution and occurrence of aliphatic acid anions in deep subsurface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2459-2468.

Fitz, W.J., et Wenzel, W.W., **2002**. Arsenic transformations in the soilrhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99, 3, 259-278.

Förstner, U., **1985**. Chemicals forms and reactivities of metals in sediments. *In: Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soil*. Lescher, R., Davis, R.D., L'Hermitte, P., CEC, Elsevier Applied Science publishers, 1-30.

Fox, T.R., et Comerford, N.B., **1990**. Low-molecular-weight organics in selected forest soils of the southeastern USA. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, 1139-1144.

Francis, A.J., et Dodge, C.J., **1988**. Anaerobic Microbial dissolution of transition and heavy metal oxides. *Applied and Environmental Microbiology*, 54, 4, 1009-1014.

Francois, M., Dubourguier, H-C, Li, D., Douay, F., **2004**. Prediction of heavy metal solubility in agricultural topsoils around two smelters by the physico-chemical parameters of the soils. *Aquat. Sci.*, 66, 78-85.

Fuller, C.C., Davies, J.A., Waychunas, G.A., **1993**. Surface chemistry of ferrihydrite: part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2271-2282.

-G-

- Gobat, J.M., Aragno, M., Matthey, W., **2003**. Le sol vivant. Deuxième ed., Presses polytechniques et universitaires romandes, CH-1015, Lausanne, 568 pp.
- Galloway, M.E., et Branfireun, B.A., **2004**. Mercury dynamics of a temperate forested wetland. *Sci. Total Environ.*, 325, 239-254.
- Garcia-Sanchez, A., Moyano, A., Mayorga, P., **2005**. High arsenic content in groundwater of central Spain. *Environ. Geol.*, 47, 847-854.
- Gerke, J., **1992**. Phosphate, aluminium and iron in the soil solution of three different acid soils in relation to varying concentrations of citric acid, *Z. Pflanzenrähr. Bodenkd.*, 155, 339-343.
- Ghosh, A.K, Dipak, S., Sanyal, S.K, Nayak, D.C, Sarkar, D., **2002**. Status and distribution of arsenic in alluvium derived soils of West Bengal and their interrelationship with some soil properties. *J. Indian Soc Soil Sci.*, 50, 51-56.
- Gilmour, C.C., et Henry, E.A., **1991**. Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environ. Pollut.* 71, 131-169.
- Godbold, D.L, et Hüttermann, A., **1988**. Inhibition of photosynthesis and transpiration in relation to mercury-induced root damage in spruce seedlings. *Physiol. Plant*, 74, 270-275.
- Goh, K.K, et Lim, T.T., **2004**. Geochemistry of inorganic arsenic and selenium in a tropical soil: effect of reaction time, pH, and competitive anions on arsenic and selenium adsorption. *Chemosphere*, 55, 849-859.
- Goldberg, S., et Glaubig, R.A., **1988**. Anion sorption on a calcareous, montmorillonitic soil-arsenic. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 52, 1297-1300.
- Gonzalez, J.L., **2001**. Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme scientifique Seine-Aval. *Fascicule, N°10*, Edition IFREMER, 31 pp.
- Goody, D.C., Shand, P., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W.H., **1995**. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *Eur. J. Soil Sci.*, 46, 265-285.
- Grafé, M., Eick, M.J., Grossl, P.R., Saunders, A.M., **2002**. Adsorption of arsenate and arsenite on ferrihydrite in the presence and absence of dissolved organic carbon. *Journal of Environmental Quality* 31, 4, 1115-1123.
- Graustein, W.C., Cromack, K. Jr., Sollins, P., **1977**. Calcium oxalate: occurrence in soils and effect on nutrient and geochemical cycles. *Science*, 198, 1252-1254.
- Gray, W.C. et McLaren, G.R., **2006**. Soil factors affecting heavy metal solubility in some New Zealand soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 175, 3-14.
- Green, I.D., Jeffries, C., Diaz, A. Tibbett, M., **2006**. Contrasting behaviour of cadmium and zinc in a soil-plant-arthropod system. *Chemosphere*, 64, 1115-1121.
- Greger, M., Wang, Y.D, Neuschütz, C., **2005**. Absence of Hg transpiration by shoot after Hg uptake by roots of six terrestrial plant species. *Environ. Pollut.*, 134, 201-208.

Grigal, D., **2003**. Mercury sequestration in forests and peatlands: A review. *J. Environ. Qual.* 32, 393-405.

Grybos, M., Davranche, M., Gruau, G., Petitjean, P., **2007**. Is trace metal release in wetland soils controlled by organic matter mobility or Fe-oxyhydroxydes reduction ? *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, 490-501.

Guibaud, G., Comte, S., Bordas, F., Dupuy, S., Baudu, M., **2005**. Comparison of the complexation potential of extracellular polymeric substances (EPS), extracted from activated sludges and produced by pure bacteria strains, for cadmium, lead and nickel. *Chemosphere*, 59, 629-638.

Guivarch, A., Hinsinger, P., Staunton, S., **1999**. Root uptake and distribution of radiocesium from contaminated soil and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and Soil*, 211, 131-138.

Guo, F., et Yost, R.S., **1998**. Partitioning soil phosphorus into three discrete pools of differing availability. *Soil Sci.*, 163, 822-833.

Gustafsson, J.P., et Jacks, G., **1995**. Arsenic geochemistry in forested soil profiles as revealed by solid-phase studies. *Appl. Geochem.*, 10, 307-315.

-H-

Han, F.X., et Banin, A., **1997**. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. I: incubation under saturated conditions. *Water Air Soil Pollut.*, 95, 399-423.

Han, F.X., et Banin, A., **1999**. Long-term transformations and redistribution of potentially toxic heavy metals in arid-zone soils. II: under the field capacity regime. *Water Air Soil Pollut.* 114, 221-250.

Han, F.X., Kingery, W.L., Selim, H.M., **2001**. Accumulation, redistribution, transport and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils. In: Iskander, I.K., Kirkham, M.B. (Eds.), *Trace Elements in Soil: Bioavailability, Fluxes and Transfer*. CRC Press, 141-168.

Han, F.X., Banin, A., Kingery, W.L., Triplett, G.B., Zhou, L.X., Zheng, S.J., Ding, W.X., **2003**. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8, 113-120.

Hantke, K., **2005**. Bacterial uptake and regulators. *Current Opinion in Microbiology*, 8, 196-202.

Hartley, J., Cairney, J.W.G., Freestone, P., Woods, C., Meharg, A.A., **1999**. The effects of multiple metal contamination on ectomycorrhizal Scots pine (*Pinus sylvestris*) seedlings. *Environ. Pollution.*, 106, 413-424.

Harvey, C.F., Swartz, C.H., Badruzzaman, A.B.M., Keon-Blute, N., Yu, W., Ali, M.A., Jay, J., Beckie, R., Niedan, V., Brabander, D., Oates, P.M., Ashfaq, K.N., Islam, S., Hemond, H.F., Ahmed, M.F., **2002**. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. *Science*, 298, 1602-1606.

Hewitt, E.J., **1966**. Sand and water culture methods used in the study of plant nutrition. Technical Communication No. 22 (revised 2nd edn). *Com. Bur. of Horticul. and Plant Crops East Malling*, Maidstone, Kent.

Hinsinger, P., et Gilkes, R.J., **1997**. Dissolution of phosphate rock in the rhizosphere of five plant species grown in an acid, P-fixing mineral substrate. *Geoderma*, 75, 231-249.

Hinsinger, P., Jaillard, B., Dufey, J.E., **1992**. Rapid weathering of a trioctahedral mica by the roots of ryegrass. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56, 977-982.

Hooda, P.S., et Alloway, B.J., **1993**. Effects of time and temperature on the bioavailability of Cd and Pb from sludge-amended soils. *J. Soil Sci.*, 44, 97-110.

Hope, B.K., **1995**. A review of models for estimating terrestrial ecological receptor exposure to chemical contaminants. *Chemosphere*, 30, 12, 2267–2287.

Hossain, M.F., **2006**, Arsenic contamination in Bangladesh--An overview. *Agric., Ecosyst. Environ.*, 113, 1-16.

Houot, S., et Berthelin, J., **1992**. Submicroscopic studies of iron deposits occurring in field drains: formation and evolution. *Geoderma*, 52, 209-222.

Howard, P.J.A. et Howard, D.M., **1990**. Use of organic carbon and loss-on-ignition to estimate soil organic matter in different soil types and horizons. *Biol. Fert. Soils*, 9, 306-310.

Hozhina, E.I., Khramov, A.A., Gerasimov, P.A., Kumarkov, A.A., **2001**. Uptake of heavy metals, arsenic and antimony by aquatic plants in the vicinity of ore mining and processing industries. *Journal of Geochemical Exploration*, 74, 153-162.

Huang, J., et Matzner, E., **2007**. Mobile arsenic species in unpolluted and polluted soils. *Sci. Total Environ.*, 377, 2-3, 308-318.

Huang, R., Gao, S., Wang, W., Staunton, S., Wang, G., **2006**. Soil arsenic availability and the transfer of soil arsenic to crops in suburban areas in Fujian Province, southeast China. *Sci. Total Environ.*, 368, 531-541.

-I-

Impellitteri, C.A., Saxe, J.K., Cochran, M., Janssen, G.M.C.M., Allen, H.E., **2003**. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: modelling the partitioning of potentially bioavailable copper and zinc from soil solid to soil solution. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 1380-1386.

Inskeep, W.P., McDermott, T.R., Fendorf, S., **2002**. Arsenic(V) / (III) cycling in soils and natural waters: Chemical and microbiological processes. *In: Environmental Chemistry of Arsenic* (ed. W. T. Frankenberger, Jr.), Marcel Dekker. 183–215.

Intergovernmental Panel on Climate Change, **2001**. Working Group 1, Third Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Intergovernmental Panel on Climate Change, **2007**. Working Group II, Fourth Assessment Report. Cambridge University Press, Cambridge, UK.

Islam, F.S., Gault, A.G., Boothman, C., Polya, D.A., Charnock, J.M., Chatterjee, D., Lloyd, J.R., **2004**. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430, 68-71.

Ivask, A., François, M., Kahru, A., Dubourguier H.C., Virta, M., Douay, F., **2004**. Recombinant luminescent bacterial sensors for the measurement of bioavailability of cadmium and lead in soils polluted by metal smelters. *Chemosphere*, 55, 147-156.

-J-

Jacotot, B., et Le Parco, J.C, **1999**. Nutrition, alimentation. Deuxième édition. Paris, France: Masson, 311 pp.

Jacq, V., et Dommergues, Y., **1970**. Influence de l'intensité de l'éclairage et de l'âge de la plante sur la sulfato-réduction rhizosphérique. *Zentralblatt Bacteriol Parasitenkd Infect Hyg*, 125, 311-336.

Jankong, P., Visoottiviseth, P., Khokiattiwong, S., **2007**. Enhanced phytoremediation of arsenic contaminated land. *Chemosphere*, 68, 10, 1906-1912.

Janssen, R.P.T., Posthuma, L., Van Den Hoop, A.G.T., Peijnenburg, W.J.G.M., **1997**. Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16, 2470-2478.

Janssen, R.P.T., Pretorius, P.J., Peijnenburg, W.J.G.M., van den Hoop, M.A.G.T., **1996**. Determination of field-based partition coefficients for heavy metals in Dutch soils and the relationships of these coefficients with soil characteristics, Report 719101023, RIVM: Bilthoven, The Netherlands.

Jarvis, S.C., Jones, L.H.P., Hopper, M.J., **1976**. Cadmium uptake from solution by plants and its transport from roots to shoots. *Plant and Soil*, 44, 179- 191.

Jia, Y., et Demopoulos, G., **2005**. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulphate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9523-9527.

Johnson, C.E., et Petras R.J., **1998**. Distribution of zinc and lead fractions within a forest Spodosol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 782-789.

Joner, E.J., et Leyval, C., **1997**. Uptake of Cd¹⁰⁹ by roots and hyphae of a *Glomus mosseae/Trifolium subterraneum* mycorrhiza from soil amended with high and low concentrations of cadmium. *New Phytol.*, 135, 353-360.

Joner, E.J., Briones, R., Leyval, C., **2000**. Metal-binding capacity of arbuscular mycorrhizal mycelium. *Plant and Soil*, 226, 227-234.

Jones, C.A, Langner, H.W., Anderson, K., McDermott, T.R., Inskeep, W.P., **2000**. Rates of microbially mediated arsenate reduction and solubilization. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 600-608.

Jones, D.L. et Kochian, L.V., **1996**. Aluminium-organic acid interactions in acid soils: I. effect of root-derived organic acid on the kinetics of Al dissolution. *Plant and Soil*, 182, 221-228.

Jopony, M. et S. D. Young, **1994**. The solid-solution equilibria of lead and cadmium in polluted soils. *European Journal of Soil Science*, 45, 59-70.

Juste, C., **1988**. Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en trace du sol. *Science du sol*, 26, 103-112.

Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M., Mocquot, B., Feix, I., Wiart, J., **1995**. Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduelles des stations d'épuration urbaines. Angers Ademe, 209 pp.

-K-

- Kabata-Pendias, A., **2001**. Trace Elements in Soils and Plants, third ed. CRC Press, New York, 432 pp.
- Kandeler, E., Mosier, A.R., Morgan, J.A., Milchunas, D.G., King, J.Y., Rudolph, S., Tschirko, D., **2006**. Response of soil microbial biomass and enzyme activities to the transient elevation of carbon dioxide in a semi-arid grassland. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 2448 - 2460.
- Karnosky, D.F., **2003**. Impacts of elevated atmospheric CO₂ on forest trees and forest ecosystems: knowledge gaps. *Environment International*, 29, 161-169.
- Kartal, S., Aydin, Z., Tokalioglu, S., **2006**. Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *J. Hazard. Mater.*, 132, 80-89.
- Kasemets, K., Reiman, R., Pollumaa, L., François, M., Dubourguier, H-C., Douay, F., Ulitzur, N., Kahru, A., **2003**. Application of different toxicity tests for the detection of water-extractable toxicity of heavy metal polluted soils. *International Symposium on Toxicity Assessment ISTA 11*, Vilnius, Lithuania.
- Kloke, A., Sauerbeck, D.R, Vetter, H., **1984**. The contamination of plants and soils with heavy metals and the transport of metals in terrestrial food chains. In: Nriagu J, editor. Changing metal cycles and human health. Berlin: Springer. 113-141.
- Kohler, M, Gleisberg, B., Niese, S., **2000-a**. Investigation of the soil-plant transfer of primordial radionuclides in tomatoes by low-level γ -ray spectrometry. *Appl Radiat Isotopes.*, 53, 203-208.
- Kohler, M., Wilpert, K.W., Hildebrand, E.E., **2000-b**. The Soil Skeleton as a Source for the short-term Supply of "Basic Cations" in Forest Soils of the Black Forest (Germany). *Water Soil Air Poll.*, 122, 37-48.
- Konen, M.E., Jacobs, P.M., Burras, C.L., Talaga, B.J., Mason, J.A., **2002**. Equations for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for North Central U.S. soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66, 1878-1881.
- Koch, I, Wang, L.X., Ollson, C.A., Cullen. W.R., Reimer, K.J., **2000**. The predominance of inorganic arsenic species in plants from Yellowknife, Northwest Territories, Canada. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 22-26.
- Krishnamurti, G.S.R., et Naidu, R., **2000**. Speciation and phytoavailability of cadmium in selected surface soils of South Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 38, 991-1004.
- Krishnamurti, G.S.R., et Naidu, R., **2003**. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. *Geoderma*, 113, 17-30.
- Krysiak, A., et Karczewska, A., **2007**. Arsenic extractability in soils in the areas of former arsenic mining and smelting, SW Poland. *Sci. Total Environ.*, 379, 2-3, 190-200.
- Kuchenbuch, R., et Jungk, A., **1982**. A method for determining concentration profiles at the soil-root interface by thin slicing rhizosphere soil. *Plant Soil.*, 68, 391-394.
- Kumpiene, J., Castillo, Montesinos, I., Lagerkvist, A., Maurice, C., **2007**. Evaluation of the critical factors controlling stability of chromium, copper, arsenic and zinc in iron-treated soil. *Chemosphere*, 67, 2, 410-417.

-L-

Lacorte, S., Raldua, D., Martinez, E., Navarro, A., Diez, S., Bayona, J., Barcelo, D., **2006**. Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediments and fish from the Ebro river basin (NE Spain). *Environmental Pollution*, 140, 471-482.

- Lalonde, B., et Girardot, P.L., **1991**. L'eau et les collectivités locales. IAURIF, Editions du Moniteur., Paris, France.
- Langdon, C.J., Pearce, T.G., Feldmann, J., Semple, K.T., Meharg, A.A., **2003**. Arsenic speciation in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Dendrodrilus rubidus*. *Environ Toxicol Chem.*, 22, 1302-1308.
- Lee, S.Z., Allen, H.E., Huang, C.P., Sparks, D.L., Sanders, P.F., Peijnenburg, W.J.G.M., **1996**. Predicting soil-water partition coefficients for cadmium. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 3418-3424.
- Lehmann, E.L., **1977**. Nonparametrics: Statistical Methods Based on Ranks. *Bulletin of the american mathematical society*, 83, 5, 967-973.
- Leyval, C., et Toutain F., **1994**. Aération et phénomènes d'oxydo-réduction dans le sol. In : "pédologie 2. Constituants et propriétés du sol", 2nd ed, sous la direction de Bonneau M. et Souchier B., MASSON, 665 pp.
- Lions J., **2004**. Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curagemis en depot: experimentations, etude in situ et modélisations. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (ENSMP), 248 pp.
- Liu, S., Kaire, M., Wood, E., Diallo, O., Tieszen, L.L., **2004**. Impacts of land use and climate change on carbon dynamics in south-central Senegal. *J. Arid. Environ.*, 59, 583-604.
- Lock, K., Janssen, C.R., **2001**. Test designs to assess the influence of soil characteristics on the toxicity of copper and lead to the oligochaete *Enchytraeus albidus*. *Ecotoxicology*, 10, 137-144.
- Lombi, E., Wenzel, W.W., Gobran, G.R., Adriano, D.C., **2000**. In : Trace elements in the rhizosphere. Dependency of Phytoavailability of Metals on Indigenous and Induced Rhizosphere Processes: A Review. Eds. G. Gobran, W. Wenzel and E. Lombi. CRC Press, Boca Raton, Florida, 321 pp.
- Loredo, J., Ordonez, A., Alvarez, R., **2006**. Environmental impact of toxic metals and metalloids from the Munon Cimero mercury-mining area (Asturias, Spain). *J. Hazard. Mater.*, 136, 455-467.
- Loux, N.T., Hassan, S.M., Chafin, C.R., **2005**. Empirical models of Pb and Cd partitioning using data from 13 soils, sediments, and aquifer materials. EPA/600/R-05/077.
- Lovley, D.R., **1993**. Dissimilatory metal reduction. *Annu. Rev. Microbiol.*, 47, 263-90.
- Lovley, D.R., **2000**. Environnemental microbe-metal interactions. ASM Press, 395 pp.
- Luo, X., Zhou, D., Liu, X., Wang, Y., **2006**. Solid/solution partitioning and speciation of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China. *J. Hazard. Mater.*, 131, 19-27.

-M-

- Ma, L.Q., Komar, K.M., Tu, C., Zhang, W., Cai, Y., Kennedy, E.D., **2001**. A fern that hyperaccumulates arsenic. A hardy, versatile, fast-growing plant helps to remove arsenic from contaminated soils. *Nature*, 409, 579.
- Madejon, P., Murillo, J.M., Marañón, T., Cabrera, F., Soriano, M.A., **2003**. Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcóllar mine spill. *Sci. Total Environ.*, 307, 239-257.

- Madejon, P., et Lepp, N.W., **2007**. Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: A sustainable natural remediation? *Sci. Total Environ.*, 379, 2-3, 256-262.
- Mandal, B.K., et Suzuki, K.T., **2002**. Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 58, 201-235.
- Manning, B.A., et Goldberg, S., **1997**. Adsorption and stability of As(III) at the clay mineral-water-interface. *Env. Sci. Technol.*, 31, 2005-2011.
- Manning, B.A., Fendorf, S.E., Goldberg, S., **1998**. Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2383-2388.
- Manning, B.A., et Goldberg, S., **1996**. Modelling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 121-131.
- Manosa, S., Mateo, R., Guitart, R., **2001**. A review of the effects of agricultural and industrial contamination on the Ebro delta biota and wildlife. *Environmental Monitoring and Assessment*, 71, 187-205.
- Mansouri, R., Seridi, H., Tröger, U., **2005**. Assessing the impact of land-use changes on surface runoff through remote sensing. *Proceeding EWRA*, 7-10 Septembre, Menton (France). www.ewra.net/pages/6t_ewra_proc.pdf.
- Marcos, L. **2001**. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles. *Thèse*. Université de Nantes, 299 pp.
- Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M.L., Hidalgo, M., **2007**. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb-Zn ore concentrate residues with different features. *Environmental Pollution*, 145, 179-184.
- Marschner, H., et Römheld, V., **1994**. Strategies of plants for acquisition of iron. *Plant and Soil*, 165, 261-274.
- Marschner, H., **1995**. Mineral nutrition of higher plants. 2nd ed. Academic Press, San Diego, CA, USA, 889 pp.
- Massacci, P., Recinella, M., Piga, L., **1998**. Factorial experiments for selective leaching of zinc sulphide in ferric sulphate media. *International Journal of Mineral Processing*, 53, 213-224.
- Matisoff, G.C., Khourey, C.J., Hall, J.F., Varnes, A.W., Strain, W.H., **1982**. The nature and source of arsenic in northeastern Ohio groundwater. *Ground Water*, 20, 446-56.
- Matschullat, J., **2000**. Arsenic in geosphere – a review. *The Science of the Total Environment*, 249, 297-312.
- McArthur, J.M., Banerjee, D.M., Hudson-Edwards, K.A., Mishra, R., Purohit, R., Ravenscroft, P., Cronin, A., Howarth, R.J., Chatterjee, A., Talukder, T., Lowry, D., Houghton, S., Chadha, D.K., **2004**. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Appl. Geochem.*, 19, 1255-1293.
- McBride, M., Sauve, S., and Hendershot, W., **1997**. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Euro. J. Soil Sci.*, 48, 337-346.
- McDonald, J.D., et Hendershot, W.H., **2006**. Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters. *Environ. Poll.*, 143, 228-240.

- McGrath, S.P., Cegarra, J., **1992**. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. *J. Soil Sci.* 43, 313-321.
- McLaren, A.D., **1969**. Radiation as a technique in soil biology and biochemistry. *Soil Biol. Biochem.*, 1, 63-73.
- McLaren, R.G., et Ritchie, G.S.P., **1993**. The long-term fate of copper fertilizer applied to a lateritic sandy soil in Western Australia. *Aust. J. Soil Res.*, 93, 39-50.
- McLaughlin, M.J., Zarcinas, B.A., Stevens, D.P., Cook, N., **2000**. Soil testing for heavy metals. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.* 31, 1661-1700.
- McLaughlin, M.J., Maier, N.A., Correll, R.L., Smart, M.K., Sparrow, L.A., McKay, A., **1999**. Prediction of cadmium concentrations in potato tubers (*Solanum tuberosum L.*) by pre-plant soil and irrigation water analyses. *Aust. J. Soil Res.*, 37, 191-207.
- McLaughlin, M.J., Andrew, S.J., Smart, M.K., Smolders, E., **1998**. Effects of sulfate on cadmium uptake by Swiss chard. I. Effects on complexation and calcium competition in nutrient solution. *Plant Soil*, 202, 211-216.
- McNamara, N.P., Black, H.I.J., Beresford, N.A., Parekh, N.R., **2003**. Effects of acute gamma irradiation on chemical, physical and biological properties of soils. *Applied Soil Ecology*, 24, 117-132.
- Meers, E., Unamuno, V., Vandegheuchte, M., Vanbroekhoven, K., Gebelen, W., Samson, R., Vangronsveld, J., Diels, L., Ruttens, A., Du Laing, G. and Tack, F., **2005**. Soil-solution speciation of Cd as affected by soil characteristics in unpolluted and polluted soils, *Environ. Tox. Chem.*, 24, 499-509.
- Meharg, A.A., Abedin, M.J., Rahman, M.M., Feldmann, J., Cotter-Howells, J., Cresser, M.S., **2001**. Arsenic uptake and metabolism in Bangladesh varieties. *In: Book of Abstracts, Arsenic in the Asia-Pacific Region-Managing Arsenic for Our Future*. CSIRO, Adelaide, South Australia, 45-46.
- Meharg, A.A., Hartley-Whitaker, J., **2002**. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*, 154, 29-43.
- Mench, M., et Martin, E., **1991**. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays L.*, *Nicotiana tabacum L.*, and *Nicotiana rustica L.*, *Plant and Soil*, 132, 187-196.
- Mench, M., Bussiere, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruttens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A., **2003**. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatment. *Plant and Soil*, 249, 187-202.
- Mench, M.J. et Fargues, S., **1994**. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats, *Plant and Soil*, 165, 227-233.
- Mendoza, J., Garrido, T., Castillo, G., Martin, N.S., **2006**. Metal availability and uptake by sorghum plants grown in soils amended with sludge from different treatments. *Chemosphere*, 65, 11, 2304-2312.
- Miquel, G., **2001**. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. *Rapport*. 366 pp.
- Miretzky, P., Bisinoti, M.C., Jardim, W.F. **2005**. Sorption of mercury (II) in Amazon soils from column studies. *Chemosphere*, 60, 1583-1589.

Monroy, M.G., Mustin, C., de Donato, P., Barres, O., Marion, P., Berthelin, J., **1995**. Occurrences at mineral-bacteria interface during oxidation of arsenopyrite by *Thiobacillus ferrooxydans*. *Biotechnol. Bioeng.*, 46, 13-21.

Moon, D.H., et Dermatas, D., **2007**. Arsenic and lead release from fly ash stabilized/solidified soils under modified semi-dynamic leaching conditions. *J. Hazard. Mater.*, 141, 2, 388-394.

Morel, F., Kraepiel, A., Amyot, M., **1998**. The chemical cycle and bioaccumulation of mercury. *Annu. Rev. Ecol. Syst.*, 29, 543-66.

Morel, J.L., Bitton, G., Schwartz, C., Schiavon, M., **1996**. Bioremediation of soils and waters contaminated by micropollutants : which role for plants ? *In* : Ecotoxicology : Responses, Biomarkers and Risk Assessment, Chapter 4, OECD Workshop. Zelikoff J.T. (ed.). SOS Publications, Fair Haven, NJ. USA. 37-74.

Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Stewart, R.B., Robinson, B.H., **2005**. Mercury volatilisation and phytoextraction from base-metal mine tailings. *Environ. Poll.*, 136, 341-352.

Moreno, F.N., Anderson, C.W.N., Stewart, R.B., Robinson, B.H., **2004**. Phytoremediation of mercury-contaminated mine tailings by induced plant-mercury accumulation. *Environmental Practice*, 6, 2, 165-175.

Morin, G., Juillot, F., Ildfonse, Ph., Calas, G., Samama, J.C., Chevallier, P., Brown, G.E., **2001**. Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentière, France) *American Mineralogist*, 86, 92-104.

Morris, J.M., Nimick, D.A., Farag, A.M., Meyer, J.S., **2005**. Does biofilm contribute to diel cycling of Zn in High Ore Creek, Montana? *Biogeochemistry*, 76, 233-259.

Mukhopadhyay, D., et Sanyal, SK., **2004**. Complexation and release isotherm of arsenic in arsenic-humic/fulvic equilibrium study. *Aust J Soil Res*, 42, 815-824.

Munthe, J., Hultberg, H., Iverfeldt, A., **1995**. Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. *Water Air Soil Pollut*, 80, 363-371.

Mustin, C., Berthelin, J., Marion, P., de Donato, P., **1992**. Corrosion and electrochemical oxidation of a pyrite by *Thiobacillus ferrooxydans*. *Appl. Environ. Microb.*, 58, 1175-1182.

-N-

Neng-Chang, C., et Huai-Man, C., **1992**. Chemical behavior of cadmium in wheat rhizosphere, *Pedosphere*, 2, 363-371.

Nickson, R.T., McArthur, J.M., Ravenscroft, P., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., **2000**. Mechanism of arsenic release to groundwater, Bangladesh and West Bengal. *Appl Geochem.*, 15, 403-413.

Niebes, J.F., Dufey, J.E., Jaillard, B., Hinsinger, P., **1993**. Release of nonexchangeable potassium from different size fractions of two highly K-fertilized soils in the rhizosphere of rape (*Brassica napus* cv Drakkar). *Plant and Soil*, 155-156, 403-406.

Nolan, A.L., McLaughlin, M.J., Mason, S.D., **2003**. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 90-98.

Norland, M.R., Veith, D.L., **1995**. Revegetation of coarse taconite iron ore tailing using municipal solid waste compost. *J Hazard Mater.*, 41, 123-134.

Norvel, W.A. et Cary, E.E., **1992**. Potential errors caused by roots in analyses of rhizosphere soil. *Plant Soil*, 143, 223-231.

Norvell, W.A., Wu J., Hopkins D.G., Welch, R.M., **2000**. Association of cadmium in durum wheat grain with soil chloride and chelate extractable soil cadmium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 2162-2168.

NRC, **2001**. Arsenic in Drinking Water. National Academy Press, Washington, DC.

-O-

Oremland, R.S., et Stolz, J.F., **2003**. The ecology of arsenic. *Science*, 3000, 939-944.

Overesch, M., Rinklebe, J., Broll, G. Neue, H.U., **2007**. Metals and arsenic in soils and corresponding vegetation at Central Elbe river floodplains (Germany). *Environ. Poll.*, 145, 3, 800-812.

-P-

Pacyna, E.G., Pacyna, J.M., Pirrone, N., **2001**. Atmosphere mercury emissions from anthropogenic sources in Europe. In: Proceedings of the 6th International Conference on Mercury as a Global Pollutant. Minamata, Japan, October 15-19 (Abstract).

Page, V., Bayon, R.L., Feller, U., **2006**. Partitioning of zinc, cadmium, manganese and cobalt in wheat (*Triticum aestivum*) and lupin (*Lupinus albus*) and further release into the soil. *Environ. Exp. Bot.*, 58, 269-278.

Paikaray, S., Banerjee, S., Mukherji, S., **2005**. Sorption of arsenic onto Vindhyan shales: role of pyrite and organic carbon. *Curr. Sci.*, 88, 1580-1585.

Park, J.M., Lee, J.S., Lee, J-U., Chon, H.T., Jung, M.C., **2006**. Microbial effects on geochemical behavior of arsenic in As-contaminated sediments. *J. Geochem. Explor.*, 88, 134-138.

Parker, D.R., et Pedler, J.F., **1997**. Reevaluating the free-ion activity model of trace metal availability to higher plants. *Plant Soil*, 196, 223-238.

Petit, J.R., Jouzel, J., Raynaud, D., Barkov, N.I., Barnola, J.M., Basile, I., Bender, M., Chappellaz, J., Davis, M., Delaygue, G., Delmotte, M., Kotlyakov, V.M., Legrand, M., Lipenkov, V.Y., Lorius, C., Pe'pin, L., Ritz, C., Saltzman, E., Stievenard, M., **1999**. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature*, 399, 429-436.

Pichtel, J., et Salt, C.A., **1998**. Vegetative growth and trace metal accumulation on metalliferous wastes. *Journal of Environmental Quality*, 27, 618-624.

Pickering, I.J., Prince, R.C., George, M.J., Smith, R.D., George, G.N., Salt, D.E., **2000**. Reduction and coordination of arsenic in Indian mustard. *Plant Physiol.*, 122, 1171-1177.

Pierce, M.L., et Moore, C.B., **1982**. Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, 16, 1247-1253.

Ponnamperuma, F.N., **1972**. The chemistry of submerged soils. *Advances in Agronomy*, 24, 29-96.

Porcella, D.B., **1994**. Mercury in the environment : biogeochemistry. In : Mercury as a Global Pollutant. Watras. C. J. and J. W. Huckabee (Eds), Ann Arbor : Lewis Publishers, 1-19.

Porter, S.K., Scheckel, K.G., Impellitteri, C.A., Ryan, J.A., **2004**. Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 495-604.

Prokop, Z., Cupr, P., Zlevorova-Zlamalikova, V., Komarek, J., Dusek, L., Holoubek, I., **2003**. Mobility, bioavailability, and toxic effects of cadmium in soil samples. *Environ. Res.*, 91, 119-126.

Puginier, B., **1995**. Facteurs géochimiques controlant l'atténuation des polluants métalliques dans les panaches de lixiviats issus des décharges. *Thèse ingénierie du traitement et de l'épuration des eaux*. Institut National des sciences Appliquées de Toulouse, 159 pp.

Puginier, B., Kedziorek, M.A.M., Bourg, A.C.M., **1998**. Adsorptive behavior of nickel with goethite in the presence of EDTA: kinetics and reversibility. *Environmental Technology*, 19, 8, 829-836

-Q-

Qiu, G., Feng, X., Wang, S., Shang, L., **2005**. Mercury and methylmercury in riparian soil, sediments, mine-waste calcines, and moss from abandoned Hg mines in East Guizhou province, southwestern China. *Applied Geochemistry*, 20, 627-638.

Quéméneur, M., Heinrich-Salmeron, A., Bertin, P., Jauzein, M., Garrido, F., Jouliau, C. Evolutionary relationships and diversity surveys of aoxB genes in aerobic arsenite-oxidizing bacteria. Soumis à *Applied and Environmental Microbiology*.

Quevauviller, P., Rauret, G., Lopez-Sanchez, J.F., Rubio, R., Ure, A., Muntau, H., **1997**. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *The Science of the Total Environment*, 205, 223-234.

-R-

Radu, T., Subacz, J.L., Phillippi, J.M., Barnett, M.O., **2005**. Effects of dissolved carbonate on arsenic adsorption and mobility. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7875-7882.

Rahman, M.A., Hasegawa, H., Rahman, M.A., Rahman, M.M., Miah, M.A.M., **2006**. Influence of cooking method on arsenic retention in cooked rice related to dietary exposure. *Sci. Total Environ.*, 370, 51-60.

Rahman, M.A., Hasegawa, H., Rahman, M.M., Rahman, M.A.; Miah, M.A.M., **2007**. Accumulation of arsenic in tissues of rice plant (*Oryza sativa* L.) and its distribution in fractions of rice grain. *Chemosphere*, 69, 6, 942-948.

Rahman, M.A., Rahman, M.M., Majid Miah, M.A., Khaled, H.M., **2004**. Influence of soil arsenic concentrations on rice (*Oryza sativa* L.). *Subtrop. Agric. Res. Dev.*, 2, 3, 24-31.

Ramlal, P.S., Kelly, C.A., Rudd, J.W.M., Furutani, A., **1993**. Sites of methyl mercury production in remote Canadian Shield lakes. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50, 972-979.

- Randall, S.R., Sherman, D.M., Ragnarsdottir, K.V., **2001**. Sorption of As(V) on green rust (Fe₄(II)Fe₂(III)(OH)₁₂SO₄·3H₂O) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 7, 1015-1023.
- Rea A.W, Lindberg S.E, Keeler G.J., **2001**. Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall. *Atmos. Environ.*, 35, 3453-3462.
- Redman, A.D., Macalady, D.L., Ahmann, D., **2002**. Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology*, 36, 13, 2889-2896.
- Reichman, S.M., **2007**. The potential use of the legume-rhizobium symbiosis for the remediation of arsenic contaminated sites. *Soil Biol. Biochem.*, 39, 2587-2593.
- Renoux, A.Y., Rocheleau, S., Sarrazin, M., Sunahara, G.I., Blais, J-F., **2007**. Assessment of a sewage sludge treatment on cadmium, copper and zinc bioavailability in barley, ryegrass and earthworms. *Environ. Poll.*, 145, 41-50.
- Richards, J.W., Krumholz, G.D., Cheval, M.S., Tisa, L.S., **2002**. Heavy metal resistance patterns of Frankia strains. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68, 923-927.
- Riesen, O., et Feller, U., **2005**. Redistribution of nickel, cobalt, manganese, zinc and cadmium via the phloem in young and in maturing wheat. *J. Plant Nutr.*, 28, 421-430.
- Robinson, B., Fernandez, J.E., Madejon, P., Maranon, T., Murillo, J.M., Green, S., Clothier, B., **2003**. Phytoextraction : an assessment of biogeochemical and economic viability. *Plant and Soil*, 249, 117-125.
- Roca, M.C., et Vallejo, V.R., **1995**. Effect of soil potassium and calcium on cesium and strontium uptake by plant roots. *J. Environ. Radioact.*, 28, 2, 141-159.
- Roden, E.E., et Urrutia, M.M., **2002**. Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(III) oxide reduction. *Geomicrobiology Journal*, 19, 209-251.
- Rodriguez, P.B., Tome, F.V., Lozano, J.C., **2002**. About the assumption of linearity in soil-to-plant transfer factors for uranium and thorium isotopes and ²²⁶Ra. *Sci. Total Environ.*, 284, 167-175.
- Römkens, P.F.A.M., et Salomons, W., **1999**. Cd, Cu and Zn Solubility in Arable and Forest Soils: Consequences of Land-Use Changes for Metal Mobility and Risk Assessment. *Soil Sci.*, 163, 859-871.
- Ross, S., **1994**. Toxic metals in Soil-Plant Systems. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 484 pp.
- Rugh, C.L., Wilde, H.D., Stacks, N.M., Thompson, D.M., Summers, A.O., Meagher, R.B., **1996**. Mercury ion reduction and resistance in transgenic *Arabidopsis thaliana* plants expressing a modified bacterial merA gene. *Proceedings of the National Academy of Sciences (USA)*, 93, 3182-3187.
- Sadiq, M., **1997**. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water Air Soil Pollut.*, 93, 117-136.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., **2003**. Overview of the use of leaching/ extraction tests for the risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry*, 22, 152-159.

-S-

- Salonius, P.O., Johnson, J.B., Chase, F.E., **1967**. A comparison of autoclaved and gamma-irradiated soils as media for microbial colonization experiments. *Plant and Soil*, 27, 239-248.
- Sauter, E., Gillman, M., Turner, R., Barkay, T., **1994**. Development and field validation of a microcosm to simulate the mercury cycle in a contaminated pond. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14, 2, 69-77.
- Sarkar, D., Makris, K.C., Vandanapu, V., Datta, R., **2007**. Arsenic immobilization in soils amended with drinking-water treatment residuals. *Environ. Poll.*, 146, 2, 414-419.
- Sastre, J., Hernandez, E., Rodriguez, R., Alcobe, X., Vidal, M., Rauret, G., **2004**. Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of the Total Environment*, 329, 261-281.
- Sastre, J., Rauret, G., Vidal, M., **2007**. Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environ. Int.*, 33, 246-256.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., **2000**. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils : dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science & Technology*, 34, 1125-1131.
- Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W., **1997**. Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Poll.*, 98, 149-155.
- Schroder, T.J., Hiemtra, T., Vink, J.P.M. Van der Zee, S.E.A.T.M., **2005**. Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers Rhine and Meuse. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 7176-7184.
- Shaw, L.J., Beaton, Y., Glover, L.A., Killham, K., Meharg, A.A., **1999**. Re-inoculation of autoclaved soil as a non-sterile treatment for xenobiotic sorption and biodegradation studies. *Applied Soil Ecology*, 11, 217-226.
- Shiralipour, A., Ma, L., Cao, R., **2002**. Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida, Gainesville, Florida. Report #02-04.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., **2000**. Chimie des milieux aquatiques: chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Paris, France, Dunod, 567 pp.
- Sillanpää, M. et Jansson, H., **1992**. Status of cadmium, lead, cobalt and selenium in soils and plants of thirty countries, *FAO Soil Bull.*, 65, 195 pp.
- Singh, S.N., **2001**. Exploring correlation between redox potential and other edaphic factors in field and laboratory conditions in relation to methane efflux. *Environnement International*, 27, 265-274.
- Skoog, A., West, D.M., Holler, F.J., **1997**. Fundamentals of analytical chemistry, 7th ed. Ed. Saunders college publishing, 870 pp.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., **1998**. Arsenic in the soil environment : a review. *Adv. Agron.*, 64, 149-195.
- Smith, E., Naidu, R., Alston, A.M., **2002**. Chemistry of inorganic arsenic in soils: II. Effect of phosphorus, sodium, and calcium on arsenic sorption. *J. Environ. Qual.*, 31, 557-563.

- Smith, J.M., **1981**. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill Book Co., New York, N.Y., 310-322.
- Sonke, J.E., Hoogewerff, J.A., Van der Laan, S.R., Vangronsveld, J., **2002**. A chemical and mineralogical reconstruction of Zn-smelter emissions in the Kempen region based on organic pool sediment cores. *Sci. Total Environ.*, 292, 101-119.
- SPAQUE, **2004**. Site "Cokerie de Flémalle". Rapport de caractérisation. 72 pp.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambert, A., **2006**. Optimization of *Nannochloropsis oculata* growth using the response surface. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1049-1056.
- Stracek, O., Bhattacharga, P., Jacks, G., Gustafsson, J.-P., von Brömssen, M., **2004**. Behavior of As and geochemical modelling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*, 19, 2, 169-180.
- Strasser, O., **2000**. Bedeutung des Wurzelapoplasten als Eisenspeicher für Pflanzen. Verlag Grauer, Stuttgart. 153 pp.
- Stephens, S.R., Alloway, B.J., Carter, J.E., Parker, A., **2001**. Towards the characterisation of heavy metals in dredged canal sediments and an appreciation of "availability": two examples from the UK. *Environ. Poll.*, 113, 395-401.
- Stollenwerk, K.G., **2003**. Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. *In*: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, 67-100.
- Stumm et Morgan, **1981**. Aquatic chemistry : An introduction emphasizing. Chemical Equilibria in natural waters 2nd Ed. John Wiley&Sons, Inc, USA, 583 pp.
- Styblo, M., Razo, L.M.D., Vega, L., Germolec, D.R., LeCluyse, E.L., Hamilton, G.A., Reed, W., Wang, C., Cullen, W.R., Thomas, D.J., **2000**. Comparative toxicity of trivalent and pentavalent inorganic and methylated arsenicals in rat and human cells. *Arch. Toxicol.*, 74, 289-299.
- Sun, X., et Doner, H.E., **1996**. An investigation of arsenate and arsenite bonding structures on goethite by FTIR. *Soil Sci*, 161, 865-872.
- Swartz, C.H., Blute, N.K., Badruzzman, B., Ali, A., Brabander, D., Jay, J., Besancon, J., Islam, S., Hemond, H.F. Harvey C.F., **2004**. Mobility of arsenic in a Bangladesh aquifer: Inferences from geochemical profiles, leaching data, and mineralogical characterization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4539-4557.
- T-
- Takeo, N., **2005**. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparaison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report N° 419, 285 pp.
- Tamm, O., **1922**. Eine method zur bestimmung der anorganischen komponenten des golokomplex in boden. *Medd. Statens Skogforsoksanst* 19, 385-404.
- Tang, X., Zhu, Y., Cui, Y. Duan, J.; Tang, L., **2006**. The effect of ageing on the bioaccessibility and fractionation of cadmium in some typical soils of China. *Environ. Int.*, 32, 682-689.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., **1979**. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-851.

Thomassin, J.F., Touzé, S., avec la collaboration de Baranger Ph., **2003**. Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP-51890-FR, 119 pp., 20 fig., 4 ann.

Thoral, S., Rose, J., Garnier, J.M., Van Geen, A., Refait, P., Traverse, A., Fonda, E., Nahon, D.; Bottero J.Y., **2005**. XAS study of iron and arsenic speciation during Fe(II) oxidation in the presence of As(III). *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9478-9485.

Tingey, D.T., Johnson, M.G., Lee, E.H., Wise, C., Waschmann, R., Olszyk, D.M., Watrud, L.S., Donegan, K.K., **2006**. Effects of elevated CO₂ and O₃ on soil respiration under ponderosa pine. *Soil Biology & Biochemistry*, 38, 1764-1778.

Tipping, E., Rieuwerts, J., Pan, G., Ashmore, M.R., Lofts, S., Hill, M.T.R., Farago, M.E., Thornton, I., **2003**. The solid-solution partitioning of heavy metals (Cu, Zn, Cd, Pb) in upland soils of England and Wales. *Environ. Poll.*, 125, 213-225.

Tokalioglu, S., Kartal, S., Elci, L., **2000**. Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta*, 413, 33-40.

Tome, F.V., Rodriguez, M.P.B., Lozano, J.C., **2003**. Soil-to-plant transfer factors for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. *J. Environ. Radioact.*, 65, 161-175.

Trevors, J.T., **1996**. Sterilization and inhibition of microbial activity in soil. *Journal of Microbiological Methods*, 26, 53-59.

Tudoreanu, L., et Phillips, C.J.C., **2004**. Empirical models of cadmium accumulation in maize, rye grass and soya bean plants. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 84, 845-852.

-U-

Ubal dini, S., Veglio, F., Toro, L., Abbruzzese, C., **1997**. Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding. *International Journal of Mineral Processing*, 52, 65-80.

Ullrich, S.M., Tanton, T.W., Abdrashitova, S.A., **2001**. Mercury in the aquatic environment: A review of factors affecting methylation. *Critical reviews in environmental science and technology*, 31, 241-293.

-V-

Van der Lee, J., **1997**. Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes ENSMP, 200 pp.

van Geen, A., Rose, J., Thoral, S., Garnier, J.M., Zheng, Y., Bottero, J.Y., **2004**. Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part II: Evidence from sediment incubations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 17, 3475-3486.

Vanbroekhoven, K., Van Roy, S., Gielen, C., Maesen, M., Ryngaert, A., Diels, L., Seuntjens, P., **2007**. Microbial processes as key drivers for metal (im)mobilization along a redox gradient in the saturated zone. *Environmental Pollution*, 148, 3, 759-769.

Vangronsveld, J., Van Assche, F., Clijsters, H., **1991**. Reclamation of a 'desert like' site in the North east of Belgium: Evolution of the metal pollution and experiments in situ. In: Farmer JG, editor. *Proceedings of the International Conference of Heavy Metals in the Environment*, Edinburgh: CEP Consultants, 58-61.

Van Ittersum, M.K., Howden, S.M., Asseng, S., **2003**. Sensitivity of productivity and deep drainage of wheat cropping systems in a Mediterranean environment to changes in CO₂, temperature and precipitation. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 97, 255-273.

Verma, P., George, K.V., Singh, H.V., Singh, R.N., **2007**. Modeling cadmium accumulation in radish, spinach and cabbage. *Applied Mathematical Modelling*, 31, 1652-1661.

Violante, A., et Pigna, M., **2002**. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils. *Soil Sci Soc Am J*, 66, 1788-1796.

-W-

Wang, S., et Mulligan, C.N., **2006**. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.*, 366, 701-721.

Wang, Y., et Greger, M., **2006**. Use of iodide to enhance the phytoextraction of mercury-contaminated soil. *Sci. Total Environ.*, 368, 30-39.

Wang, Y.D., et Greger, M. **2004**. Clonal differences in mercury tolerance, accumulation, and distribution in willow. *J Environ Qual.*, 33, 1779-1785.

Watmough, S.A., Dillon, P.J., Epova, E.N., **2005**. Metal partitioning and uptake in central Ontario forests. *Environ. Poll.*, 134, 493-502.

Waychunas, G.A., Rea, B.A., Fuller, C.C., Davis, J.A., **1993**. Surface chemistry of ferrihydrite: part 1 EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and absorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 2251-2269.

Wenzel, W.W., Brandstetter, A., Wutte, H., Lombi, E., Prohaska, T., Stingeder, G., Adriano, D.C., **2002**. Arsenic in field-collected soil solutions and extracts of contaminated soils and its implication to soil standards. *J. Plant. Nutr. Soil Sci.*, 265, 221-228.

Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C., **2001**. Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 436, 2, 309-323.

Wolf, D.C., Dao, T.H., Scott, H.D., Lavy, T.L., **1989**. Influence of sterilization methods on selected microbiological, physical, and chemical properties. *J. Environ. Qual.*, 18, 39-44.

Woolson, E.A., Axley, J.H., Kearney, P.C., **1971**. The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils: I. Contaminated field-soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 35, 938-943.

Wu, Q.T., Morel, J.L., Guckert, A., **1989**. Influence de la forme de l'azote combine sur le transfert sol-plante du cadmium. *CR Acad. Sci.*, 309, 215-220.

Wisotzky, F., et Cremer, N., **2003**. Sequential extraction procedure in columns. Part 1: Development and description of a new method. *Environnemental Geology*, 44, 799-804.

-Y-

Ye, Z.H., Shu, W.S., Zhang, Z.Q., Lan, C.Y., Wong, M.H., **2002**. Evaluation of major constraints to revegetation of lead/zinc mine tailings using bioassay techniques. *Chemosphere*, 47, 1103-1111.

Yin, Y., Allen, H.E., Huang, C.P., **1997-a**. Kinetics of mercury (II) adsorption and desorption on soil. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 496-503.

Yin, Y., Allen, H.E., Huang, C.P., Sanders, P., **1997-b**. Adsorption/desorption isotherms of Hg (II) by soil. *Soil Sci.*, 162, 35-45.

Yin, Y., Allen, H.E., Li, Y., Huang, C.P., Sanders, P., **1996**. Adsorption of mercury (II) by soil: Effects of pH, chloride and organic matter. *J. Environ. Qual.*, 25, 837-844.

Yin, Y., Impellitteri, C.A., You, S., Allen, H.E., **2002**. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Sci. Total Environ.*, 287, 107-119.

Youssef, R.A., et Chino, M., **1988**. Development of a new rhizobox system to study the nutrient status in the rhizosphere. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 34, 461-465.

Youssef, R.A., et Chino, M., **1989-a**. Root induced changes in the rhizosphere of plants. I. Changes in relation to the bulk soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 35, 461-468.

Youssef, R.A., et Chino, M., **1989-b**. Root induced changes in the rhizosphere of plants. II. Distribution of heavy metals across the rhizosphere in soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 35, 461-468.

-Z-

Zachara, J.M., Kukkadapu, R.K., Gorby, Y.A., Smith, S.C., **2002**. Biomineralization of poorly crystalline Fe(III) oxides by dissimilatory metal reducing bacteria (DMRB). *Geomicrobiology Journal*, 19, 179-207.

Zhang, H., et Lindberg, S.E., **1999**. Processes influencing the emission of mercury from soils: A conceptual model, *Journal of geophysical research*, 104, 21889-21896.

Zhang, H.H., Yuan, H.X., Hu, Y.G., Wu, Z.F., Zhu, L.A., Zhu, L., Li, F.B., Li, D.Q., **2006**. Spatial distribution and vertical variation of arsenic in Guangdong soil profiles, China. *Environ. Poll.*, 144, 2, 492-499.

Zhao, Y., Marriott, S., Rogers, J., Iwugo, K., **1999**. A preliminary study of heavy metal distribution on the floodplain of the River Severn, UK by a single flood event. *Sci. Total Environ.*, 243-244, 219-231.

Zobrist, J., **2000**. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate. *Environ Sci Technol*, 34, 4747-4753.

Liste des figures

FIGURE 1 : ORGANISATION ET INTERCONNEXION DES SOUS-PROGRAMMES DU PROJET AQUATERRA.	6
FIGURE 2 : AXE DE RECHERCHE ET INTERCONNEXION DES 5 GROUPES DE TRAVAIL DU SOUS-PROGRAMME BIOGEOCHEM.	6
FIGURE 3 : DIAGRAMME DU MODELE NUMERIQUE BASE SUR 4 COMPARTIMENTS.	8
FIGURE 4 : SPECIATION GEOCHIMIQUE ET MOBILITE DES METAUX LOURDS (D'APRES BOURG, 1988-B).	11
FIGURE 5 : DIFFERENTS MECANISMES (ADSORPTION OU PRECIPITATION) IMPLIQUES DANS LA RETENTION D'UN ETM EN FONCTION DE SA LIMITE DE SOLUBILITE.	16
FIGURE 6 : METABOLISME D'UNE BACTERIE (MODIFIE D'APRES DENEUX-MUSTIN ET AL., 2003).	20
FIGURE 7 : SCHEMA DE BIOSORPTION ET DE BIOACCUMULATION (DENEUX-MUSTIN ET AL., 2003).	22
FIGURE 8 : PHYTODISPONIBILITE DES ETM DANS LES SOLS (D'APRES MOREL, 1996).	23
FIGURE 9 : EQUILIBRES SOLIDE/SOLUTION CONTROLANT LA TENEUR EN ETM DE LA SOLUTION DU SOL. CES EQUILIBRES RESULTENT DE L'ACTION DES PROCESSUS D'ADSORPTION/DESORPTION, DE PRECIPITATION/DISSOLUTION ET D'INCORPORATION/TRANSLOCATION SOUMIS A DES FACTEURS DE CONTROLE TELS QUE LA TEMPERATURE, LE PH ET/OU LE POTENTIEL REDOX (EH) (JUSTE ET AL., 1995).	27
FIGURE 10 : DIAGRAMME EH-PH DU SYSTEME AS-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ DE AS ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005).	30
FIGURE 11 : DIAGRAMME EH-PH DU SYSTEME CD-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ DE CD ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005).	37
FIGURE 12 : DIAGRAMME EH-PH DU SYSTEME ZN-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ DE ZN ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005).	39
FIGURE 13 : DIAGRAMME EH-PH DU SYSTEME PB-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ DE PB ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005).	41
FIGURE 14 : DIAGRAMME EH-PH DU SYSTEME HG-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ DE HG ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005).	44
FIGURE 15 : ILLUSTRATION SCHEMATIQUE D'UNE ISOTHERME D'ADSORPTION (D'APRES BLANC ET AL., 2004).	48
FIGURE 16 : ILLUSTRATION D'UNE ABSENCE DE REVERSIBILITE LINEAIRE A K _D CONSTANT ENTRE ADSORPTION ET DESORPTION (D'APRES BLANC ET AL., 2004).	49
FIGURE 17 : LOCALISATIONS DES 2 SITES D'ETUDE DU BASSIN DE LA MEUSE : LE SITE DE DE PLATEAUX-HAGEVEN LOCALISE DANS LE SOUS-BASSIN DU DOMMEL ET LE SITE DE FLEMALLE.	59
FIGURE 18 : PROFIL TYPE D'UN PODZOSOL.	60
FIGURE 19 : LOCALISATION DES ZONES D'ECHANTILLONNAGE DU SITE DE DE PLATEAUX-HAGEVEN.	61
FIGURE 20 : LOCALISATION DU SITE DE LA COKERIE DE FLEMALLE SUR LA CARTE IGN (SPAQUE, 2004).	62
FIGURE 21 : IMPLANTATION DES BATIMENTS SUR LE SITE DE FLEMALLE EN 1984 (SPAQUE, 2004).	63
FIGURE 22 : ETAT ACTUEL ET MATERIAUX RESIDUELS SUR LE SITE DE FLEMALLE (SPAQUE, 2004).	63
FIGURE 23 : POSITION DES NAPPES EN PERIODE SECHE ET HUMIDE DU SITE DE FLEMALLE (SPAQUE, 2004).	64
FIGURE 24 : LOCALISATION DES TRANCHEES OU LES ECHANTILLONS DE SOLS ONT ETE PRELEVES SUR LE SITE DE FLEMALLE.	66
FIGURE 25 : LE BASSIN DE L'EBRE ET LE SOUS-BASSIN GALLEGO.	67
FIGURE 26 : PROFIL TYPE D'UN BRUNISOL (BAIZE ET GIRARD, 1992).	68
FIGURE 27 : PLAN D'ECHANTILLONNAGE D'ECHANTILLONS DE SOL (TRIANGLE NOIR) ET DE SEDIMENTS (TRIANGLE) DU SOUS-BASSIN GALLEGO.	69
FIGURE 28 : ECHANTILLONNAGE DU SOUS-BASSIN GALLEGO.	70
FIGURE 29 : PRELEVEMENTS DE SEDIMENTS DANS LE CANAL D'IRRIGATION (JUSLIBOL).	70
FIGURE 30 : TRAITEMENT MATRICIEL DU PLAN D'EXPERIENCE.	76
FIGURE 31 : PROFILS DE SOLS DES 3 ZONES DE DOMMEL AINSI QUE CELUI DE LA ZONE « NATURELLE ».	87
FIGURE 32 : COUCHE LOCALISEE DE PLNA OBSERVABLE DANS LES TRANCHEES ET COLORATION BLEUEE EN SURFACE CARACTERISTIQUE D'UNE CONTAMINATION AU CYANURE.	91
FIGURE 33 : BILOT DE CORRELATION ISSU DE L'ACP EFFECTUE SUR LES ANALYSES MINERALOGIQUES ET CHIMIQUES DES 16 ECHANTILLONS DE SOLS (REBLAIS ET LIMONS) COLLECTES SUR LE SITE DE FLEMALLE.	92
FIGURE 34 : LOCALISATION DES ECHANTILLONS DE SOL SELECTIONNES (G01, G02, G03 ET G04) DU SOUS-BASSIN GALLEGO. LA LOCALISATION DES SEDIMENTS PRELEVES (ONTINAR, JUSLIBOL ET EBRE) EST SIGNALÉE PAR DES TRIANGLES VIDES.	95
FIGURE 35 : DENDOGRAMME DE SIMILARITE (COVARIANCE) DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES 11 ECHANTILLONS DE SOL.	97

FIGURE 36 : CINETIQUES DE pH ET EH POUR D02 ET POUR LES 8 CONDITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE. LA « CONDITION CENTRALE » REPRESENTE LA VALEUR MOYENNE DES TROIS EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES. LES BARRES D'ERREUR REPRESENTENT L'ECART-TYPE DE CES 3 EXPERIENCES.	101
FIGURE 37: CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS ET ZN POUR D02 ET POUR LES 8 CONDITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE. LA « CONDITION CENTRALE » REPRESENTE LA VALEUR MOYENNE DES TROIS EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES. LES BARRES D'ERREUR REPRESENTENT L'ECART-TYPE DE CES 3 EXPERIENCES.	103
FIGURE 38 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE Cd ET Pb POUR D02 ET POUR LES 8 CONDITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE. LA « CONDITION CENTRALE » REPRESENTE LA VALEUR MOYENNE DES TROIS EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES. LES BARRES D'ERREUR REPRESENTENT L'ECART-TYPE DE CES 3 EXPERIENCES.	106
FIGURE 39 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE Hg POUR G01 ET POUR LES 8 CONDITIONS DU PLAN D'EXPERIENCE. LA « CONDITION CENTRALE » REPRESENTE LA VALEUR MOYENNE DES TROIS EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES. LES BARRES D'ERREUR REPRESENTENT L'ECART-TYPE DE CES 3 EXPERIENCES.	108
FIGURE 40 :DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS AQUEUSES EN AS (669 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	110
FIGURE 41 : EXEMPLE D'INTERPRETATION DE L'EFFET D'UN FACTEUR (TEMPERATURE) SUR UNE REPONSE.	111
FIGURE 42 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	111
FIGURE 43 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	112
FIGURE 44 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	112
FIGURE 45 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	113
FIGURE 46 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	113
FIGURE 47 : EFFETS DE L'INTERACTION « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	113
FIGURE 48 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE SOL.	114
FIGURE 49 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	115
FIGURE 50 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	115
FIGURE 51 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	116
FIGURE 52 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	116
FIGURE 53 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	117
FIGURE 54 : EFFETS DE L'INTERACTION « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	117
FIGURE 55 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE SOL. L'INCERTITUDE DANS LE DOMAINE NEGATIF DE L'AXE EST TRONQUE POUR G02.	117
FIGURE 56 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	118
FIGURE 57 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	118
FIGURE 58 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	119
FIGURE 59 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	119
FIGURE 60 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	120
FIGURE 61 : EFFETS DE L'INTERACTION « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Cd DES ECHANTILLONS DE SOL.	120

FIGURE 62 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE CD DES ECHANTILLONS DE SOL.....	121
FIGURE 63 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	122
FIGURE 64 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	122
FIGURE 65 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	122
FIGURE 66 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	123
FIGURE 67 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	123
FIGURE 68 : EFFETS DE L'INTERACTION « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.	124
FIGURE 69 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Pb DES ECHANTILLONS DE SOL.....	124
FIGURE 70 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	125
FIGURE 71 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	125
FIGURE 72 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	125
FIGURE 73 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	126
FIGURE 74 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	126
FIGURE 75 : EFFETS DE L'INTERACTION « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.	127
FIGURE 76 : EFFETS DE L'INTERACTION « TEMPERATURE/ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LA SOLUBILISATION DE Hg DES ECHANTILLONS DE SOL.....	127
FIGURE 77 : REPRESENTATION DES OBSERVATIONS DE L'ACP EFFECTUEE SUR LES CONCENTRATIONS DISSOUTES EN ETM APRES 0, 14, 28 ET 63 JOURS D'INCUBATION POUR LES 11 SOLS ETUDIES SOUMIS AUX 8 EXPERIENCES NON CENTRALES.	130
FIGURE 78 : REPRESENTATION DES OBSERVATIONS DE L'ACP RENDANT COMPTE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES (NUMEROTEES DE 1 A 8, TABLEAU 11).....	130
FIGURE 79 : REPRESENTATION DES VARIABLES DE L'ACP SUR LES CONCENTRATIONS DISSOUTES EN ETM APRES 0, 14, 28 ET 63 JOURS D'INCUBATION POUR LES 11 SOLS ETUDIES SOUMIS AUX 8 EXPERIENCES NON CENTRALES.....	132
FIGURE 80 : CONCENTRATION DISSOUTE MESUREE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE PREDITE DE AS A T63 POUR CHAQUE EXPERIENCE ET LES 11 ECHANTILLONS DE SOL.....	139
FIGURE 81 : REPNSES MODELISEES DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE AS A T63 POUR CHAQUE EXPERIENCE REALISEE SUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL, EN FONCTION DE LA POSITION DES FACTEURS PRINCIPAUX.	140
FIGURE 82 : CONCENTRATION DISSOUTE MESUREE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE PREDITE DE Cd A T0 POUR CHAQUE EXPERIENCE ET POUR D01, D02, D03 ET F04.....	141
FIGURE 83 : CONCENTRATION DISSOUTE MESUREE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE PREDITE DE Pb A T28 POUR CHAQUE EXPERIENCE POUR D01, D02 ET D03.....	143
FIGURE 84 : REPNSES MODELISEES DU LOGARITHME DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE Pb A T28 POUR CHAQUE EXPERIENCE REALISEES SUR D01, D02 ET D03, EN FONCTION DE LA POSITION DES FACTEURS PRINCIPAUX.....	144
FIGURE 85 : CONCENTRATION DISSOUTE MESUREE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE PREDITE DE Hg A T28 POUR CHAQUE EXPERIENCE ET POUR D01, G01, G02, G03 ET G04.....	145
FIGURE 86 : LOG Kd AS MESURE EN FONCTION DU LOG Kd AS PREDIT POUR CHAQUE EXPERIENCE ET POUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL.	146
FIGURE 87 : REPNSES MODELISEES DU LOGARITHME DU Kd DE AS POUR CHAQUE EXPERIENCE REALISEES SUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL, EN FONCTION DE LA POSITION DES FACTEURS PRINCIPAUX.....	147
FIGURE 88 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE Fe DANS LE SYSTEME Fe-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES EN SOLUTION POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).	149
FIGURE 89 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE Al DANS LE SYSTEME Al-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	150

FIGURE 90 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE MN DANS LE SYSTEME MN-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	151
FIGURE 91 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR LE pH.....	154
FIGURE 92 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR pH.....	154
FIGURE 93 : EFFETS DE L'« ACTIVITE MICROBIENNE » SUR pH.....	156
FIGURE 94 : EFFET DE L'INTERACTION ENTRE « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » ET « ACTIVITE MICROBIENNE » SUR LE pH.....	157
FIGURE 95 : EFFETS DE LA « MODIFICATION DE pH » SUR PH.....	157
FIGURE 96 : EFFETS DE LA « TEMPERATURE » SUR EH.....	158
FIGURE 97 : EFFETS DE LA « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR EH.....	159
FIGURE 98 : EFFET DE L'INTERACTION ENTRE « TEMPERATURE » ET « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » SUR EH.....	159
FIGURE 99 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE ZN DANS LE SYSTEME ZN-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	160
FIGURE 100 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE AS DANS LE SYSTEME AS-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	161
FIGURE 101 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE CD DANS LE SYSTEME CD-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	162
FIGURE 102 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE Pb DANS LE SYSTEME Pb-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS DE PLATEAUX-HAGEVEN (BLEU), FLEMALLE (ROSE) ET GALLEGO (JAUNE).....	163
FIGURE 103 : ESTIMATION DE LA SPECIATION DE HG DANS LE SYSTEME HG-O-H (10^{-10} MOL.KG ⁻¹ ET CONDITIONS STANDARDS DE TEMPERATURE ET PRESSION, TAKENO, 2005) D'APRES LE pH ET EH MESURES POUR LES ECHANTILLONS GALLEGO (JAUNE) ET D01 (BLEU).....	163
FIGURE 104 : SOLUBILITE DE ZN POUR LES 11 ECHANTILLONS EN FONCTION DU pH DES SOLUTIONS DE SOL (382 OBSERVATIONS). LES VALEURS INFERIEURES AUX LIMITES DE QUANTIFICATION ONT ETE RETIREES.....	165
FIGURE 105 : COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION MESURES EN FONCTION DES COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION PREDITS DE AS POUR LE MODELE COMBINANT LA CONCENTRATION TOTALE DE AS ET LES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX (N = 121).....	176
FIGURE 106 : LOG AS DISSOUS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE SELON LE MODELE DU TABLEAU 44 POUR UNE FAIBLE ET UNE FORTE CONCENTRATION EN OXYGENE.....	178
FIGURE 107 : A) EFFET CO ₂ SUR LA SOLUBILISATION DU Pb, ZN ET CD POUR D01 ET B) EFFET CO ₂ SUR LA SOLUBILISATION DU ZN POUR D02 ET D03 (DONNEES DES EXPERIENCES EN CONDITIONS BIOTIQUES ET ABIOTIQUES COMBINEES EN UNE SEULE COURBE).....	188
FIGURE 108 : CINETIQUES DE pH ET EH POUR L'ECHANTILLON DE SOL D01 SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AZOTE EN CONDITIONS BIOTIQUES OU ABIOTIQUES.....	192
FIGURE 109 : CINETIQUES DE pH ET EH POUR L'ECHANTILLON DE SOL D02 SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AZOTE EN CONDITIONS BIOTIQUES OU ABIOTIQUES.....	192
FIGURE 110 : CINETIQUES DE pH ET EH POUR L'ECHANTILLON DE SOL D03 SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AZOTE EN CONDITIONS BIOTIQUES OU ABIOTIQUES.....	192
FIGURE 111 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE Fe POUR LES 3 ECHANTILLON DE SOL D01, D02 ET D03 SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AZOTE EN CONDITIONS BIOTIQUES OU ABIOTIQUES.....	192
FIGURE 112 : A) EFFET BIOTIQUE / ABIOTIQUE SUR LA SOLUBILISATION DU Pb ET DE L'As EN D02 ET D03 A) SOUS N ₂ ET B) SOUS CO ₂	193
FIGURE 113 : CINETIQUES DE pH DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	197
FIGURE 114 : CINETIQUES DE pH DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	197
FIGURE 115 : CINETIQUES DE EH DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	197
FIGURE 116 : CINETIQUES DE EH DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	197
FIGURE 117 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE Fe POUR D01 ET LES ECHANTILLONS DE FLEMALLE (F01, F02, F03 ET F04) SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR OU CO ₂ / N ₂	198
FIGURE 118 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	201

FIGURE 119 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	201
FIGURE 120 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE CD DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	201
FIGURE 121 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE CD DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	201
FIGURE 122 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE PB DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	203
FIGURE 123 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE PB DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	203
FIGURE 124 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE D'AIR.....	203
FIGURE 125 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DES ECHANTILLONS DE DE PLATEAUX-HAGEVEN ET DE FLEMALLE SOUMIS A UNE PHASE GAZEUSE CO ₂ /N ₂	203
FIGURE 126 : DISPOSITIF DE CULTURE A COMPARTIMENTS.....	208
FIGURE 127 : SHEMATISATION DE L'ETAPE INTERMEDIAIRE DE GERMINATION (ADAPTE DE EL-AZAB, 2005).....	209
FIGURE 128 : SHEMATISATION DE L'ETAPE FINALE DE CULTURE SUR SOL (ADAPTE DE EL-AZAB, 2005).....	210
FIGURE 129 : DISPOSITIFS DE CULTURE A COMPARTIMENTS EN CHAMBRE DE CULTURE.....	210
FIGURE 130 : BIOMASSES (RACINES, FEUILLES ET PLANTES) COLLECTEES APRES 4 SEMAINES DE CULTURE DONT 1 EN CONTACT AVEC CHACUN DES 11 ECHANTILLONS DE SOL. LA BARRE D'ERREUR CORRESPOND A L'ECART-TYPE OBTENU A PARTIR DES EXPERIENCES EN TRIPLICATS.....	212
FIGURE 131 : BIPLLOT DE CORRELATION ISSU DE L'ACP EFFECTUEE SUR LES CONCENTRATIONS EN ETM ACCUMULEES DANS LES PLANTES POUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL ET L'ECHANTILLON TEMOIN (BLANC).....	214
FIGURE 132 : FACTEURS DE BIOACCUMULATION DE AS, CD, PB ET ZN PAR LE RAY GRASS AU NIVEAU DES FEUILLES POUR LES 11 SOLS ETUDIES. LA BARRE D'ERREUR CORRESPOND A L'ECART-TYPE OBTENU A PARTIR DES EXPERIENCES EN TRIPLICAT.....	216
FIGURE 133 : FACTEURS DE BIOACCUMULATION DE AS, CD, PB ET ZN PAR LE RAY GRASS AU NIVEAU DES RACINES POUR LES 11 SOLS ETUDIES. LA BARRE D'ERREUR CORRESPOND A L'ECART-TYPE OBTENU A PARTIR DES EXPERIENCES EN TRIPLICAT.....	217
FIGURE 134 : PHOTOGRAPHIE DE L'EXPERIENCE DE COLONNE EN SYSTEME DYNAMIQUE.....	229
FIGURE 135 : DIAGRAMME OBTENU PAR DIFFRACTOMETRIE AUX RAYONS X DE L'ECHANTILLON D01.....	272
FIGURE 136 : DIAGRAMME OBTENU PAR DIFFRACTOMETRIE AUX RAYONS X DE L'ECHANTILLON D02.....	273
FIGURE 137 : DIAGRAMME OBTENU PAR DIFFRACTOMETRIE AUX RAYONS X DE L'ECHANTILLON D03.....	273
FIGURE 138 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	282
FIGURE 139 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE CD POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	282
FIGURE 140 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE PB POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	283
FIGURE 141 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	283
FIGURE 142 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE HG POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	284
FIGURE 143 : PROFILS DE pH POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	284
FIGURE 144 : PROFILS DE EH POUR D01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	285
FIGURE 145 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	285
FIGURE 146 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE CD POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	286
FIGURE 147 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE PB POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	286
FIGURE 148 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	287
FIGURE 149 : PROFILS DE pH POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	287
FIGURE 150 : PROFILS DE EH POUR D02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	288

FIGURE 181 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE FE POUR G01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	304
FIGURE 182 : PROFILS DE pH POUR G01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	305
FIGURE 183 : PROFILS DE EH POUR G01 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	305
FIGURE 184 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	306
FIGURE 185 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	306
FIGURE 186 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE HG POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	307
FIGURE 187 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE FE POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	307
FIGURE 188 : PROFILS DE pH POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	308
FIGURE 189 : PROFILS DE EH POUR G02 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	308
FIGURE 190 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	309
FIGURE 191 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	309
FIGURE 192 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE HG POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	310
FIGURE 193 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE FE POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	310
FIGURE 194 : PROFILS DE pH POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	311
FIGURE 195 : PROFILS DE EH POUR G03 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	311
FIGURE 196 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE AS POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	312
FIGURE 197 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE ZN POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	312
FIGURE 198 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE HG POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	313
FIGURE 199 : CINETIQUES DE SOLUBILISATION DE FE POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.....	313
FIGURE 200 : PROFILS DE pH POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	314
FIGURE 201 : PROFILS DE EH POUR G04 EN FONCTION DES 8 EXPERIENCES NON CENTRALES ET DES 3 EXPERIENCES EN CONDITIONS CENTRALES.	314
FIGURE 202 : DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS AQUEUSES EN Cd (574 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	315
FIGURE 203 :DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS AQUEUSES EN Pb (565 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION NORMALE. LA FIGURE A DROITE REPRESENTE LA DISTRIBUTION DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS EN Pb EN COMPARAISON AVEC UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE DES VALEURS SUPERIEURES A LA MEDIANE (LA MEDIANE ETANT INFERIEURE A LA LIMITE DE QUANTIFICATION).	315
FIGURE 204 : DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS AQUEUSES EN Zn (637 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	316
FIGURE 205 : DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DU LOGARITHME DES CONCENTRATIONS AQUEUSES EN HG POUR D01, G01, G02, G03, G04 ET SG1 (286 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	316
FIGURE 206 : DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DES VALEURS DE pH (629 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	317
FIGURE 207 : DISTRIBUTION (ENTRE 0 ET 1) DES VALEURS DE POTENTIEL REDOX (633 OBSERVATIONS) EN COMPARAISON A UNE DISTRIBUTION LOG-NORMALE.	317

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : CONCENTRATIONS EN ETM (EN MG.KG ⁻¹ DE POIDS SEC) DANS LES ORGANES SUPERIEURS DE PLANTES MATURES POUR DIFFERENTES ESPECES (D'APRES KABATA-PENDIAS ET PENDIAS, 2001).	24
TABLEAU 2 : EFFETS DE pH ET EH SUR LA MOBILITE DES ETM DANS LES SOLS (D'APRES FÖRSTNER, 1985).	28
TABLEAU 3 : VALEURS DE K _D DANS LES SOLS, ISSUES DE LA LITTERATURE (LES VALEURS SONT EN LOG ET N CORRESPOND AU NOMBRE DE PUBLICATIONS).	50
TABLEAU 4 : EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION DISSOUTE EN ZN EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU SOL.....	53
TABLEAU 5 : EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION DISSOUTE EN Cd EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU SOL.....	54
TABLEAU 6 : EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION DISSOUTE EN Pb EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU SOL.....	54
TABLEAU 7 : EXPRESSIONS DE LA CONCENTRATION DISSOUTE EN As EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU SOL.....	55
TABLEAU 8 : EXPRESSIONS DES COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION K _D DE AS, Cd, Pb ET ZN EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DU SOL.	55
TABLEAU 9 : ANALYSES REALISEES AU LABORATOIRE D'ANALYSE DES SOLS DE L'INRA A ARRAS ET AU SERVICE ANALYSE DU BRGM A ORLEANS.	72
TABLEAU 10 : PLAN FACTORIEL FRACTIONNAIRE 2 ⁴⁻¹ POUR L'ETUDE DE 4 FACTEURS A, B, C ET D.	74
TABLEAU 11 : PARAMETRISATION DES FACTEURS D'ETUDE.	79
TABLEAU 12 : PLAN D'EXPERIENCE.....	80
TABLEAU 13 : ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DE SOL DE LA ZONE 1 DU SITE DE DE PLATEAUX HAGEVEN.....	87
TABLEAU 14 : ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DE SOL DE LA ZONE 2 DU SITE DE DE PLATEAUX HAGEVEN.....	88
TABLEAU 15 : ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DE SOL DE LA ZONE 3 DU SITE DE DE PLATEAUX HAGEVEN.....	88
TABLEAU 16 : ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES REALISEES SUR LES ECHANTILLONS DE SOL DE LA ZONE « NATURELLE » DU SITE DE DE PLATEAUX HAGEVEN.	89
TABLEAU 17 : CONCENTRATIONS EN ETM DES 16 ECHANTILLONS DE REMBLAIS ET LIMONS DU SITE DE FLEMALLE	91
TABLEAU 18 : CONCENTRATIONS EN ETM DES 4 ECHANTILLONS DU SITE DE FLEMALLE SELECTIONNE PAR ACP.	93
TABLEAU 19 : CONCENTRATIONS EN ETM DES ECHANTILLONS DE SOL DU SOUS-BASSIN GALLEGO.....	94
TABLEAU 20 : CONCENTRATIONS EN ETM DES ECHANTILLONS DE SOL DU SOUS-BASSIN GALLEGO SELECTIONNES.	95
TABLEAU 21 : CONCENTRATIONS EN ETM DES SEDIMENTS ECHANTILLONNES AU NIVEAU DE L'EBRE ET DU SOUS-BASSIN DU GALLEGO.	96
TABLEAU 22 : PRINCIPALES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES, MINERALOGIQUES ET BIOLOGIQUES DES 11 ECHANTILLONS DE SOL DES SITES DE DE PLATEAUX-HAGEVEN, FLEMALLE ET GALLEGO.	98
TABLEAU 23 : EFFETS PREPONDERANTS SUR LA SOLUBILISATION DE AS, ZN, Pb, Cd ET Hg ETUDIES SUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL.	128
TABLEAU 24 : MODELISATION DES CONCENTRATIONS DISSOUTES EN ETM A 63 JOURS, EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.....	134
TABLEAU 25 : MODELISATION DES CONCENTRATIONS DISSOUTES EN ETM A 63 JOURS, EN FONCTION DES CONCENTRATIONS TOTALES DU SOL	135
TABLEAU 26 : MODELISATION DES COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION DES ETM EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.....	136
TABLEAU 27 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE AS EN FONCTION DES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX TENANT COMPTE DE CHAQUE EXPERIENCE DU PLAN A 0, 14, 28 ET 63 JOURS ET POUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL (N = 121).....	138
TABLEAU 28 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE Cd EN FONCTION DES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX TENANT COMPTE DE CHAQUE EXPERIENCE DU PLAN A 0, 14, 28 ET 63 JOURS ET POUR D01, D02, D03 ET F04 (N = 44).	140
TABLEAU 29 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE Pb EN FONCTION DES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX TENANT COMPTE DE CHAQUE EXPERIENCE DU PLAN A 0, 14, 28 ET 63 JOURS ET POUR D01, D02 ET D03 (N = 33).....	142

TABLEAU 30 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE DE Hg EN FONCTION DES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX TENANT COMPTE DE CHAQUE EXPERIENCE DU PLAN A 0, 14, 28 ET 63 JOURS ET POUR LES D01, G01, G02, G03 ET G04 (N = 55).....	144
TABLEAU 31 : MODELISATION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE AS EN FONCTION DES EFFETS DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX TENANT COMPTE DE CHAQUE EXPERIENCE DU PLAN POUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL (N = 121).	145
TABLEAU 32 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES EN ETM DANS LES SOLS ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION DES ETM.....	148
TABLEAU 33 : MODELISATION DES CONCENTRATIONS TOTALES EN ETM EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.	153
TABLEAU 34 : PROCESSUS BIOCHIMIQUES EN FONCTION DE EH (ADAPTE DE LEYVAL ET TOUTAIN, 1994).	155
TABLEAU 35 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES ZNT OU DISSOUTES [Zn] ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION / SOLUBILISATION DES ETM AINSI QUE LES pH, EH ET CONCENTRATIONS DISSOUTES [Fe] DES SOLUTIONS DE SOL.....	165
TABLEAU 36 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES AST OU DISSOUTES [As] ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION / SOLUBILISATION DES ETM AINSI QUE LES pH, EH ET CONCENTRATIONS DISSOUTES [Fe] DES SOLUTIONS DE SOL.	167
TABLEAU 37 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES CdT OU DISSOUTES [Cd] ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION / SOLUBILISATION DES ETM AINSI QUE LES pH, EH ET CONCENTRATIONS DISSOUTES [Fe] DES SOLUTIONS DE SOL.	169
TABLEAU 38 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES PbT OU DISSOUTES [Pb] ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION / SOLUBILISATION DES ETM AINSI QUE LES pH, EH ET CONCENTRATIONS DISSOUTES [Fe] DES SOLUTIONS DE SOL.	170
TABLEAU 39 : CORRELATIONS (PEARSON) ENTRE LES CONCENTRATIONS TOTALES HgT OU DISSOUTES [Hg] ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SOL RESPONSABLES DE LA FIXATION / SOLUBILISATION DES ETM AINSI QUE LES pH ET EH DES SOLUTIONS DE SOL.	172
TABLEAU 40 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE ZN (N = 121).	174
TABLEAU 41 : VALEURS MEASUREES DE Kd ZN COMPAREES A LA LITTERATURE.	174
TABLEAU 42 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE AS EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.	175
TABLEAU 43 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE AS EN FONCTION DES FACTEURS ENVIRONNEMENTAUX (N = 121).....	176
TABLEAU 44 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE AS APRES TRANSFORMATION DES VARIABLES QUALITATIVES EN VARIABLES CONTINUES.....	178
TABLEAU 45 : VALEURS MEASUREES DE Kd AS COMPAREES A LA LITTERATURE.....	179
TABLEAU 46 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE Cd EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES (N = 97).	180
TABLEAU 47 : VALEURS MEASUREES DE Kd Cd COMPAREES A LA LITTERATURE.	180
TABLEAU 48 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE Pb EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES (N = 97).	181
TABLEAU 49 : VALEURS MEASUREES DE Kd Pb COMPAREES A LA LITTERATURE.....	182
TABLEAU 50 : MODELISATION DE LA CONCENTRATION DISSOUTE ET DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE Hg EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES (N = 55).	182
TABLEAU 51 : VALEURS MEASUREES DE Kd Hg COMPAREES A LA LITTERATURE.	183
TABLEAU 52 : COMPOSITION DE LA SOLUTION NUTRITIVE (MMOL.L ⁻¹).....	209
TABLEAU 53 : CONCENTRATIONS DES ETM MEASUREES DANS LES FEUILLES.....	213
TABLEAU 54 : CONCENTRATIONS DES ETM MEASUREES DANS LES RACINES.	213
TABLEAU 55 : CONCENTRATIONS MOYENNES EN ETM ACCUMULES DANS LES PLANTES POUR CHAQUE SITE D'ETUDE EN COMPARAISON AUX NIVEAUX RENCONTRES POUR DIFFERENTES PLANTES	215
TABLEAU 56 : FACTEURS DE TRANSFERT SOL-PLANTE POUR AS, Cd, Pb ET ZN OBTENUS POUR LES 11 ECHANTILLONS DE SOL.	218
TABLEAU 57 : MATRICE DE CORRELATION (PEARSON) ENTRE PHYTOACCUMULATION DES ETM ET LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.....	219
TABLEAU 58 : MATRICE DE CORRELATION (PEARSON) DES CONCENTRATIONS EN ZN.....	220
TABLEAU 59 : MODELISATION DES CONCENTRATIONS EN ETM ACCUMULEES DANS LES PLANTES EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.	221
TABLEAU 60 : MODELISATION DES FACTEURS DE TRANSFERT SOL - PLANTE DES ETM EN FONCTION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE SOL.....	223

TABLEAU 61 : FONCTIONS DE TRANSFERT SELECTIONNEES DE LA SOLUBILITE ET DES COEFFICIENTS DE DISTRIBUTION K_d DE ZN, AS, CD, PB ET HG DES ECHANTILLONS DE SOL DES SITES D'ETUDE DES BASSINS DE LA MEUSE ET DE L'EBRE.....	227
TABLEAU 62 : MODELES D'EXPRESSION DE LA PHYTODISPONIBILITE ET DES FACTEURS DE TRANSFERT SOL-PLANTE FT DE ZN, AS, CD ET PB DES ECHANTILLONS DE SOL DES SITES D'ETUDE DES BASSINS DE LA MEUSE ET DE L'EBRE.	228
TABLEAU 63 : NORMES ET REFERENCES DE TENEURS TOTALES DES ETM DANS LES SOLS (ADAPTE DE BAIZE, 1997)	280
TABLEAU 64 : GAMME DE CONCENTRATIONS TOTALES EN ETM ORDINAIRES ET ANOMALIES NATURELLES DE SOLS DE FRANCE (BAIZE, 1997).....	281

Liste des équations

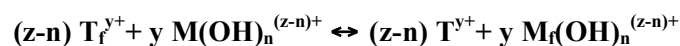
ÉQUATION 1 : REACTION DE DEPROTONATION D'UN SITE DE SURFACE (1 ^{ERE} ACIDITE)	12
ÉQUATION 2 : REACTION DE DEPROTONATION D'UN SITE DE SURFACE (2 ^{EME} ACIDITE).....	12
ÉQUATION 3 : CONSTANTE D'ACIDITE K_{A_2} ET K_{A_2} RELATIVE A LA PREMIERE ET LA DEUXIEME ACIDITE RESPECTIVEMENT.....	12
ÉQUATION 4 : RAYON ATOMIQUE NON HYDRATE DE Pb, Hg, Cd ET Zn A L'ETAT D'OXYDATION (+II).....	14
ÉQUATION 5 : EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION D'UN CATION METALLIQUE M^{z+} SUR UNE SURFACE SOLIDE (S-OH) _N	14
ÉQUATION 6 : EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION D'UN ANION A^{z-} SUR UNE SURFACE SOLIDE (S-OH) _N	14
ÉQUATION 7 : EXEMPLES D'EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION SUR UNE SURFACE SOLIDE (BOURG, 1989)..	15
ÉQUATION 8 : EQUILIBRE DE PRECIPITATION/DISSOLUTION ENTRE UN CATION METALLIQUE M^{z+} ET UNE ESPECE DISSOLUE L^{y-}	16
ÉQUATION 9 : CONSTANTE D'EQUILIBRE DE LA REACTION DE PRECIPITATION/DISSOLUTION (PRODUIT DE SOLUBILITE K _S).....	16
ÉQUATION 10 : EQUILIBRE DE FORMATION/DISSOCIATION D'UN COMPLEXE ENTRE UN CATION METALLIQUE M^{z+} ET UN LIGAND L^{y-}	18
ÉQUATION 11 : CONSTANTE D'EQUILIBRE DU COMPLEXE $ML^{(z-y)+}$	18
ÉQUATION 12 : EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION D'UN LIGAND ANIONIQUE L^{y-} SUR UNE SURFACE SOLIDE (S-OH) _N	18
ÉQUATION 13 : EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION DU COMPLEXE CATIONIQUE $ML^{(z-y)+}$ SUR UNE SURFACE SOLIDE (S-OH) _N (COMPLEXE TERNAIRE DE SURFACE).....	18
ÉQUATION 14 : EQUILIBRE D'ADSORPTION/DESORPTION DU COMPLEXE ANIONIQUE $ML^{(y-z)-}$ SUR UNE SURFACE SOLIDE (S-OH) _N (COMPLEXE TERNAIRE DE SURFACE).....	19
ÉQUATION 15 : REACTION D'ACIDOLYSE	20
ÉQUATION 16 : REACTION DE COMPLEXOLYSE.....	20
ÉQUATION 17 : EXPRESSION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION K_D EN $L.KG^{-1}$	50
ÉQUATION 18 : EXPRESSION DU FACTEUR DE RETARD R_p EN FONCTION DU K_D	50
ÉQUATION 19 : MODELE SEMI-EMPIRIQUE D'EXPRESSION DE LA CONCENTRATION DISSOLUE DU METAL M (« COMPETITIVE ADSORPTION MODEL », MCBRIDE ET AL. 1997).....	51
ÉQUATION 20 : MODELE SEMI-EMPIRIQUE D'EXPRESSION DE LA CONCENTRATION DISSOLUE DU METAL M (GRAY ET McLAREN, 2006).....	52
ÉQUATION 21 : CALCUL DE L'INCERTITUDE DES EFFETS DES FACTEURS AVEC, T LE COEFFICIENT STATISTIQUE DE STUDENT DEFINI POUR 2 DEGRES DE LIBERTE ET POUR UNE CONFIANCE DE 90 % (T = 2,92).....	77
ÉQUATION 22 : EXPRESSION DU MODELE D'ORDRE 1 D'UN PLAN 2^{4-1}	77
ÉQUATION 23 : CALCUL DE L'ECART-TYPE.....	109
ÉQUATION 24 : EXPRESSION DU COEFFICIENT DE DISTRIBUTION K_D EAU-SOL DANS UN REACTEUR FERME UNIFORME TYPE « BATCH » ($L.KG^{-1}$).	135
ÉQUATION 25 : OXYDATION DE LA MO PAR L'OXYGENE.....	155
ÉQUATION 26 : REACTIONS SIMPLIFIEES D'OXYDO-REDUCTION SUCCESSIVES EN MILIEU NATUREL (MO MODELE : CH ₂ O).....	155
ÉQUATION 27 : TRANSFORMATION DU PARAMETRE QUALITATIF DU FACTEUR « TEMPERATURE » EN PARAMETRE CONTINU.....	177
ÉQUATION 28 : TRANSFORMATION DU PARAMETRE QUALITATIF DU FACTEUR « COMPOSITION DE LA PHASE GAZEUSE » EN PARAMETRE CONTINU	177
ÉQUATION 29 : EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE.....	189
ÉQUATION 30 : SOLUBILISATION DE CO ₂ DANS L'EAU.....	189
ÉQUATION 31 : EXPRESSION DU FACTEUR DE TRANSFERT FT.....	218

Annexe 1 : Expression théorique du K_d en fonction du pH

Les équations de régression linéaire des relations Log K_d en fonction du pH nous renseignent sur la valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Nous tentons, dans ce paragraphe, d'exprimer de manière théorique et simplifiée quel peut être le lien entre ces paramètres calculés (pente et ordonnée à l'origine) et les différents processus de rétention des polluants inorganiques dans le sol, pour quelques cas simplifiés.

Echange d'ions avec un cation majeur en solution

S'il existe un cation T^{y+} , majeur et prépondérant, dans le système et que l'échange d'ions est l'interaction prépondérante entre un métal M^{z+} sous une forme $M(OH)_n^{(z-n)+}$ et ce cation alors une expression possible de la réaction est :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique $K_{T/M}$

$$K_{T/M} = ([M_f(OH)_n^{(z-n)+}]^y \cdot (T^{y+})^{(z-n)}) / ([T_f^{y+}]^{(z-n)} \cdot (M(OH)_n^{(z-n)+})^y)$$

soit en logarithme :

$$\text{Log } K_{T/M} = y \cdot \text{Log } K_d + (z-n) \cdot (\text{Log } (T^{y+}) - \text{Log } [T_f^{y+}])$$

Dans l'hypothèse formulée, on peut considérer que la concentration du cation majeur en solution est une constante et qu'elle impose une saturation de la capacité d'échange. Dans ces conditions le coefficient de distribution K_d est constant ou il dépend éventuellement des variations de capacité d'échange ($\text{CEC} = [T_f^{y+}] \cdot y$) et de la concentration du cation en solution (T^{y+}) :

$$\text{Log } K_d = y^{-1} \cdot (\text{Log } K_{T/M} - (z-n) \cdot (\text{Log } (T^{y+}) - \text{Log } (\text{CEC}) + \text{Log } (y)))$$

Complexation de surface avec libération de protons

Si le métal M^{z+} , sous une forme $M(OH)_n^{(z-n)+}$, est impliqué dans une complexation de surface libérant des protons à partir de sites de complexation de la forme $(SOH)_y$ qui restent neutres, alors une expression possible de la réaction est :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique $K_{H/M}$

$$K_{H/M} = \frac{[(SO)_y M(OH)_{(z-y)}] \cdot (H^+)^{(z-n)}}{[(SOH)_y] \cdot (M(OH)_n^{(z-n)+})}$$

soit en logarithme :

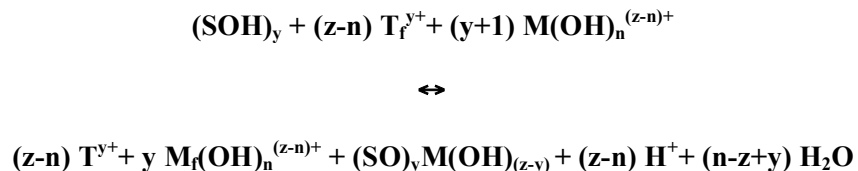
$$\text{Log } K_{H/M} = \text{Log } K_d - (z-n) \cdot \text{pH} - \text{Log}([(SOH)_y])$$

Si le métal reste en faible concentration par rapport à l'ensemble des sites de complexation disponibles, leur activité peut être considérée comme une constante $[SOH_T]$. Ainsi, le coefficient de distribution ne dépend plus que du pH :

$$\text{Log } K_d = \log K_{H/M} + \text{Log}([SOH_T]) - \text{Log}(y) + (z-n) \cdot \text{pH}$$

La pente de cette droite, fonction du pH, sera positive si la forme prépondérante du métal en solution est cationique (pH acides) et elle sera négative si cette forme soluble est anionique (pH basiques).

Dans le cas d'une superposition de deux mécanismes d'interaction avec un cation majeur (assimilable à de l'échange d'ions) et avec des sites de complexation libérant des protons, la forme de la réaction apparente amène à une relation linéaire entre $\text{Log } K_d$ et le pH qui a une pente comprise entre 0 et $(z-n)$. Par exemple, la superposition des 2 réactions précédentes, utilisées pour décrire un échange d'ion et une complexation de surface, aboutit à la réaction apparente suivante :

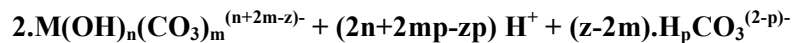


La constante thermodynamique apparente fait apparaître un exposant $(y+1)$ pour l'activité en solution de l'espèce chimique contenant le métal et un exposant $(z-n)$ pour l'activité des protons. Le résultat de ces exposants dans l'expression simplifiée de $\text{Log } K_d$ en fonction du pH est une pente $(z-n)/(y+1)$. Par exemple pour $(z-n) = 1$, cas d'un métal divalent à des pH légèrement acides, et $y = 1$, on obtient une pente $1/2$. De même avec $y = 2$, on obtient une pente $1/3$. Enfin pour le même métal à des pH plus faibles, $(z-n) = 2$, on obtient respectivement des pentes 1 et $2/3$ pour $y = 1$ ou 2.

Processus de précipitation/dissolution

Cas des carbonates

Supposons que la forme chimique prépondérante du métal soit un complexe du type $M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-}$, que le métal précipite avec les carbonates sous la forme neutre $M_2(CO_3)_z$, et que l'espèce chimique carbonatée prépondérante soit $H_pCO_3^{(2-p)-}$, la réaction de précipitation/dissolution s'écrit alors :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique K_{MCO_3} :

$$K_{MCO_3} = (H_pCO_3^{(2-p)-})^{(z-2m)}. (H^+)^{(2n+2mp-zp)}. (M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-})^2$$

soit en logarithme :

$$\text{Log } K_{MCO_3} = (z-2m). \text{Log}(H_pCO_3^{(2-p)-}) - (2n+2mp-zp). \text{pH} + 2. \text{Log}(M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-})$$

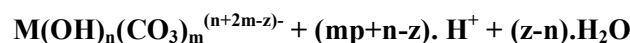
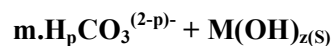
Dans le cas où la forme précipitée est prépondérante dans le système, que la quantité totale de métal est connue $[M_T]$, et que la teneur totale en carbonates dissous est connue (CO_{3T}) , $\text{Log } K_d$ suit une expression de la forme :

$$\text{Log } K_d = \text{Log}([M_T]) - 0,5. \text{Log}(K_{MCO_3}) + (z/2-m). \text{Log}((CO_{3T})) - (n+mp-zp/2). \text{pH}$$

qui définit une droite de pente $(n+mp-zp/2)$. Dans le cas d'un métal divalent ($z = 2$), à un pH légèrement basique ($p = 1$), pour lequel la forme prépondérante en solution est un complexe carbonaté ($n = 0$ et $m = 1$), la pente est nulle et le coefficient de partage est constant. Si c'est une forme hydroxylée et carbonatée ($n = 1$ et $m = 1$), la pente est 1. Enfin, si la forme est un complexe hydroxylé ($n = 3$ et $m = 0$), la pente est 2.

Cas des hydroxydes

Supposons toujours que la forme chimique prépondérante du métal soit un complexe du type $M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-}$, que le métal précipite avec les hydroxydes sous la forme neutre $M(OH)_z$, et que l'espèce chimique carbonatée prépondérante soit $H_pCO_3^{(2-p)-}$, la réaction de précipitation/dissolution s'écrit alors :



Cette réaction est caractérisée par une constante thermodynamique K_{MOH} :

$$K_{MOH} = (H^+)^{(mp+n-z)}. (M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-}). (H_pCO_3^{(2-p)-})^{(-m)}$$

soit en logarithme :

$$\text{Log } K_{MOH} = -m. \text{Log}(H_pCO_3^{(2-p)-}) - (mp+n-z). \text{pH} + \text{Log}(M(OH)_n(CO_3)_m^{(n+2m-z)-})$$

Dans le cas où la forme précipitée est prépondérante dans le système, que la quantité totale de métal est connue $[M_T]$, et que la teneur totale en carbonates dissous est connue (CO_{3T}), $\text{Log } K_d$ suit une expression de la forme :

$$\text{Log } K_d = \text{Log}([M_T]) - \text{Log}(K_{MOH}) - m.\text{Log}((CO_{3T})) - (mp+n-z).pH$$

qui est une droite de pente $(mp+n-z)$. Dans le cas d'un métal divalent ($z = 2$) à un pH légèrement basique ($p = 1$) pour lequel la forme prépondérante en solution est un complexe carbonaté ($n = 0$ et $m = 1$), la pente est de -1 et le coefficient de distribution K_d diminue. Si c'est une forme hydroxylée et carbonatée ($n = 1$ et $m = 1$), la pente est nulle. Enfin, si la forme est un complexe hydroxylé ($n = 3$ et $m = 0$), la pente est de 1 et le coefficient de distribution augmente.

Conclusions sur les processus physico-chimiques

L'approche théorique présentée montre que la pente de la relation entre $\text{Log } K_d$ et pH est directement reliée à la stoechiométrie de l'interaction prépondérante entre solution aqueuse et formes retenues sur les solides et à différents paramètres physico-chimiques (capacité d'échange, capacité de complexation de surface, concentrations totales en certains réactifs comme un cation ou un ligand anionique majeur, pH,...). Dans tous les cas, suivant certaines hypothèses, la relation reste linéaire dans chaque domaine de pH où les espèces prépondérantes en solution et sur les solides ne changent pas. De plus, la pente de la relation peut être utilisée comme un indicateur du type d'interaction prépondérante dans chaque domaine. Il serait donc tout à fait logique d'observer des pentes linéaires pour différentes gammes de pH. De manière simplifiée, pour les éléments métalliques, les processus d'adsorption (échange d'ions et complexation de surface) seront prépondérants à pH acide tandis que les processus de précipitation le seront à des pH plus basiques.

Annexe 2 : Analyses chimiques par diffractométrie des rayons X des échantillons de sol de De Plateaux-Hageven (BRGM)

La fraction cristallisée des échantillons est déterminée par diffractométrie des rayons X à partir de leur diagramme de poudre. Cette technique est surtout qualitative et ne peut donner qu'une indication semi-quantitative. Le seuil de détection est de l'ordre de 5 %, mais peut largement varier en fonction de la nature des différentes phases.

Appareillage : Diffractomètre SIEMENS D5000 automatisé

Conditions expérimentales : Balayage de 4 à 84°2 θ ; vitesse de balayage de 0,02°2 θ /seconde ; temps de comptage : 1 seconde par pas ; échantillon tournant

Traitement des diagrammes : logiciel DIFFRACplus

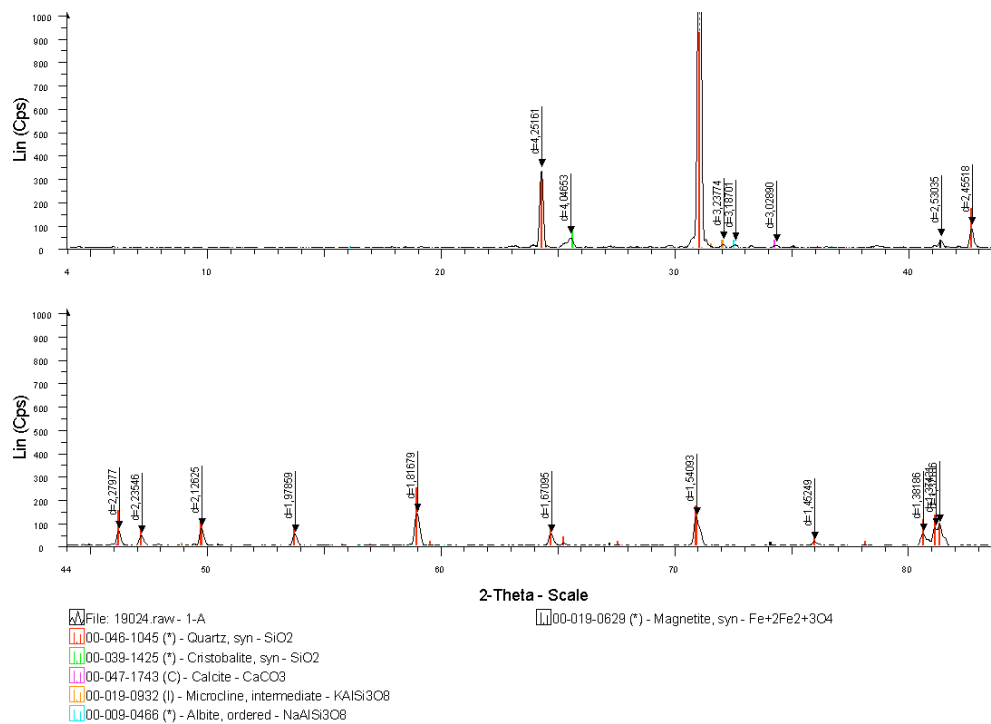


Figure 135 : Diagramme obtenu par diffractométrie aux rayons X de l'échantillon D01.

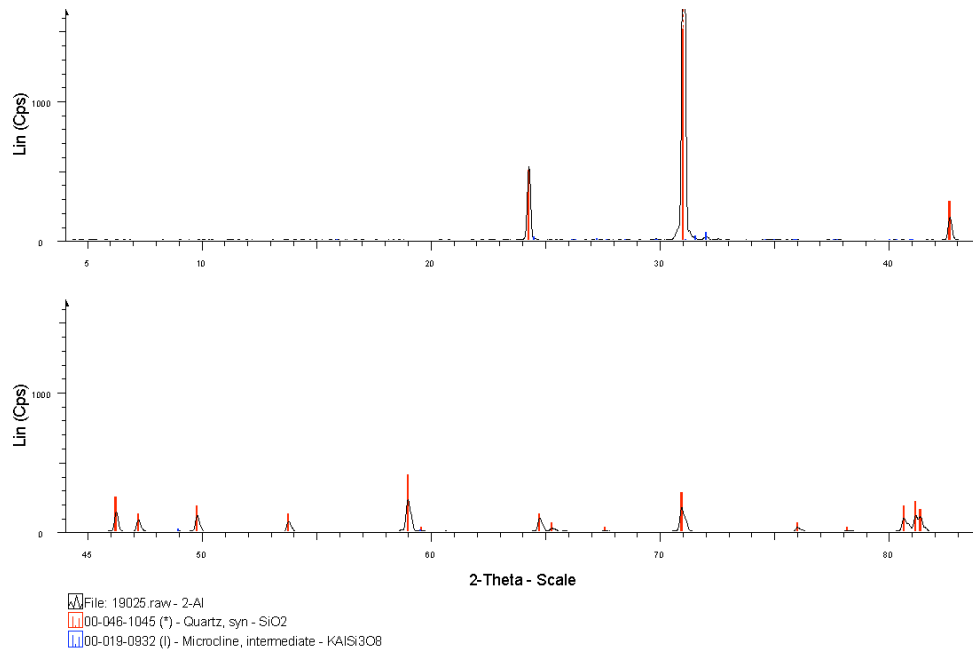


Figure 136 : Diagramme obtenu par diffractométrie aux rayons X de l'échantillon D02.

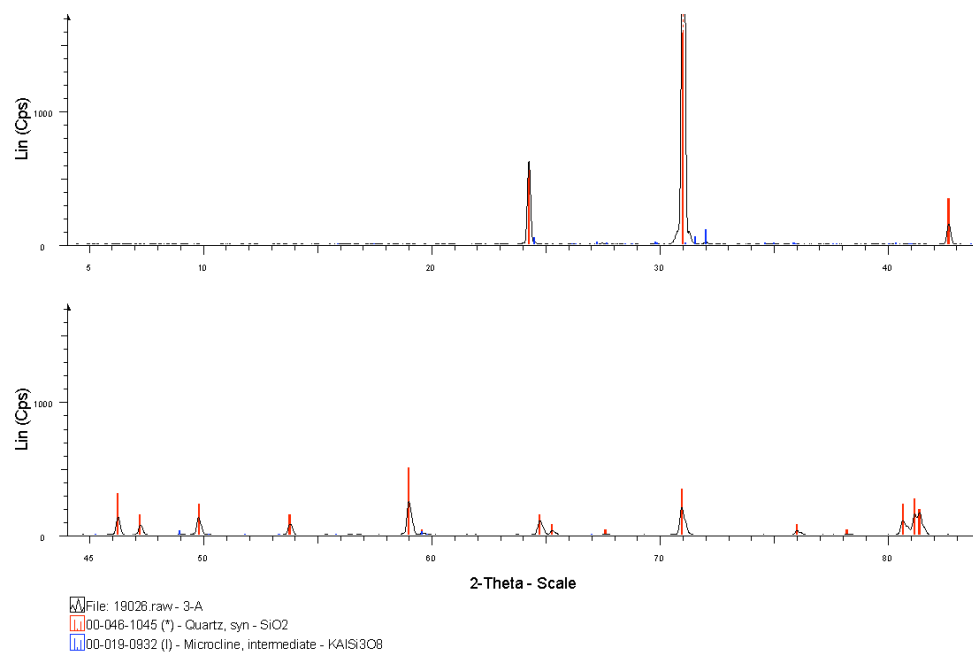


Figure 137 : Diagramme obtenu par diffractométrie aux rayons X de l'échantillon D03.

Annexe 3 : Analyses des échantillons de sol du site de Flémalle

Echantillons		T6 R	T6 L	T8 R	T8L	T5 R	T5 L	T7 R	T13 R	T3 R	T3 L	T3 R'	T12 R	T12 L	T1 R	T1L	T2 L
Perte de masse (40°C)	%	10,8	11,4	15,3	11,1	17,6	20	11,5	16,1	13,1	16,3	16,9	16,3	18,3	17,8	16,8	19,6
Perte de masse (450°C)	%	3,99	2,3	22,39	2,96	9,04	9,15	3,27	26,85	31,17	2,79	2,92	9,04	3,42	4,35	1,98	2,6
As	mg.kg ⁻¹	<20	<20	40	24	44	<20	<20	48	55	<20	30	43	<20	<20	<20	<20
Cd	mg.kg ⁻¹	6	2	<2	<2	38	4	3	4	<2	2	2	26	2	4	<2	2
Hg	mg.kg ⁻¹					5,11	0,14	1,4					15,9				
Pb	mg.kg ⁻¹	142	103	73	119	1308	114	286	612	145	37	118	378	25	367	15	23
Zn	mg.kg ⁻¹	490	459	218	353	4117	405	900	1308	125	153	234	1014	137	702	92	176
Ag	mg.kg ⁻¹	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	2,4	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
B	mg.kg ⁻¹	26	29	51	33	28	36	25	28	48	36	33	23	48	49	44	42
Ba	mg.kg ⁻¹	294	262	443	306	518	321	255	568	388	315	328	341	410	461	400	367
Be	mg.kg ⁻¹	2	<2	3	<2	3	2	2	4	2	<2	2	2	2	4	<2	2
Ce	mg.kg ⁻¹	98	66	84	56	83	75	73	82	94	75	70	70	90	127	88	93
Co	mg.kg ⁻¹	16	21	30	20	18	23	14	22	12	20	23	18	23	18	23	20
Cr	mg.kg ⁻¹	54	85	104	64	62	93	146	64	90	77	90	60	97	68	91	85
Cu	mg.kg ⁻¹	29	24	77	26	92	40	31	112	39	22	84	64	26	54	20	18
La	mg.kg ⁻¹	44	33	42	30	39	36	37	39	48	33	32	35	39	57	39	40
Li	mg.kg ⁻¹	34	39	124	45	35	43	31	60	163	30	47	48	44	43	39	36
Ni	mg.kg ⁻¹	24	32	58	25	24	35	16	33	21	24	35	24	37	23	31	32
Sn	mg.kg ⁻¹	<10	<10	12	<10	16	15	27	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Sr	mg.kg ⁻¹	127	91	101	70	123	89	154	153	120	64	64	124	74	151	71	69
V	mg.kg ⁻¹	98	87	161	63	119	99	152	156	147	64	80	97	102	109	86	72
Y	mg.kg ⁻¹	37	23	26	23	38	29	29	39	20	27	26	28	30	63	31	36
Zr	mg.kg ⁻¹	183	334	178	221	271	328	194	121	156	568	418	228	433	422	501	538
SiO ₂	%	62,8	64,4	43	69,8	41,5	62,5	51,4	32,2	34,8	72,2	70	54,8	67,3	61,6	73,1	74,1
Al ₂ O ₃	%	6,3	7,5	16,4	7,5	6,9	8,7	6,4	8,1	15,1	7,6	9	7,3	11,4	9,9	10,3	8,9
CaO	%	9,9	7,1	1,4	3,8	16,4	4,9	14,1	10,6	1,4	1	1,6	9,7	<1	10,2	<1	<1
FeT (en Fe ₂ O ₃)	%	4	4,1	4,7	3,9	4,1	3,7	5,6	6,1	4,8	3,3	4,2	4,3	4,7	3,7	4,2	2,9
MnO	%	0,19	0,14	0,07	0,23	0,34	0,11	0,59	0,38	0,02	0,16	0,08	0,2	0,12	0,37	0,13	0,03
K ₂ O	%	1	1	3	1	1	2	1	1	2	2	2	1	2	2	2	2
MgO	%	1,1	<1	1,2	1	1	<1	1,9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1,2	<1	<1
TiO ₂	%	0,36	0,51	0,69	0,41	0,4	0,58	0,46	0,31	0,56	0,65	0,6	0,4	0,78	0,6	0,8	0,77
PO ₄ T (en P ₂ O ₅)	mg.kg ⁻¹	1254	1473	1273	1319	3216	3725	1854	2595	1723	1553	2043	1998	1539	1711	1694	1589

Annexe 4 : Analyses des échantillons de sédiments du sous-bassin du Gallego

Echantillons de sédiments	Perte de masse(40°C)	Perte de masse (450°C)	As	Cd	Hg	Pb	Zn	Ag	B	Ba	Be	Bi	Ce	Co
	%	%	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
EBRE	28,3	1,41	< 20	3	0,104	79	117	< 0,2	12	230	< 2	< 10	23	9
ONTINAR	61	6,28	< 20	2	1,551	< 10	90	< 0,2	74	253	2	< 10	51	11
JUSLIBOL	63,3	8,41	< 20	< 2	0,428	< 10	80	< 0,2	43	177	< 2	< 10	39	8
JUSLIBOL (0 - 0,5 cm)	52,4	6,25	< 20	< 2	0,408	< 10	86	< 0,2	51	199	< 2	< 10	44	9
JUSLIBOL (0,5 - 5 cm)	58,9	6,64	< 20	< 2	0,426	< 10	80	< 0,2	40	173	< 2	< 10	38	8
Echantillons de sédiments	Cr	Cu	La	Li	Mo	Nb	Ni	Sb	Sn	Sr	V	W	Y	Zr
	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹	mg.kg ⁻¹
EBRE	50	66	< 20	24	< 5	< 20	19	< 10	20	166	< 10	< 10	< 20	107
ONTINAR	92	14	26	72	< 5	< 20	23	< 10	< 10	436	89	< 10	< 20	103
JUSLIBOL	58	11	< 20	41	< 5	< 20	11	< 10	< 10	729	37	< 10	< 20	140
JUSLIBOL (0 - 0,5 cm)	86	12	21	47	< 5	< 20	29	< 10	< 10	609	47	< 10	< 20	163
JUSLIBOL (0,5 - 5 cm)	64	11	< 20	40	< 5	< 20	< 10	< 10	< 10	632	29	< 10	< 20	144
Echantillons de sédiments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	FeT (en Fe ₂ O ₃)	MnO	K ₂ O	MgO	PO ₄ T (en P ₂ O ₅)	TiO ₂					
	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg	%					
EBRE	71,4	3,6	9,8	2	0,02	0,8	1	978	0,23					
ONTINAR	37,4	10,7	19,1	3,4	0,07	2,2	3	1357	0,46					
JUSLIBOL	32,1	6,1	23,8	2,1	0,03	1,2	1,6	2063	0,32					
JUSLIBOL (0 - 0,5 cm)	35,8	7,1	21,2	2,6	0,04	1,3	1,8	2293	0,38					
JUSLIBOL (0,5 - 5 cm)	34,6	6	23,2	2,1	0,04	1,2	1,5	1615	0,32					

Annexe 5 : Analyses des échantillons de sols du sous-bassin Gallego

Echantillons de sols		1	2	3	4	5	6	7'
Perte de masse (40°C)	%	9,35	17,2	13,9	22,4	11,2	14,7	10
Perte de masse (450°C)	%	4,49	4,69	3,05	5,38	2,37	2,65	3,45
As	mg.kg ⁻¹	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Cd	mg.kg ⁻¹	2	2	2	2	2	2	2
Hg	mg.kg ⁻¹	n,d,	n,d,	n,d,	0,028	0,029	n,d,	n,d,
Pb	mg.kg ⁻¹	13	16	11	11	10	< 10	10
Zn	mg.kg ⁻¹	43	97	81	93	63	62	53
Ag	mg.kg ⁻¹	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
B	mg.kg ⁻¹	33	88	73	84	45	51	51
Ba	mg.kg ⁻¹	206	320	280	303	164	187	203
Be	mg.kg ⁻¹	< 2	2	2	2	< 2	< 2	< 2
Bi	mg.kg ⁻¹	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Ce	mg.kg ⁻¹	45	66	60	61	46	48	51
Co	mg.kg ⁻¹	8	14	13	13	10	10	10
Cr	mg.kg ⁻¹	31	86	78	78	45	52	43
Cu	mg.kg ⁻¹	7	18	16	17	12	11	9
La	mg.kg ⁻¹	< 20	31	28	29	22	23	24
Li	mg.kg ⁻¹	23	78	65	74	42	45	36
Mo	mg.kg ⁻¹	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Nb	mg.kg ⁻¹	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
Ni	mg.kg ⁻¹	< 10	31	29	28	15	18	16
Sb	mg.kg ⁻¹	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sn	mg.kg ⁻¹	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Sr	mg.kg ⁻¹	365	437	424	427	405	400	316
V	mg.kg ⁻¹	34	126	99	118	50	55	34
W	mg.kg ⁻¹	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Y	mg.kg ⁻¹	< 20	21	20	20	< 20	< 20	< 20
Zr	mg.kg ⁻¹	172	121	148	111	158	172	213
SiO₂	%	30,9	42,7	43,3	40	44,5	44,3	56,9
Al₂O₃	%	4,9	13,1	10,6	11,9	6	6,9	6,1
CaO	%	29,2	17,1	18,3	17,5	19,5	19,1	14,1
FeT (en Fe₂O₃)	%	1,9	4,2	3,7	4	2,5	2,6	2,2
MnO	%	0,04	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	0,04
K₂O	%	0,9	2,4	2	2,2	1,1	1,3	1,3
MgO	%	< 1	2,4	2,1	2,3	1,5	1,7	1,2
PO₄T (en P₂O₅)	mg.kg ⁻¹	1094	1665	1188	1681	1521	1462	1239
TiO₂	%	0,3	0,56	0,52	0,53	0,38	0,42	0,41

n.d. : non déterminé

Annexe 6 : Protocoles de dénombrements bactériens

Dénombrements bactérien

Protocole général de la technique de dénombrement MPN (Most Probable Number) par microplaque

- 10 g d'échantillon de sol dans 90mL de solution de pyrophosphate de sodium 0,1 % stérile (dilution -1)
- agitation 10 mn
- diluer 10 mL de la suspension dans 90 mL d'eau stérile (dilution -2)
- réaliser les dilutions de 10 en 10 à raison d'1 mL de la dilution précédente dans 9 mL d'eau stérile
- ensemencer 180 μ L de milieu stérile avec 20 μ L de chacune des dilutions pour les manips en microplaques. Les répliquats sont au nombre de 5.
- incubation à 25°C pendant 1 semaine
- Mesure de la densité optique (DO), pour chaque puit, par un lecteur de microplaque asservit par ordinateur, afin de mettre en évidence la présence ou non d'une turbidité significative d'une croissance bactérienne. Ainsi, les puits sont alors notés « positifs » ou « négatifs ». La méthode de codification et de calcul MPN sur la base d'un tableau de Mac Grady est ensuite appliquée pour déterminer chacune des biomasses (nombre de bactéries.mL⁻¹ ou nombre de bactéries.g⁻¹ d'échantillon).

Dénombrement de la microflore totale aérobie et anaérobie :

Milieu utilisé :

Nutrient broth	0,5 g
Extrait de levures	0,5 g
Glucose	0,5 g
Eau qsp	1000 mL

Pour le dénombrement de la microflore totale aérobie, les incubations se font à l'air. Les microplaques sont mises à incuber directement dans une étuve à 25°C. Pour le dénombrement de la microflore anaérobie, les incubations se font en absence d'oxygène. Les microplaques sont incubées dans des jarres anaérobies en présence d'un piège à oxygène de type Anaerocult A et placées dans une étuve à 25°C.

Annexe 7 : Normes et références de teneurs totales des ETM dans les sols

Tableau 63 : Normes et références de teneurs totales des ETM dans les sols. Valeurs exprimées en $mg.kg^{-1}$ (adapté de Baize, 1997)

	Cd	Pb	Zn	Hg	As
France P. Godin (1983)					
Seuil d'anomalie (1)	2	100	300		
Seuil d'investigation (2)	4	200	600		
Seuil de traitement (3)	10	500	1500		
Seuil d'urgence (4)	20	1000	3000		
France (1985) (5)					
Norme AFNOR NF U 44-041	2	100	300	1	
France Evaluation Simplifiée des Risques (MATE, 2002)					
VDSS (6)	10	200	4500	3,5	19
VCI Usage sensible (7)	20	400	9000	7	37
VCI Usage non sensible	60	2000	néant	600	120
Suisse (1986)					
Valeurs indicatives (HNO ₃)	0,8	50	200		
Région Wallone, Belgique (1999)					
Valeurs de référence (8)	0,8	30	62	0,55	19
Valeurs seuil (9)	8	1150	680	15	100
Valeurs d'intervention (10)	16	2300	1360	30	200
Québec (1988) (11)					
Critère indicatif A	1,5	50	100		
Critère indicatif B	5	200	500		
Critère indicatif C	20	600	1500		
Pays-Bas (1983-1987)					
Valeurs de référence A (12)	0,8	85	140	0,3	29
Valeurs de référence B (13)	5	150	500	?	?
Proposition 1993 valeurs C (14)	12	530	720	10	55
Directive Européenne (1986)					
Valeurs limites	1	50	150		
Valeurs limites	3	300	300		
Grande-Bretagne					
Jardins familiaux	3	500	?		
Espaces de loisirs	15	2000	?		
Production agricole (EDTA)			130		
Canada					
Federal remediation criteria	3	375	600		
Ontario cleanup guidelines					
Residential	3	500	800		
Commercial	8	1000	800		

(1): concentration maximale rencontrée dans les sols courants

(2): concentration du sol au-delà de laquelle une étude approfondie du site est nécessaire

(3): concentration du sol au-delà de laquelle son traitement est nécessaire

(4): concentration du sol au-delà de laquelle un traitement ou prétraitement d'attente s'impose dans un délai de trois mois

(5): fixant les limites des teneurs du sol au-delà desquelles épandre des boues de stations d'épuration n'est plus envisageable

(6): Valeurs de Définition de Source-Sol permettant de définir si un sol peut être une source de pollution

(7): Valeurs de constat d'Impact permettant de constater l'impact de la pollution du milieu sol en fonction de l'usage de celui-ci

(8): concentrations à atteindre à long terme et pour lesquelles aucun risque n'est encouru pour la santé humaine ou pour l'environnement (affectation d'activité économiques ou industrielle)

(9): concentrations au-delà de laquelle le sol présente un risque pour la santé humaine, la qualité de l'aquifère et de l'écosystème (affectation d'activité économiques ou industrielle)

(10): concentrations au-delà de laquelle une action doit impérativement être engagée (affectation d'activité économiques ou industrielle)

(11): valeurs indicatives sur le même principe que les Pays-Bas

(12): marque la limite entre contaminé et non contaminé, correspondant aux « concentrations naturellement présentes » dans les sols

(13): Valeur-seuil au-delà de laquelle des recherches complémentaires sont nécessaires

(14): Valeur-seuil au-delà de laquelle une contamination crée un risque intolérable pour l'Homme ou l'environnement et où des mesures correctives sont nécessaires

Tableau 64 : Gamme de concentrations totales en ETM ordinaires et anomalies naturelles de sols de France. Valeurs exprimées en mg.kg^{-1} (Baize, 1997)

	Gamme de valeurs couramment observées dans les sols "ordinaires" de toutes granulométries	Gamme de valeurs observées dans le cas d'anomalies naturelles modérées	Gamme de valeurs observées dans le cas de fortes anomalies naturelles
As	1 - 25	30 - 60	60 - 230
Cd	0,05 - 0,45	0,70 - 2	2 - 7
Hg	0,02 - 0,2	0,2 - 0,45	non mesuré
Pb	9 - 50	60 - 90	100 - 3000
Zn	10 - 100	100 - 250	250 - 3800

Annexe 8 : Cinétiques de pH, Eh et de solubilisation des ETM pour les échantillons de De Plateaux Hageven

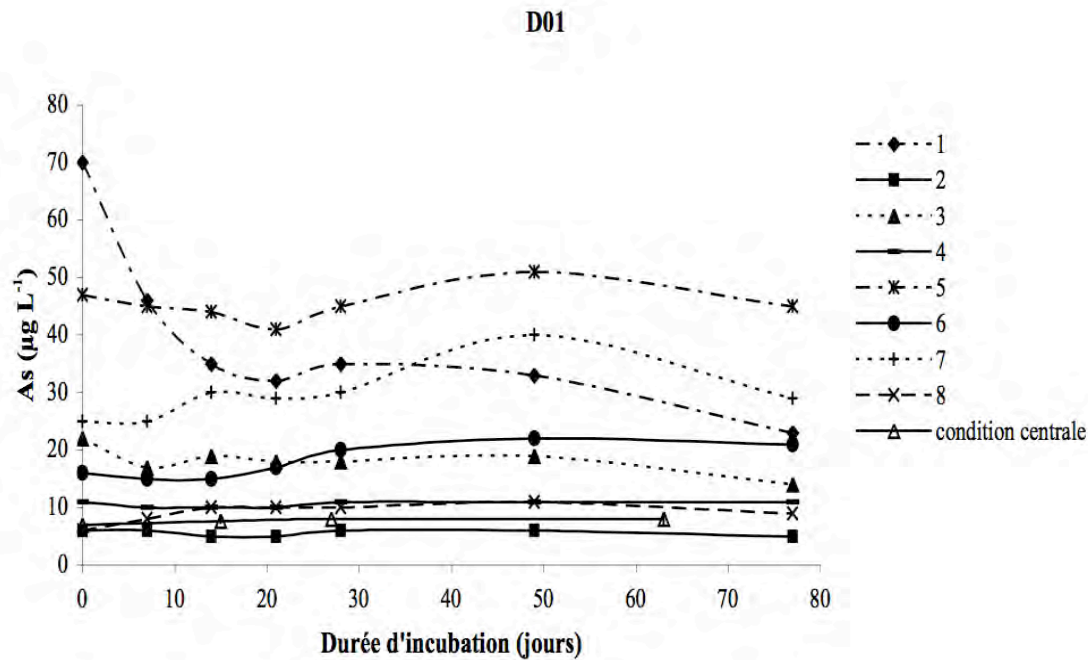


Figure 138 : Cinétiques de solubilisation de As pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

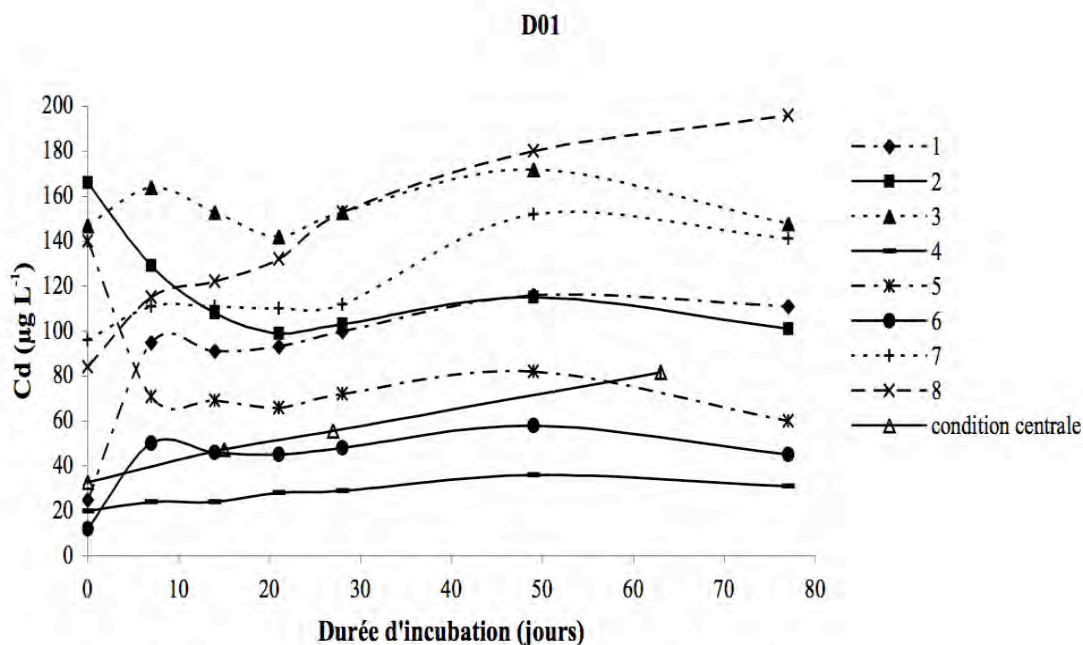


Figure 139 : Cinétiques de solubilisation de Cd pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

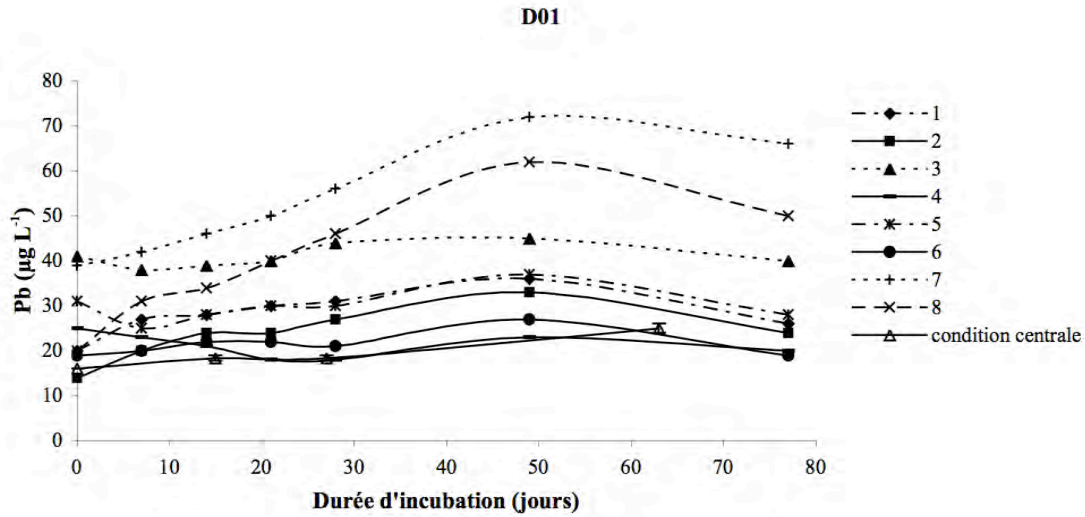


Figure 140 : Cinétiques de solubilisation de Pb pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

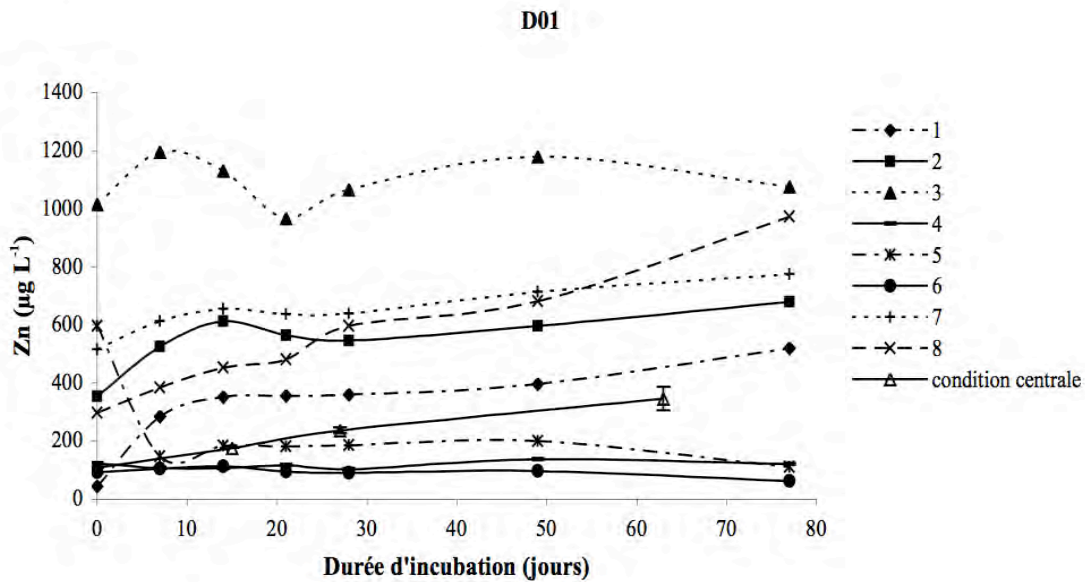


Figure 141 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

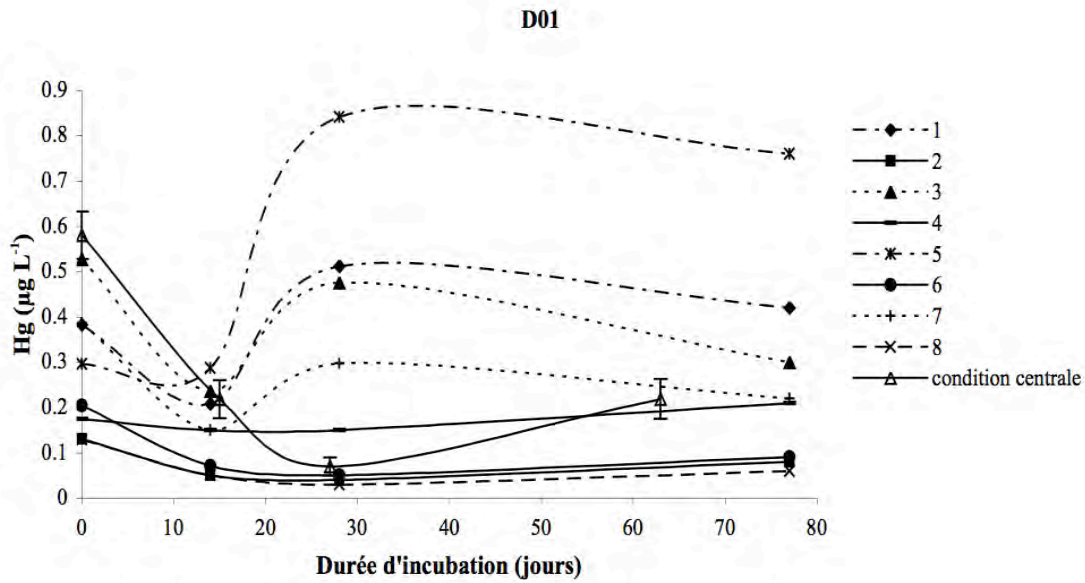


Figure 142 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

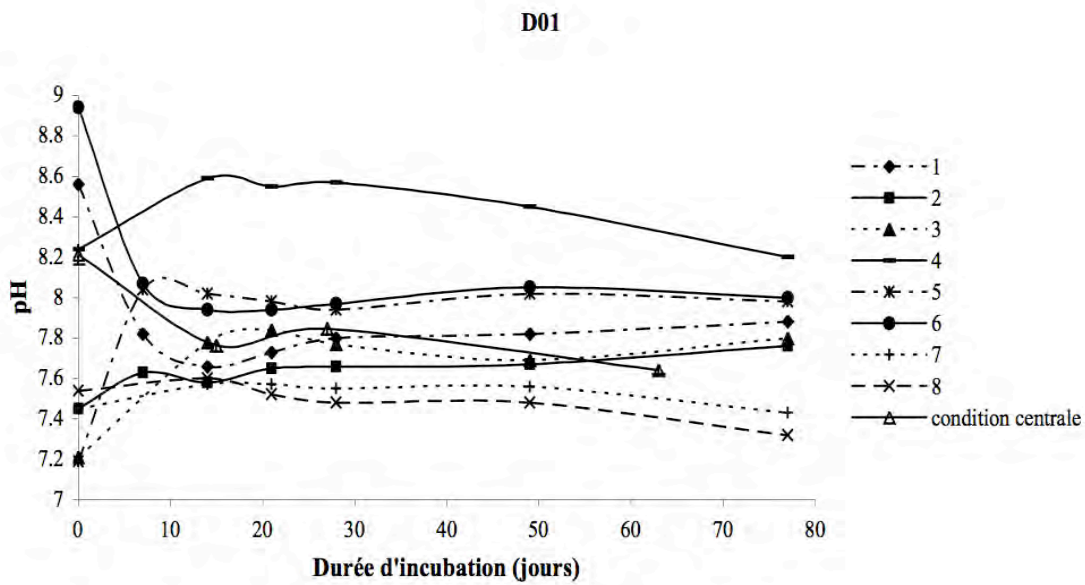


Figure 143 : Profils de pH pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

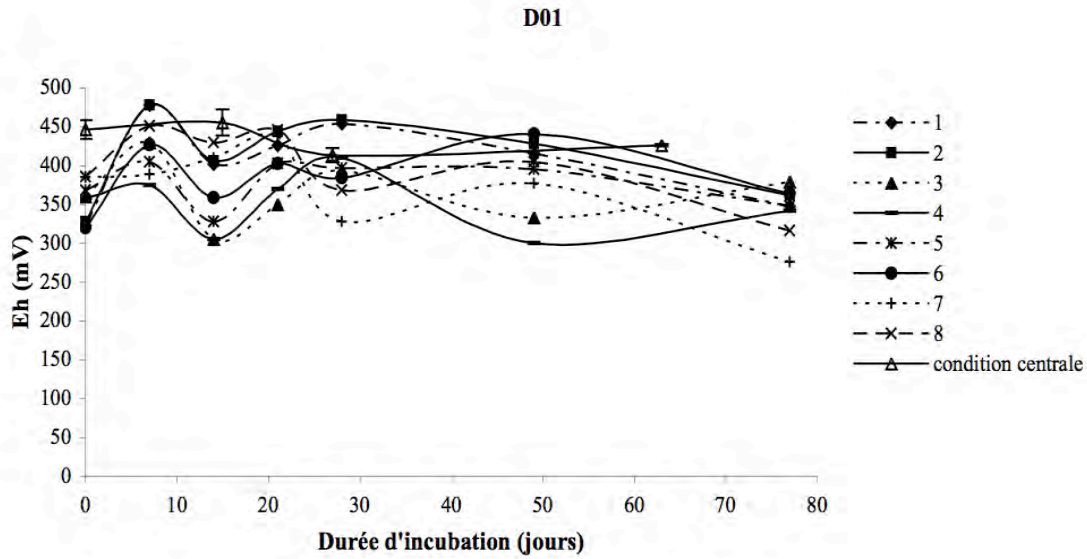


Figure 144 : Profils de Eh pour D01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

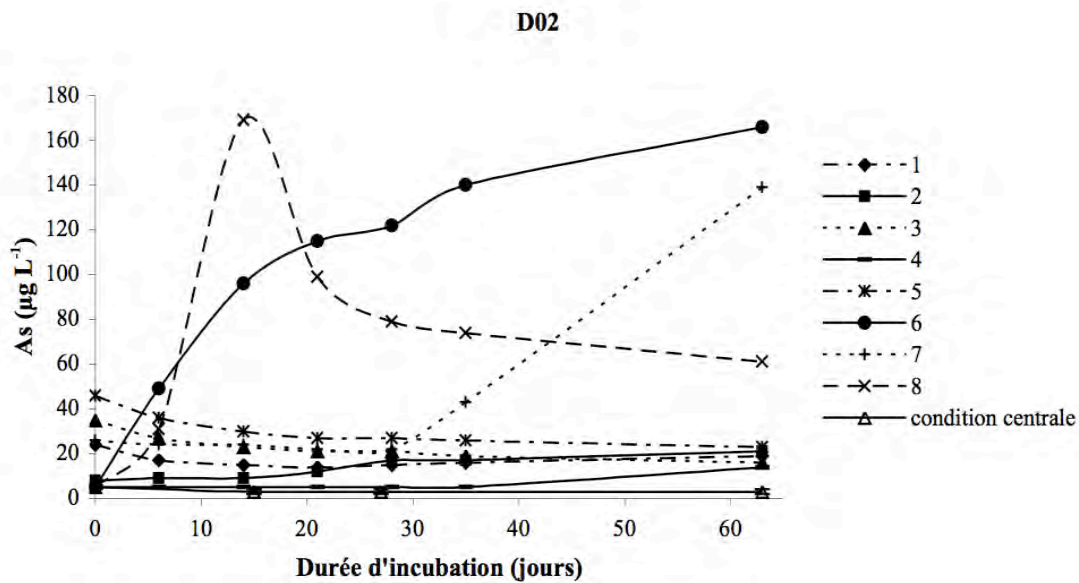


Figure 145 : Cinétiques de solubilisation de As pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

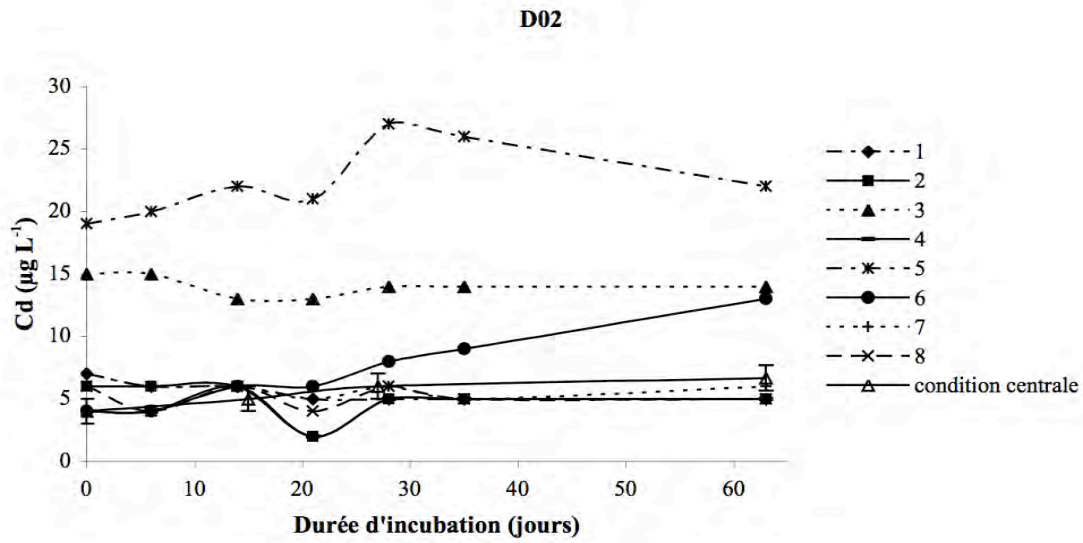


Figure 146 : Cinétiques de solubilisation de Cd pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

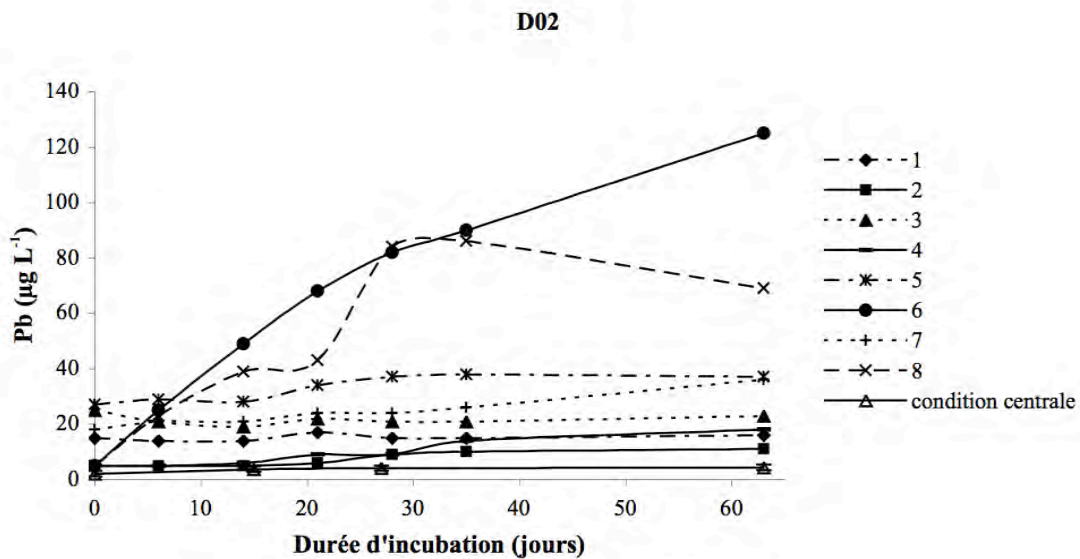


Figure 147 : Cinétiques de solubilisation de Pb pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

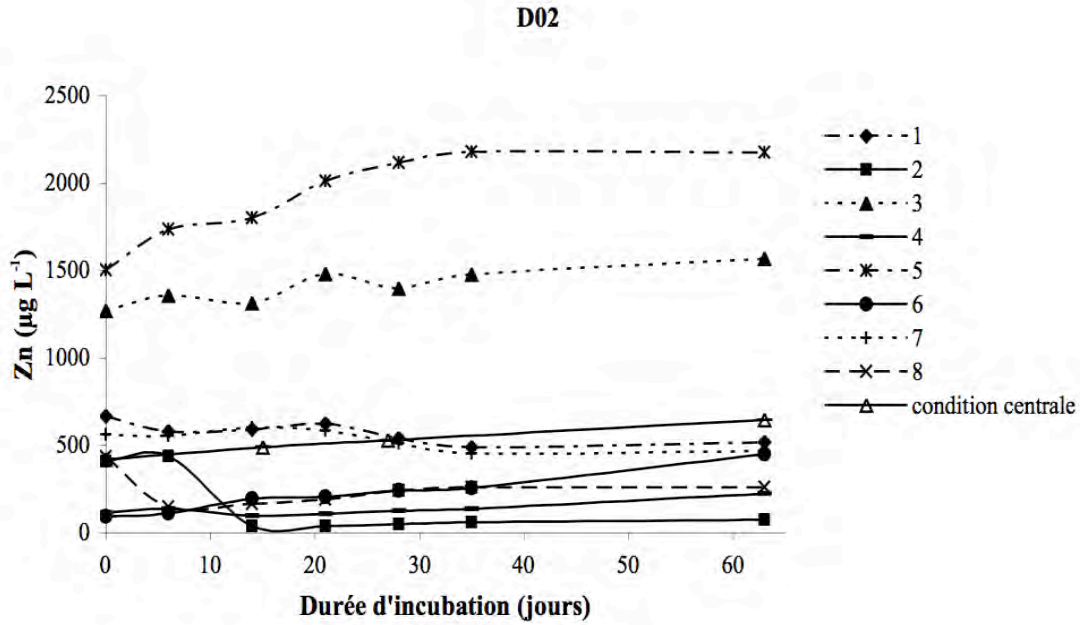


Figure 148 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

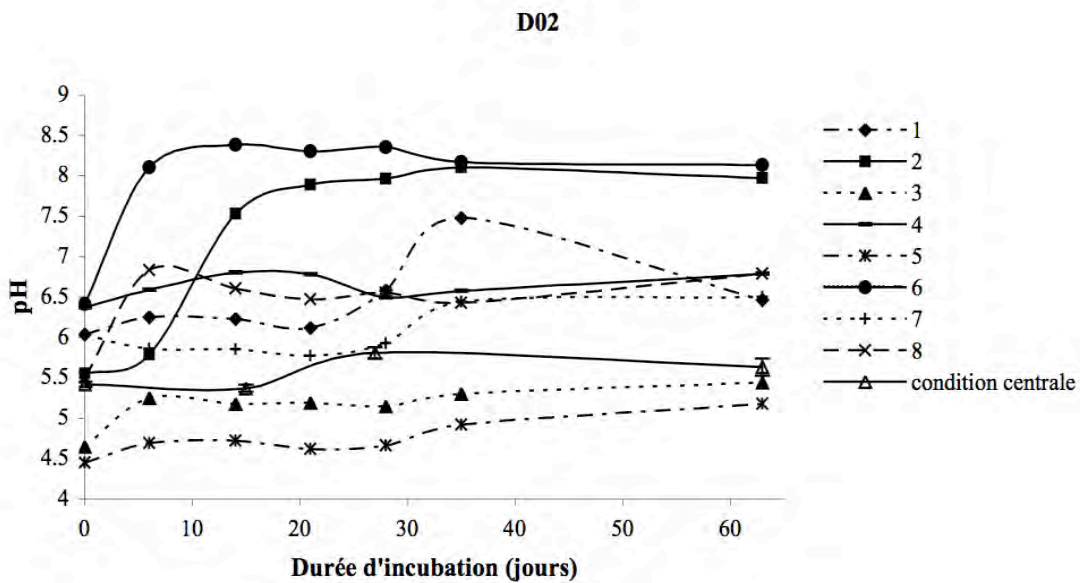


Figure 149 : Profils de pH pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

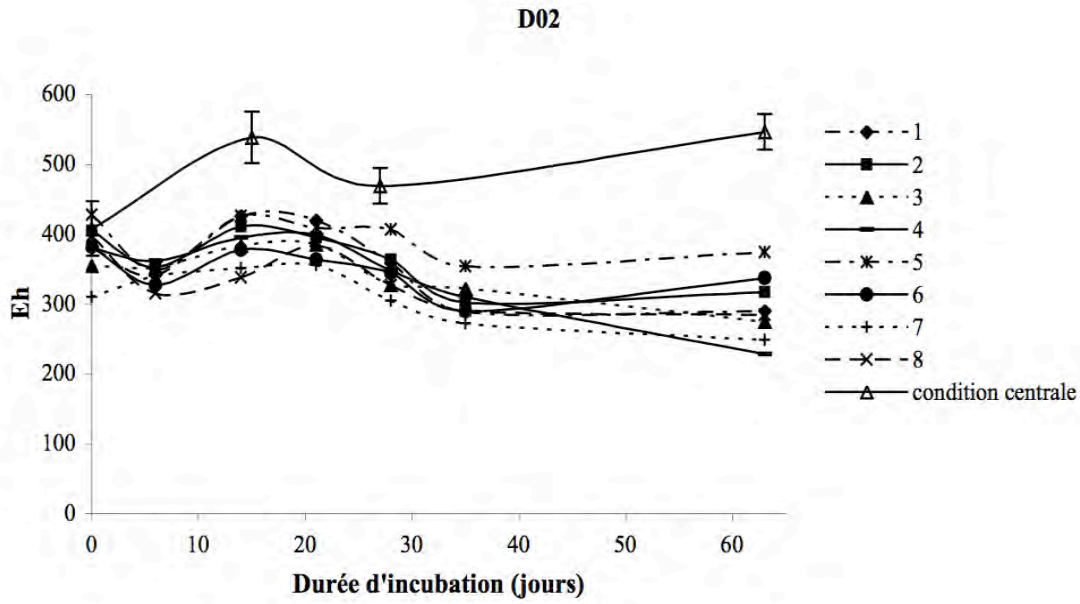


Figure 150 : Profils de Eh pour D02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

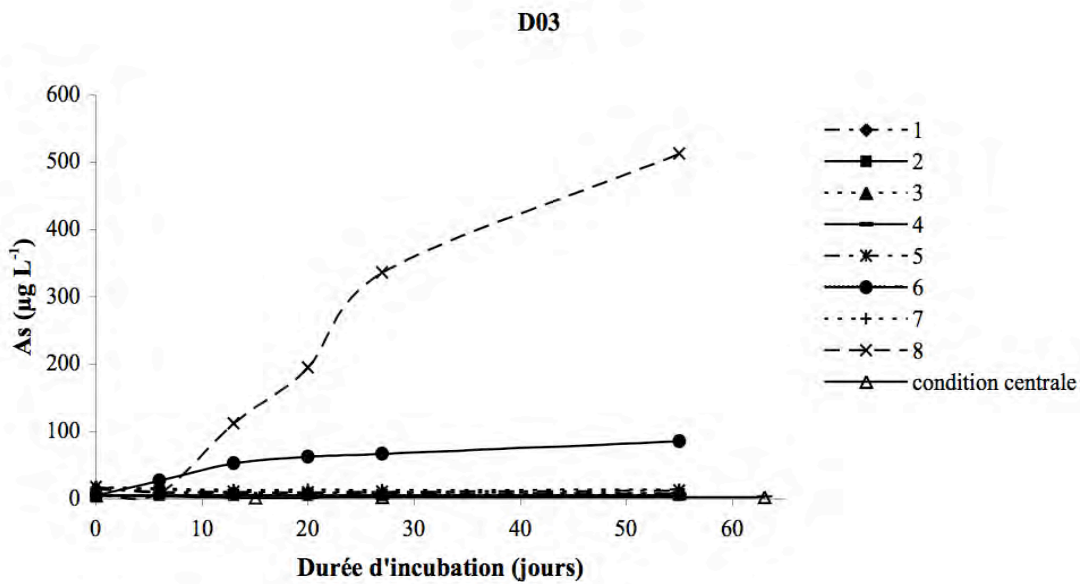


Figure 151 : Cinétiques de solubilisation de As pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

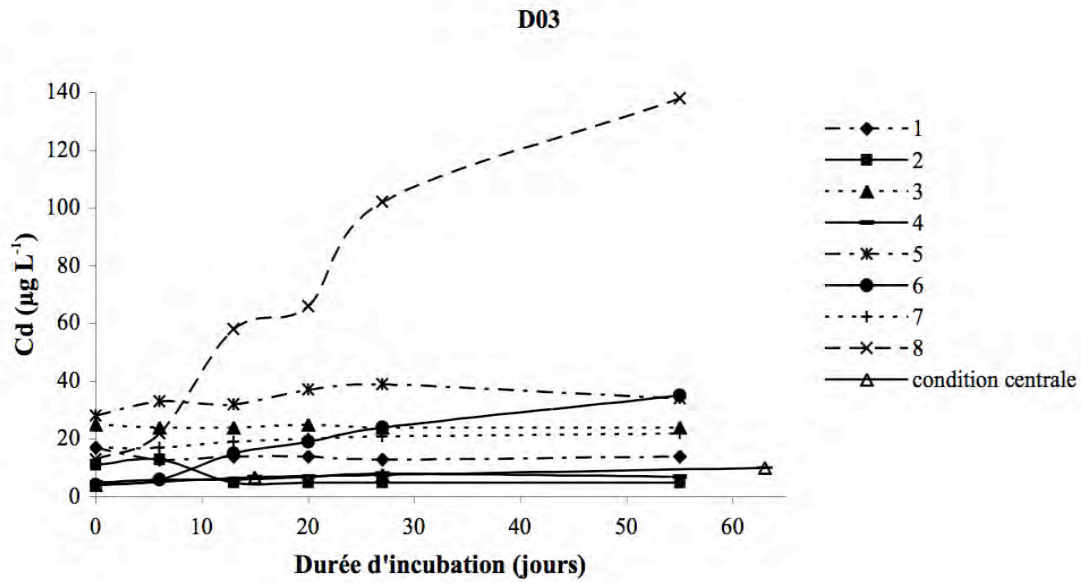


Figure 152 : Cinétiques de solubilisation de Cd pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

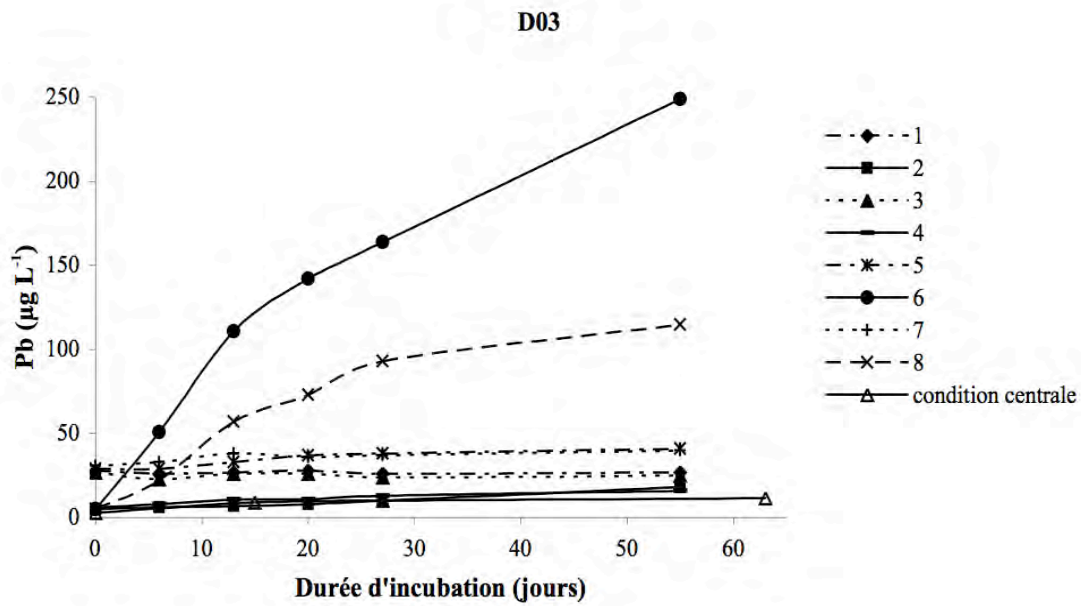


Figure 153 : Cinétiques de solubilisation de Pb pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

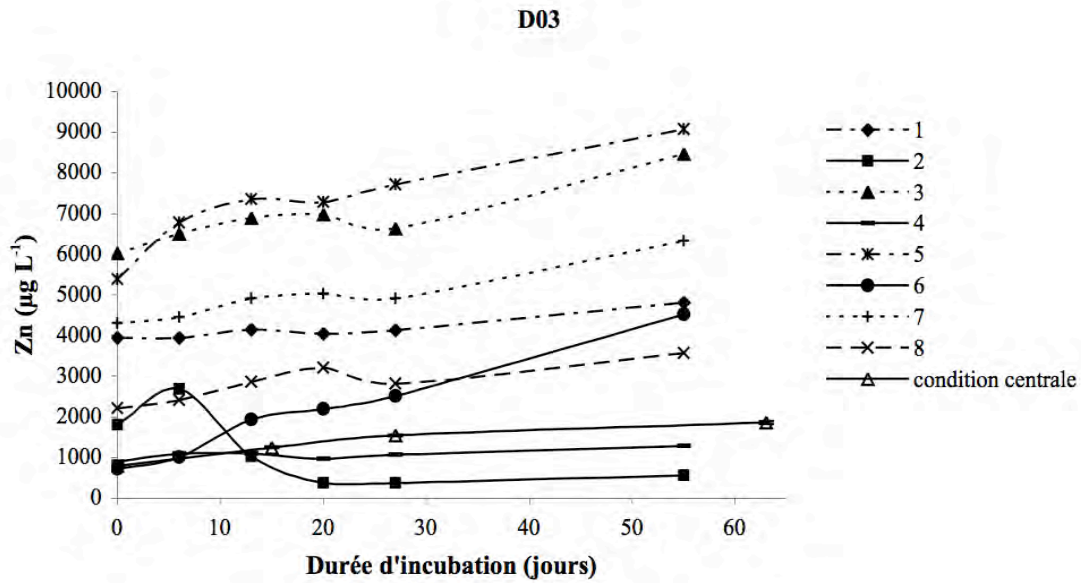


Figure 154 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

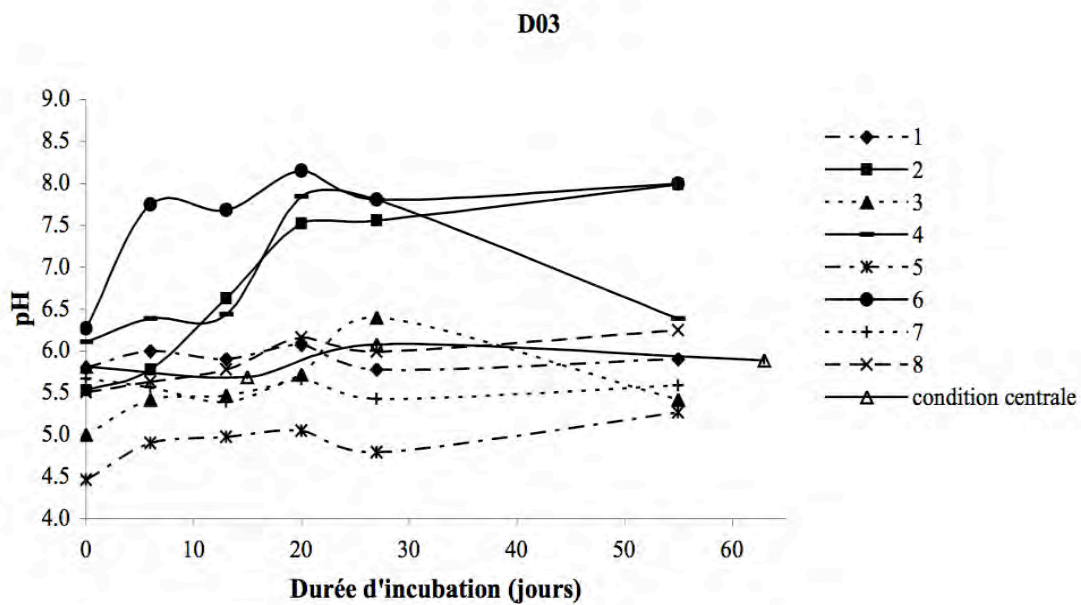


Figure 155 : Profils de pH pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

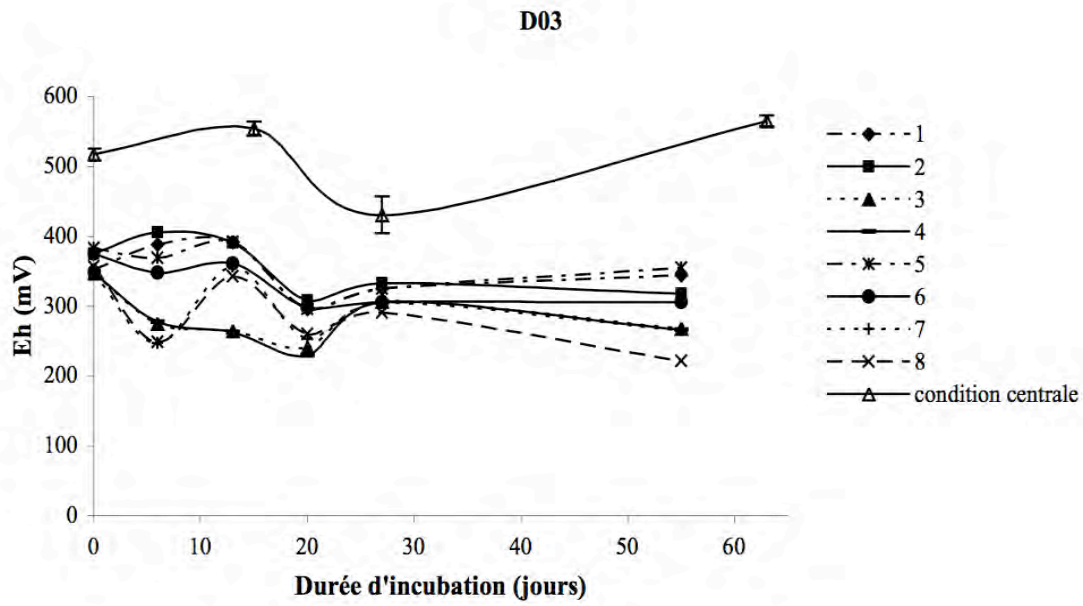


Figure 156 : Profils de Eh pour D03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

Annexe 9 : Cinétiques de pH, Eh et de solubilisation des ETM pour les échantillons de Flémalle

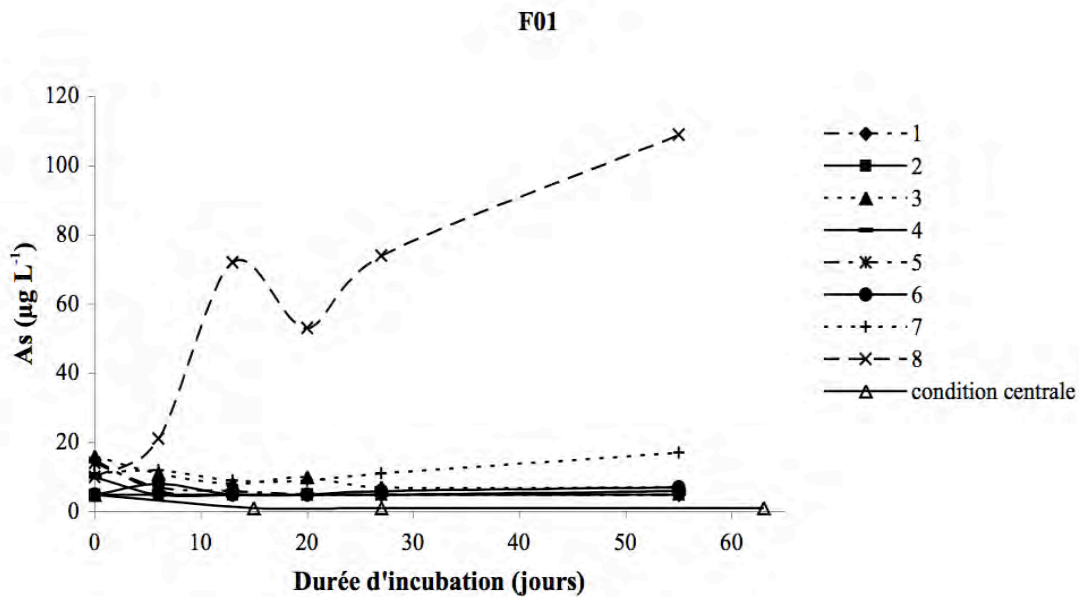


Figure 157 : Cinétiques de solubilisation de As pour F01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

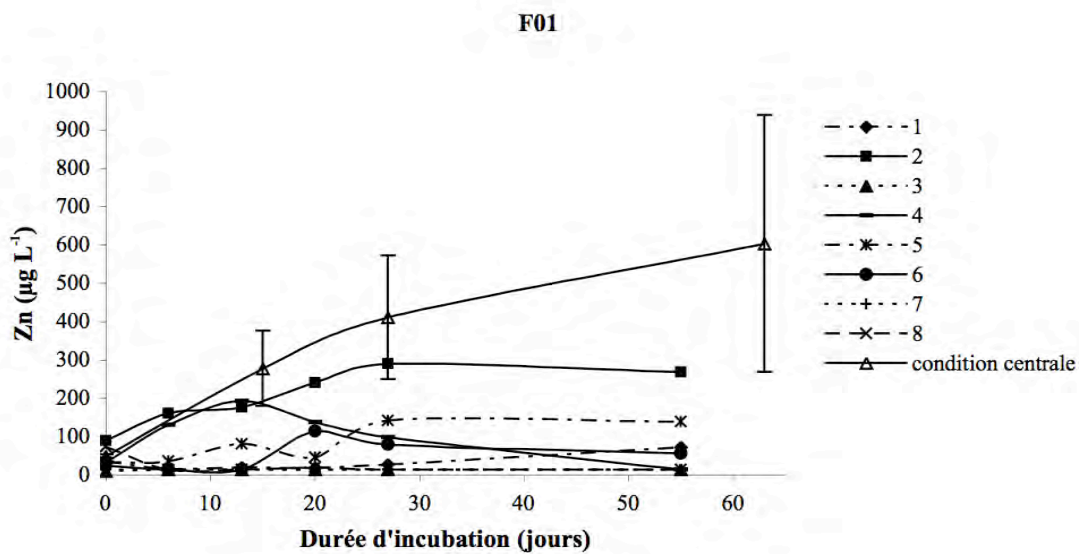


Figure 158 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour F01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

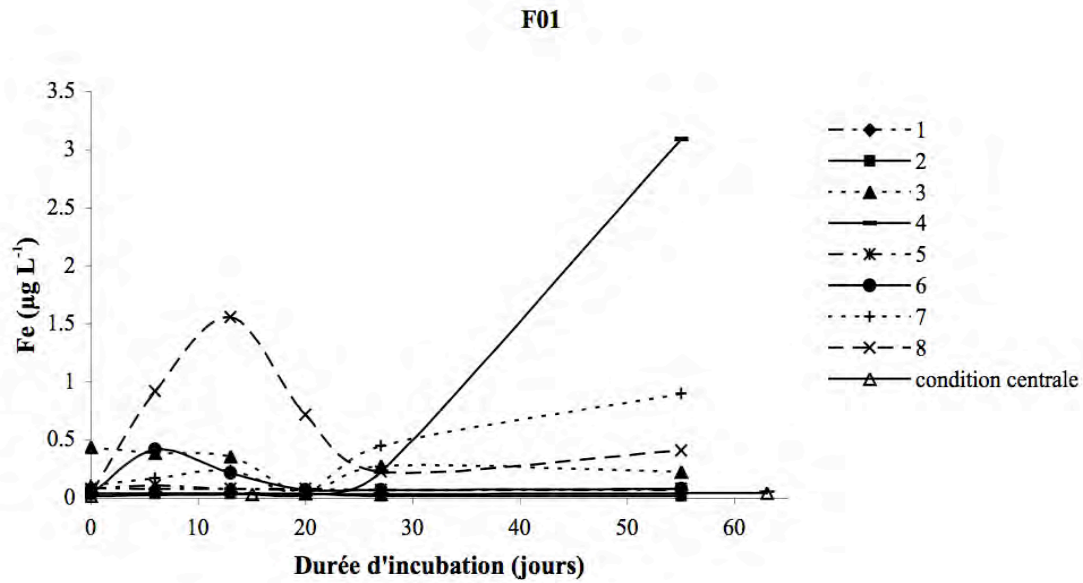


Figure 159 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour F01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

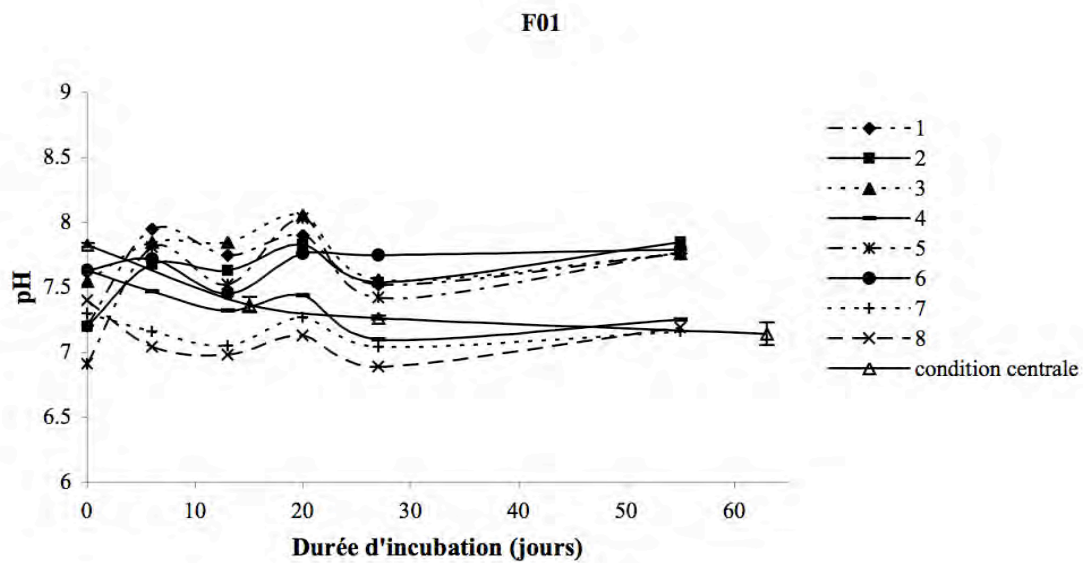


Figure 160 : Profils de pH pour F01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

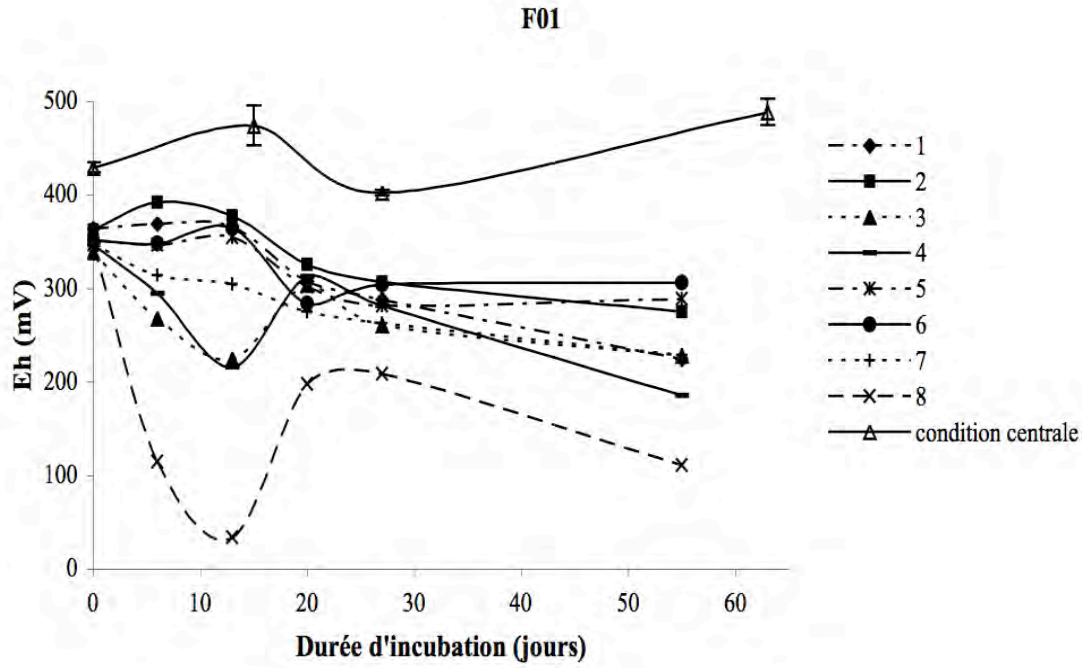


Figure 161 : Profils de Eh pour F01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

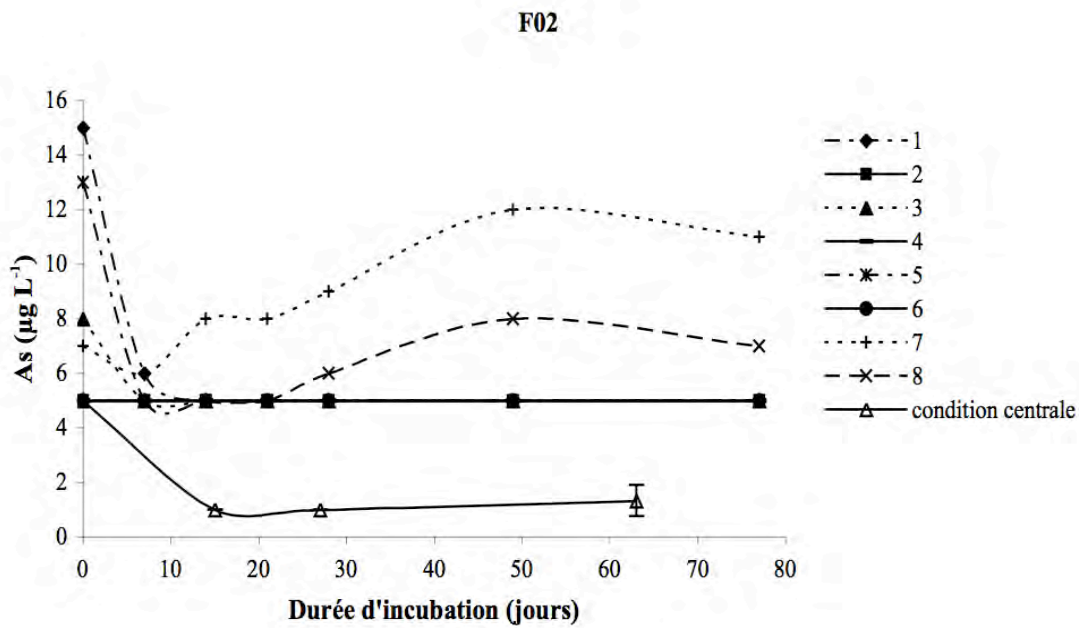


Figure 162 : Cinétiques de solubilisation de As pour F02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

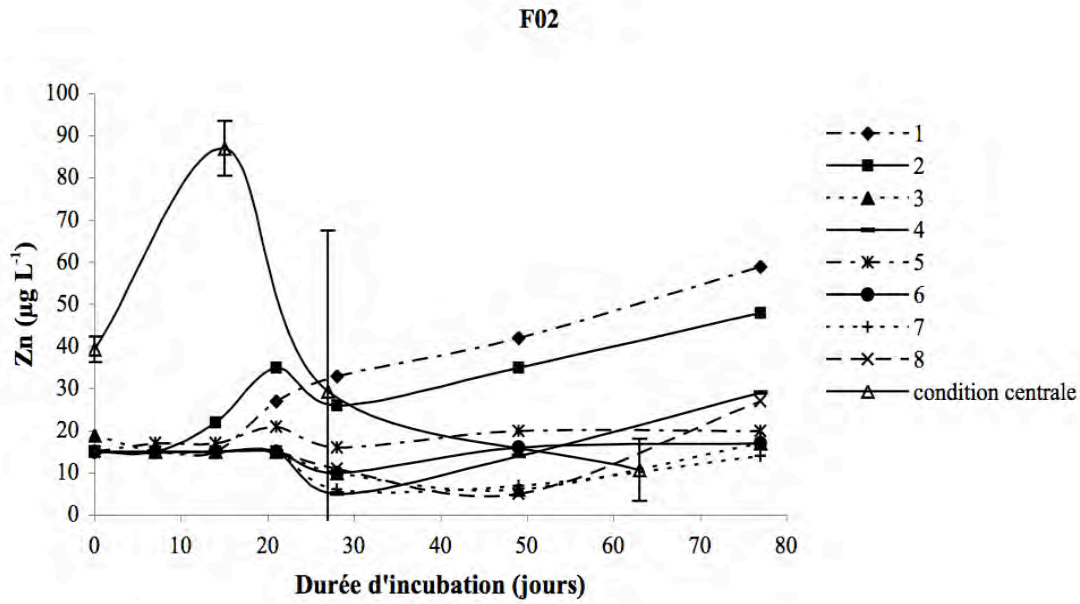


Figure 163 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour F02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

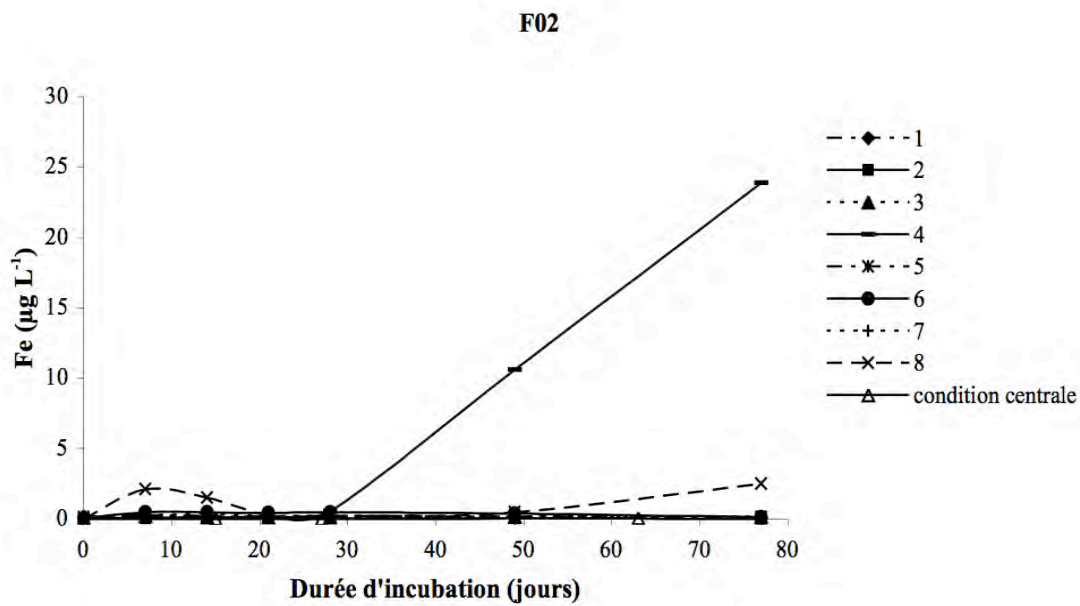


Figure 164 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour F02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

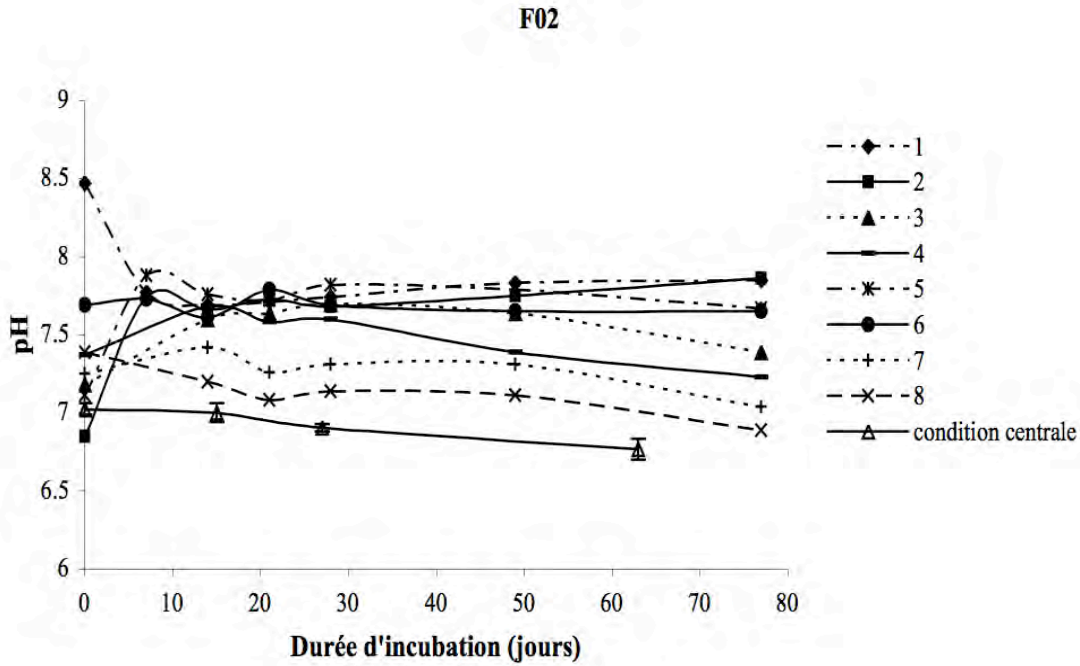


Figure 165 : Profils de pH pour F02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

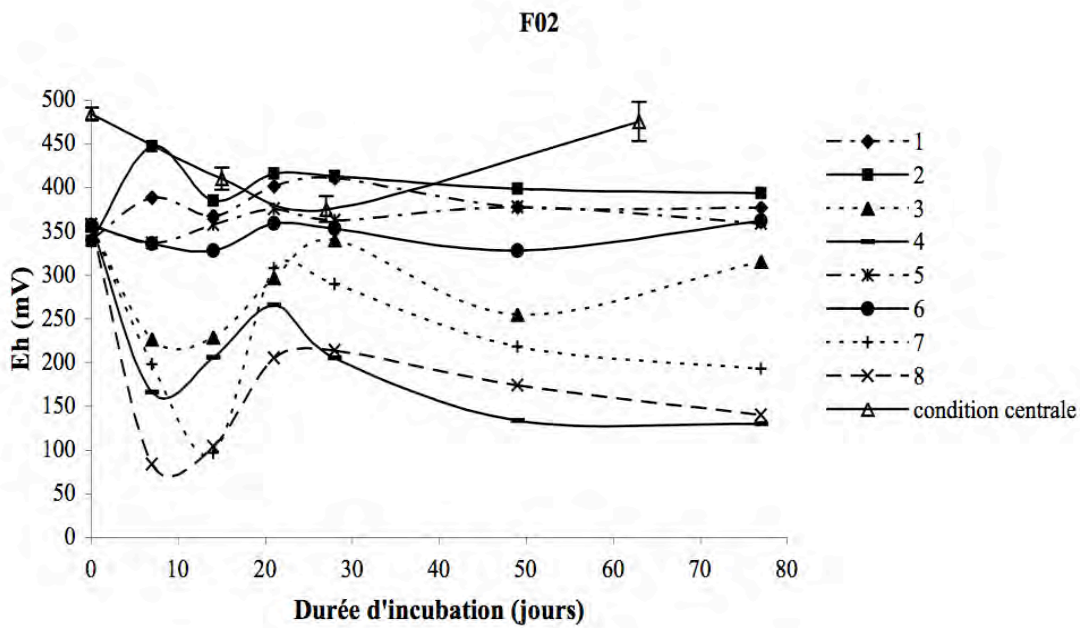


Figure 166 : Profils de Eh pour F02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

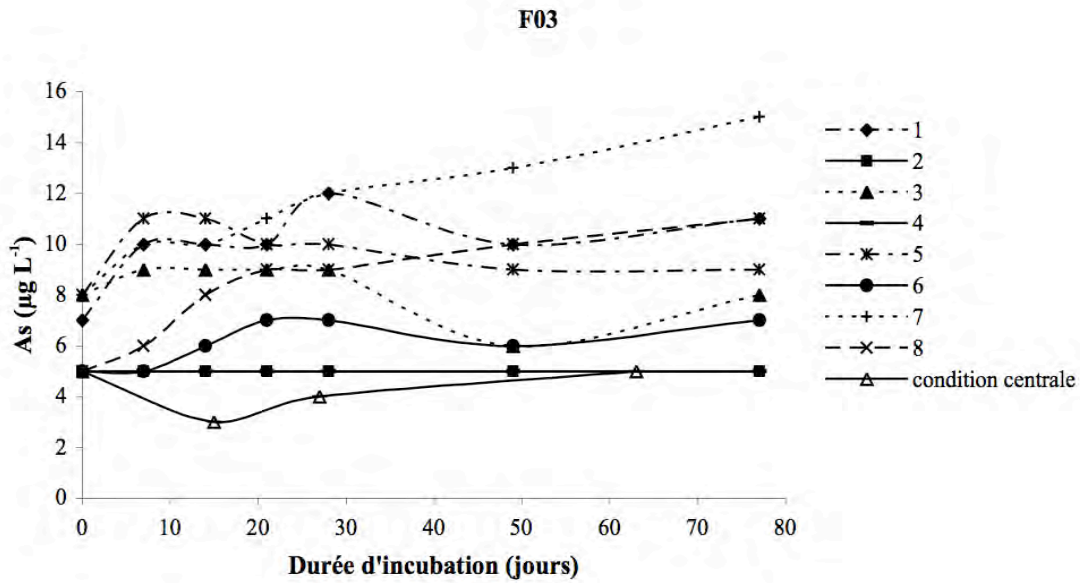


Figure 167 : Cinétiques de solubilisation de As pour F03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

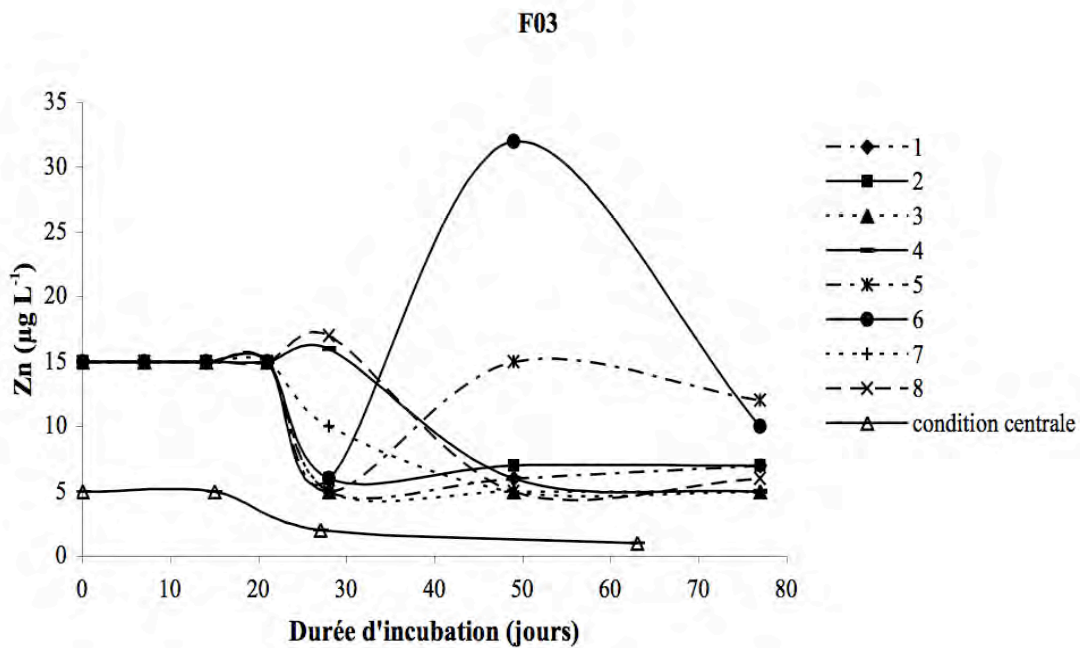


Figure 168 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour F03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

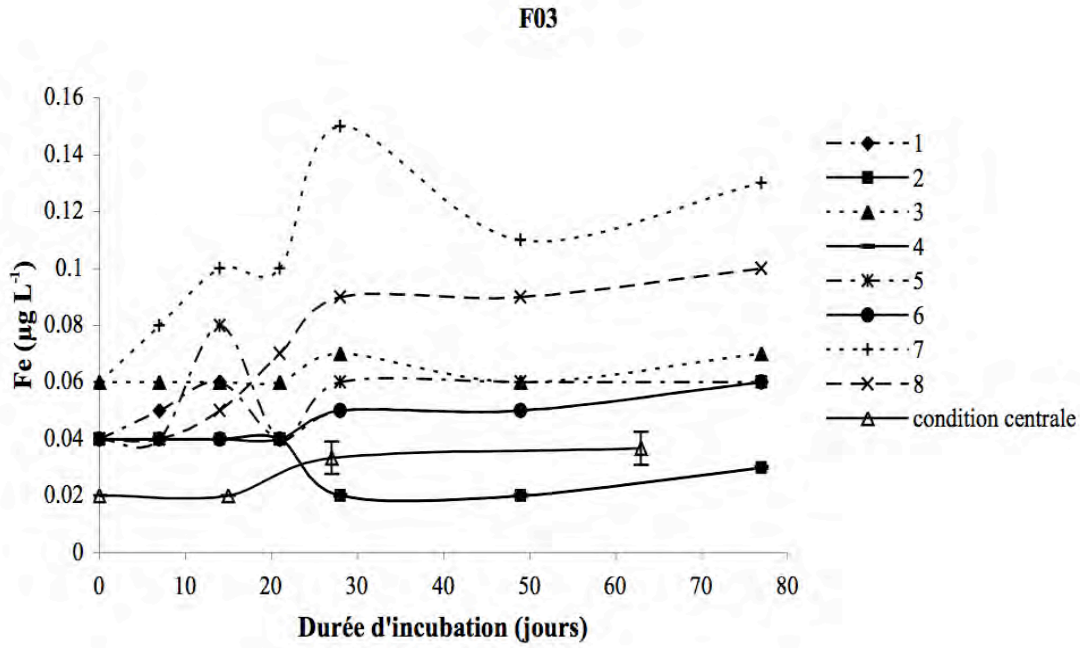


Figure 169 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour F03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

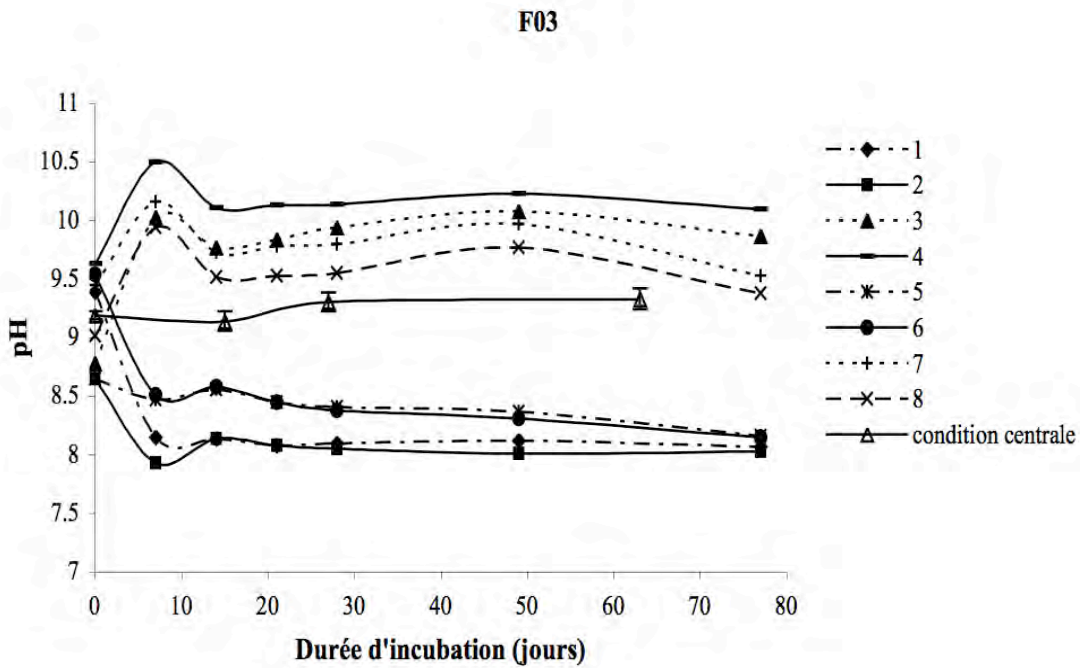


Figure 170 : Profils de pH pour F03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

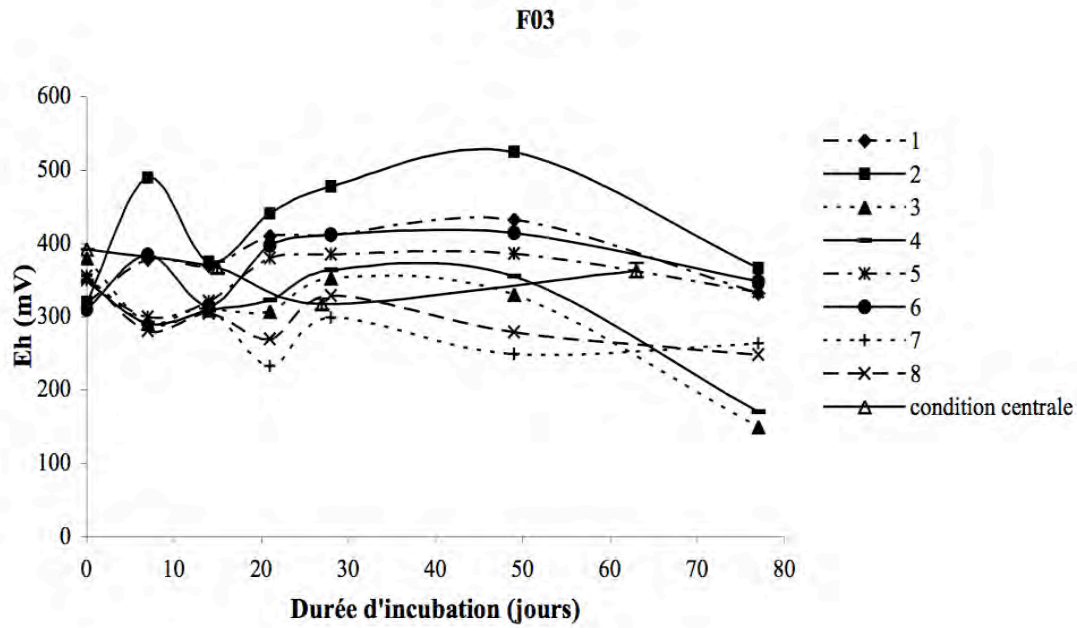


Figure 171 : Profils de Eh pour F03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

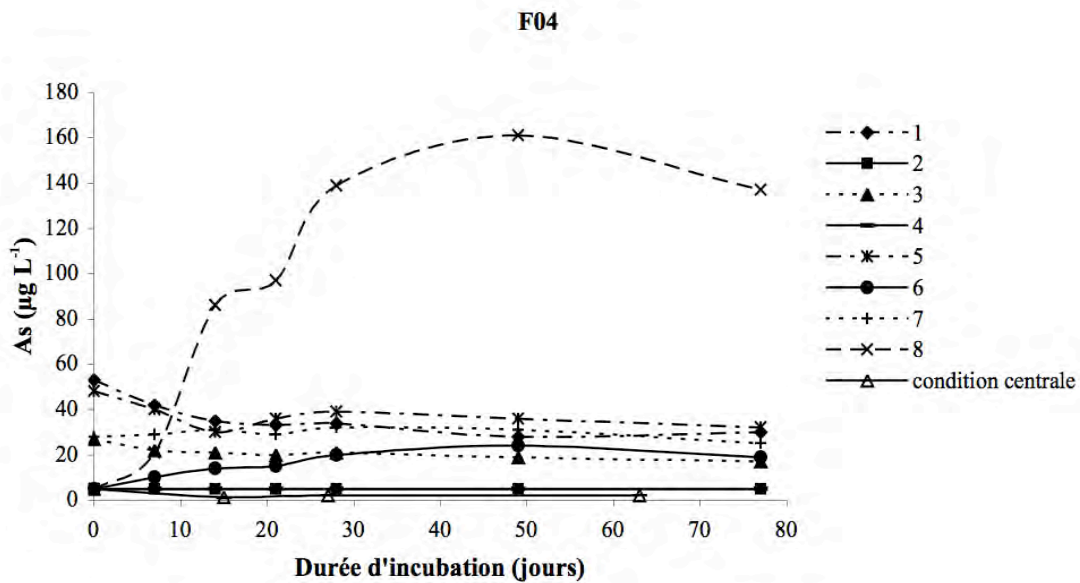


Figure 172 : Cinétiques de solubilisation de As pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

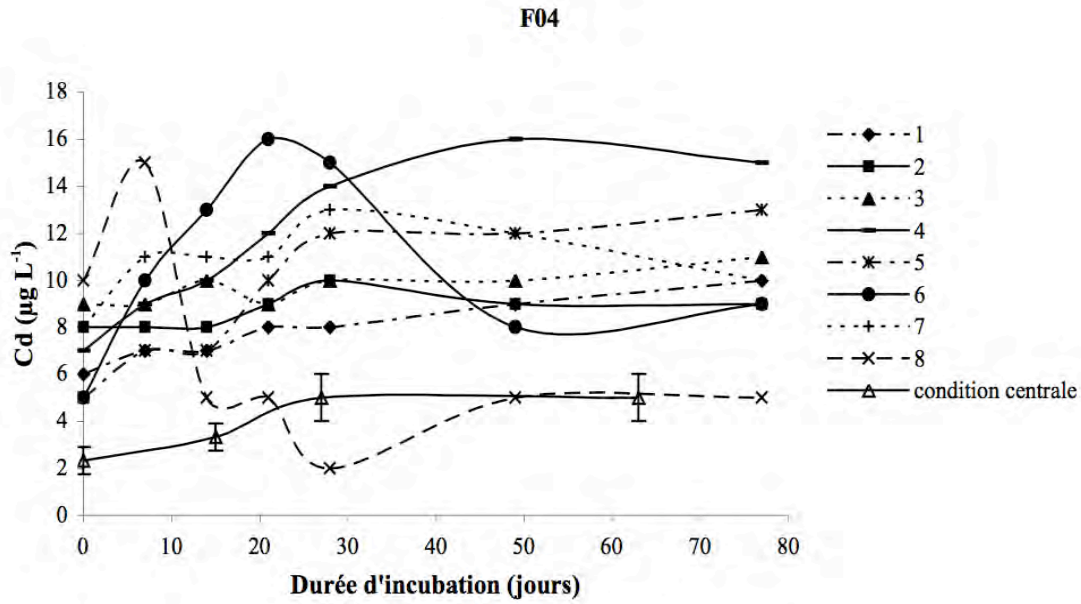


Figure 173 : Cinétiques de solubilisation de Cd pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

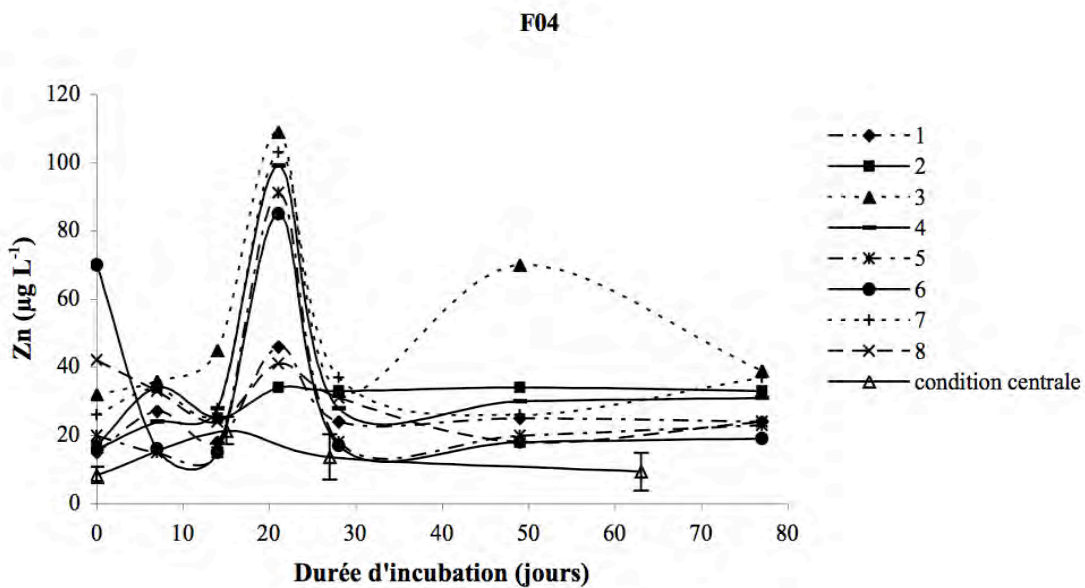


Figure 174 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

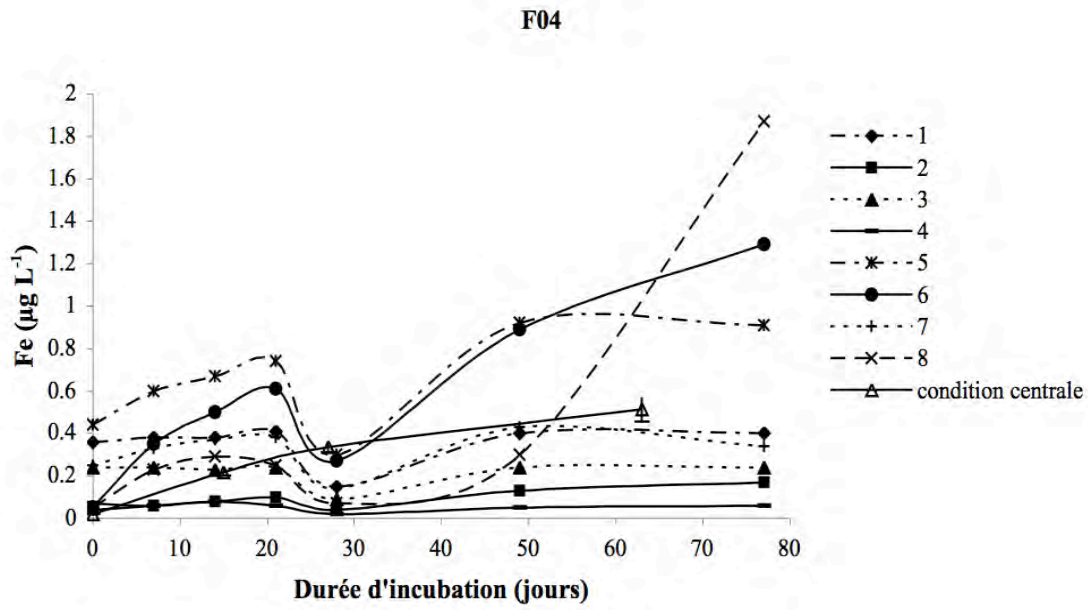


Figure 175 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

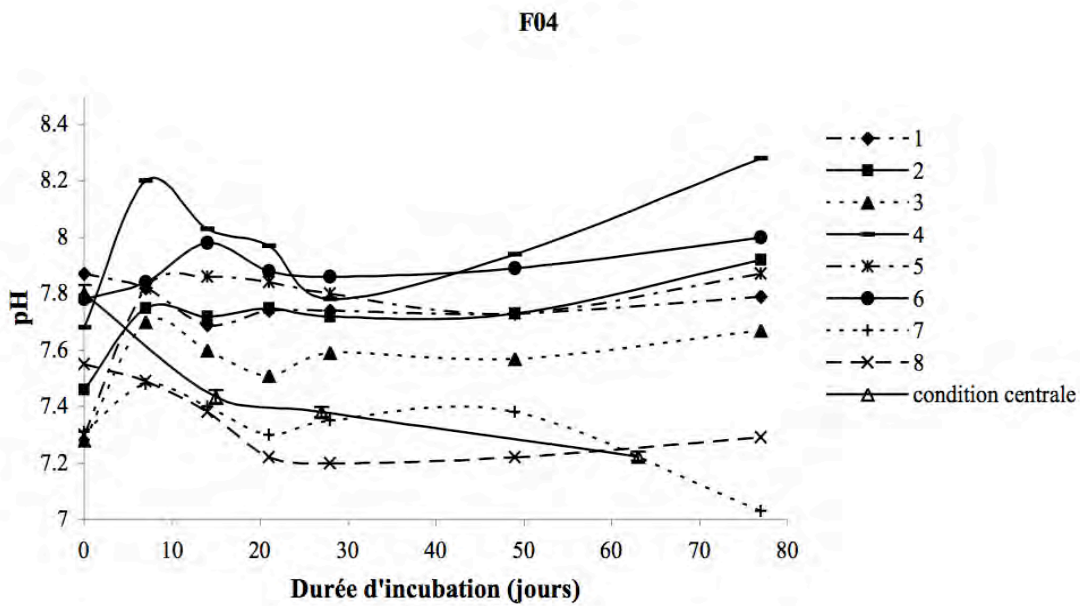


Figure 176 : Profils de pH pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

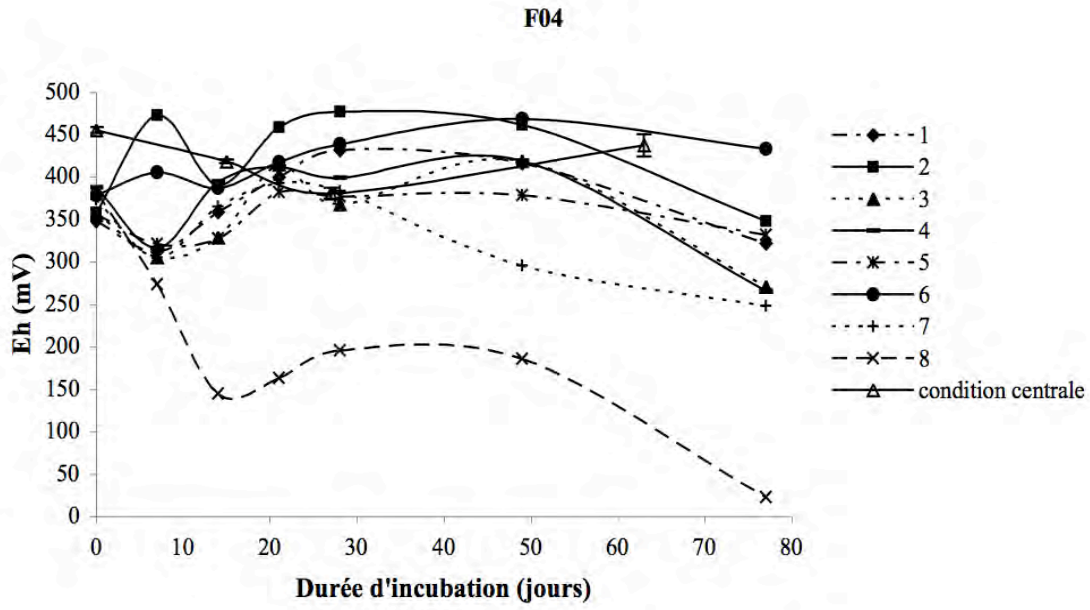


Figure 177 : Profils de Eh pour F04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

Annexe 10 : Cinétiques de pH, Eh et de solubilisation des ETM pour les échantillons du sous bassin Gallego

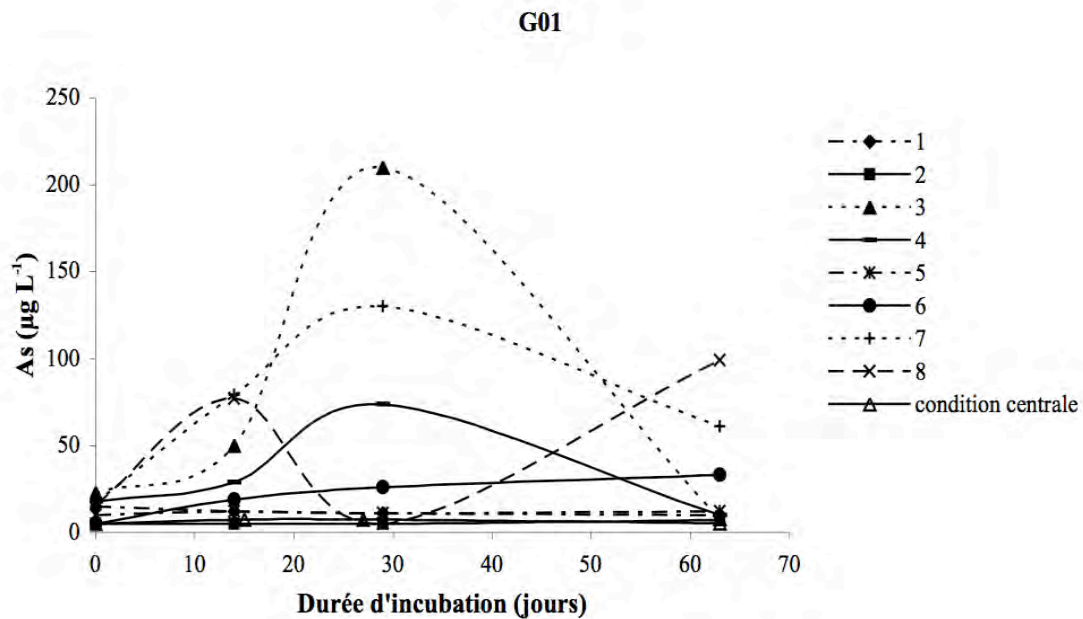


Figure 178 : Cinétiques de solubilisation de As pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

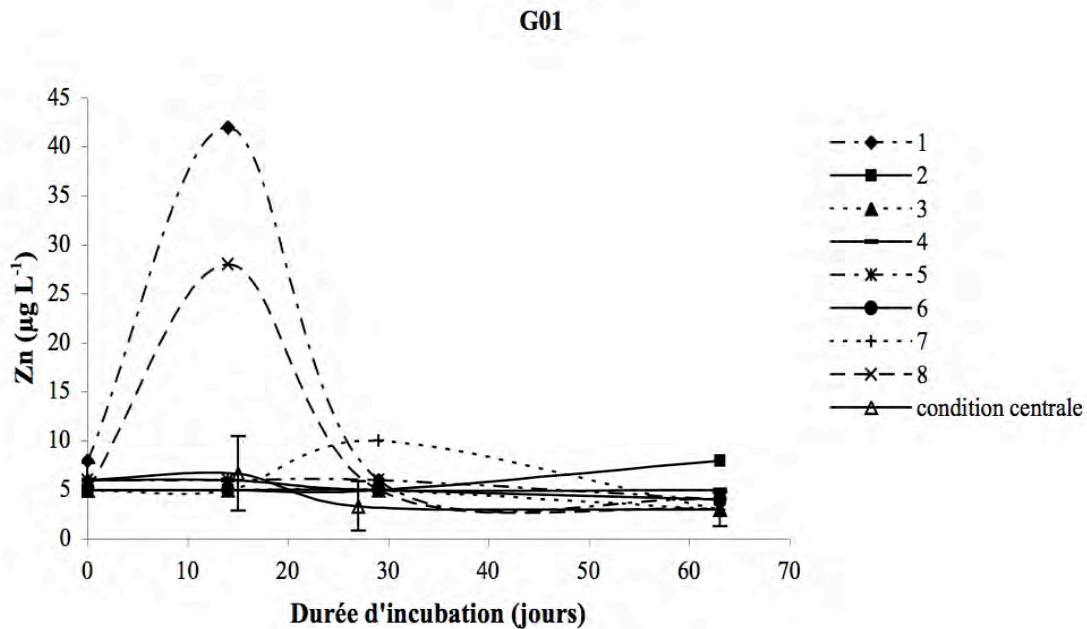


Figure 179 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

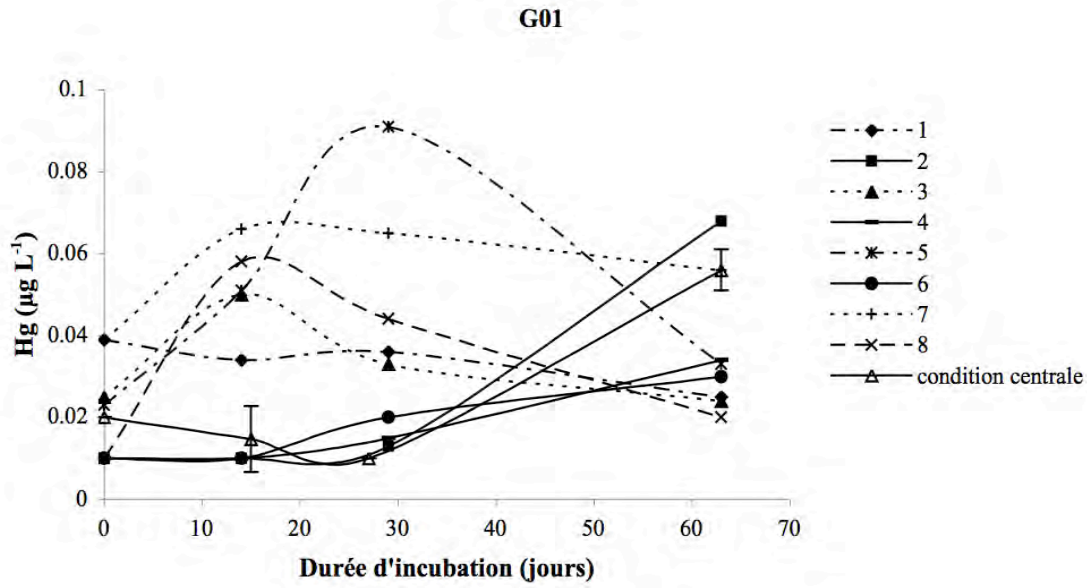


Figure 180 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

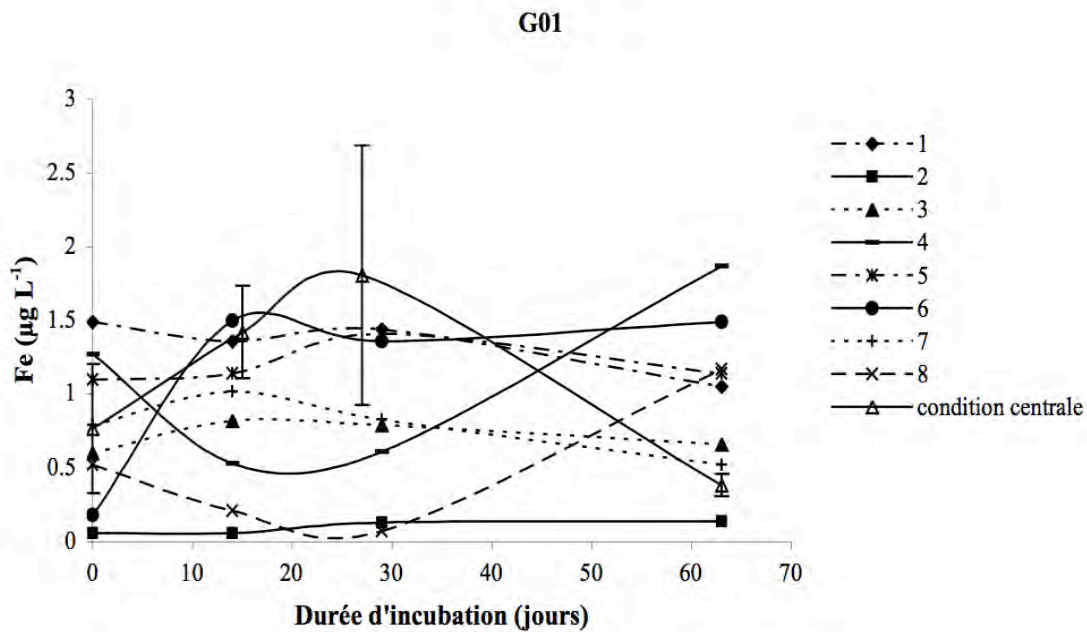


Figure 181 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

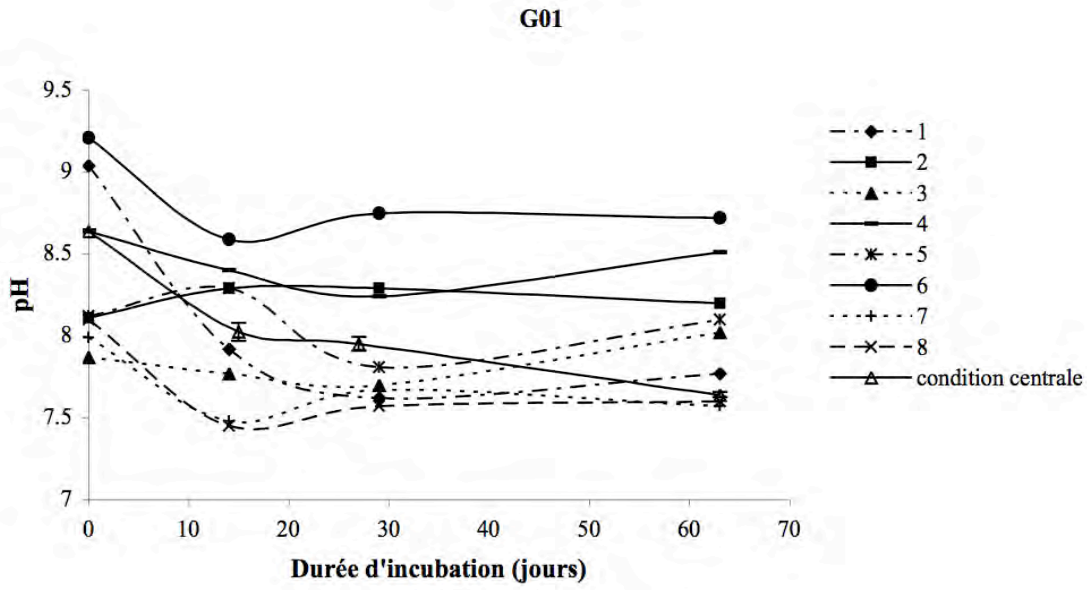


Figure 182 : Profils de pH pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

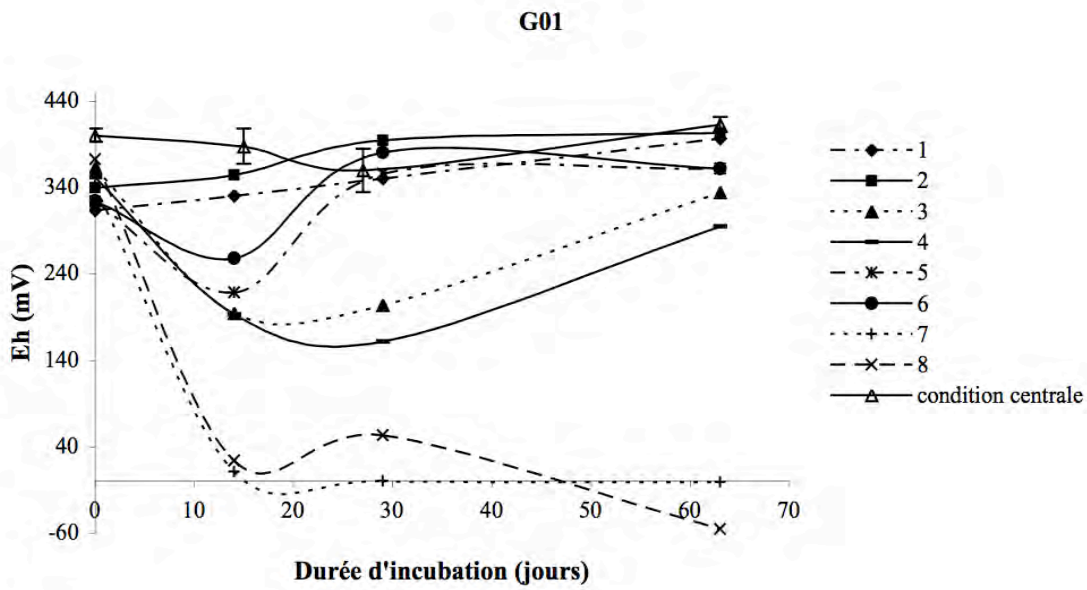


Figure 183 : Profils de Eh pour G01 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

G02

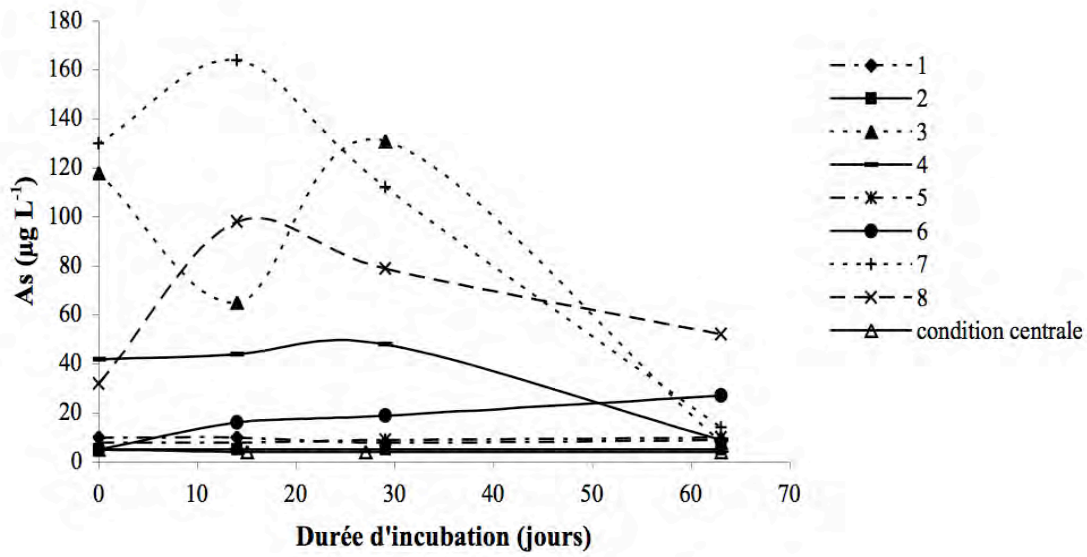


Figure 184 : Cinétiques de solubilisation de As pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

G02

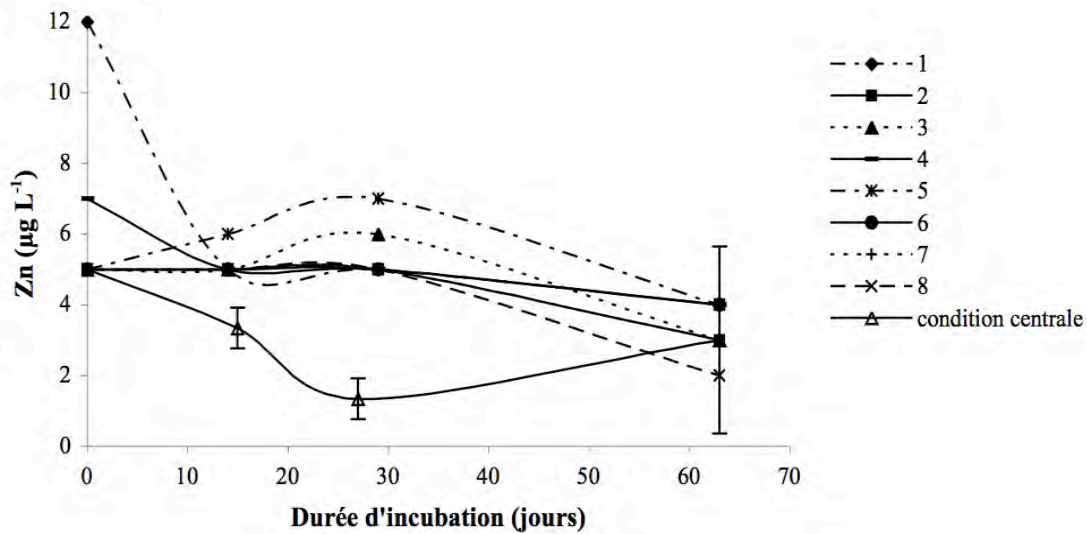


Figure 185 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

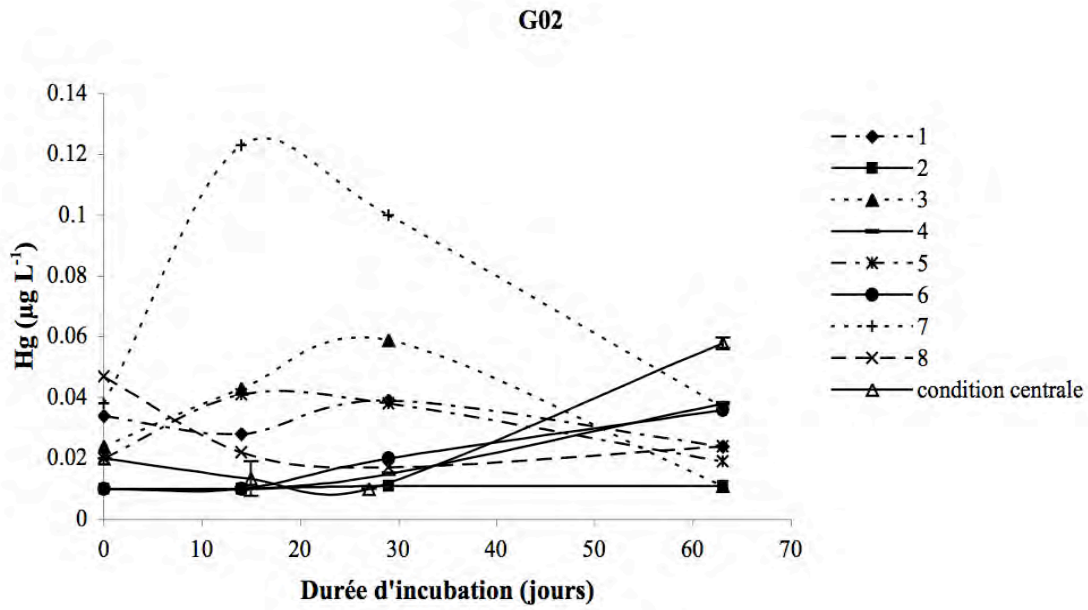


Figure 186 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

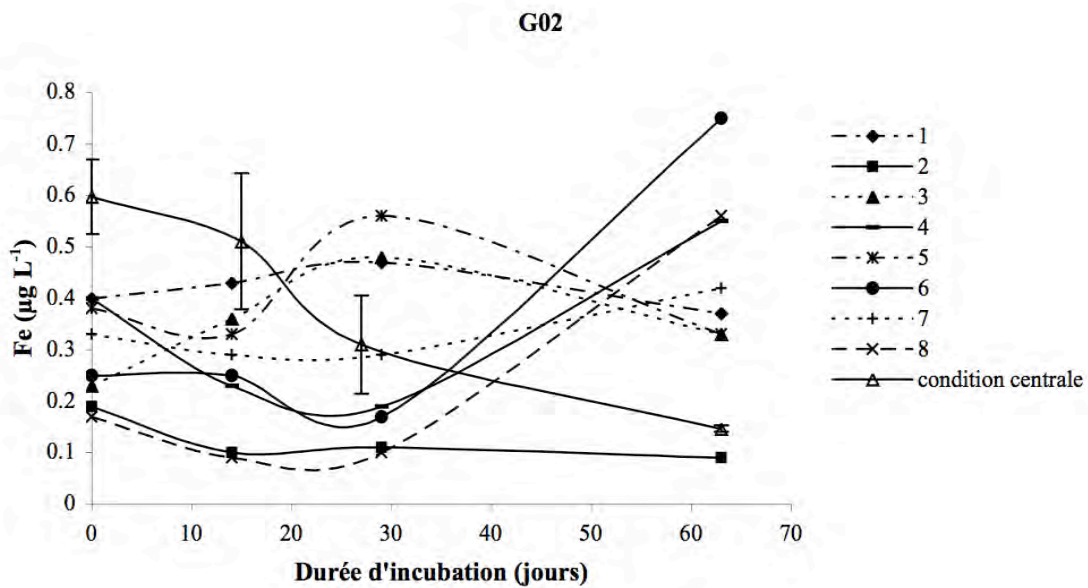


Figure 187 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

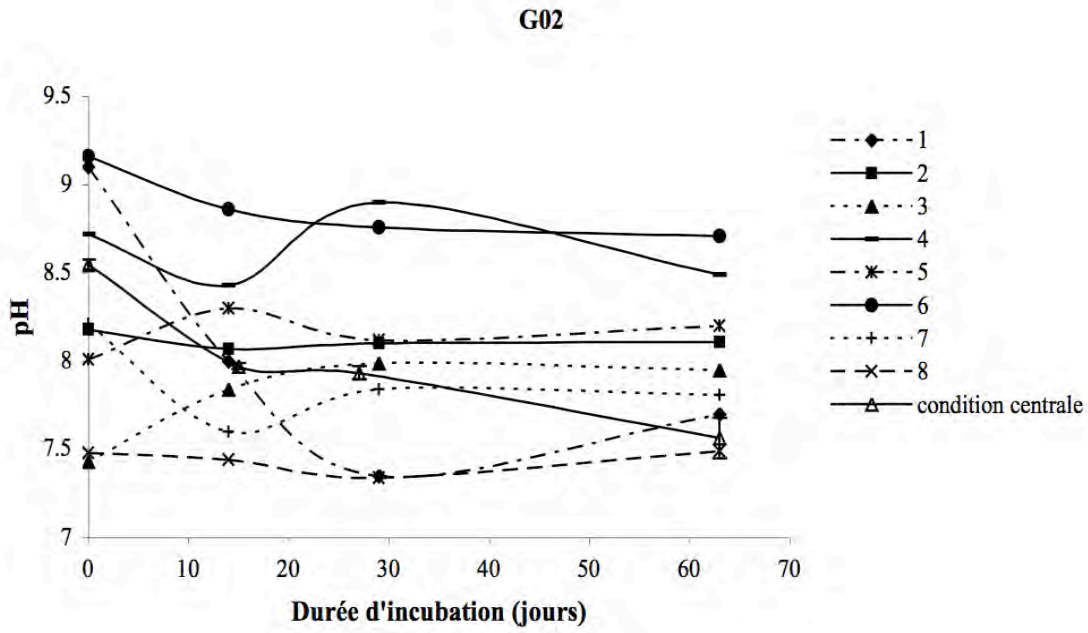


Figure 188 : Profils de pH pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

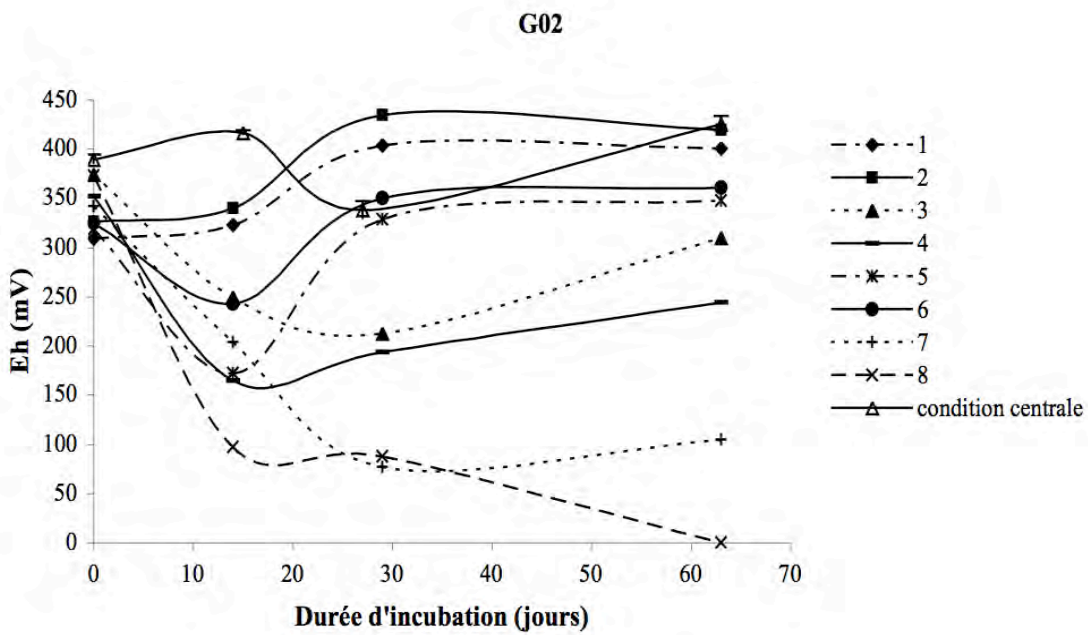


Figure 189 : Profils de Eh pour G02 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

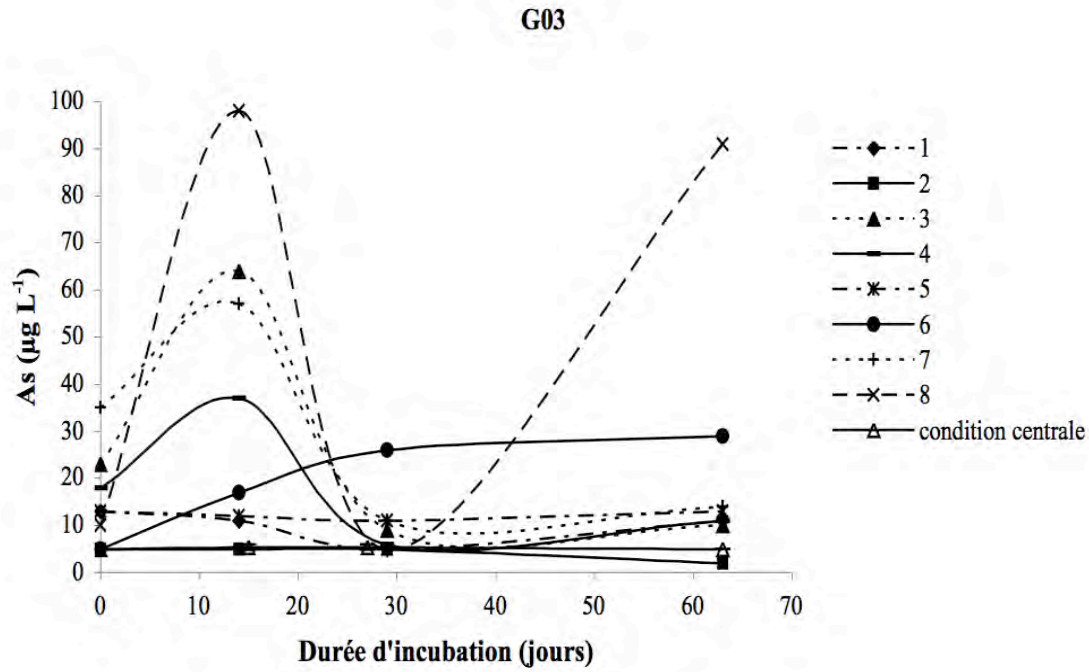


Figure 190 : Cinétiques de solubilisation de As pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

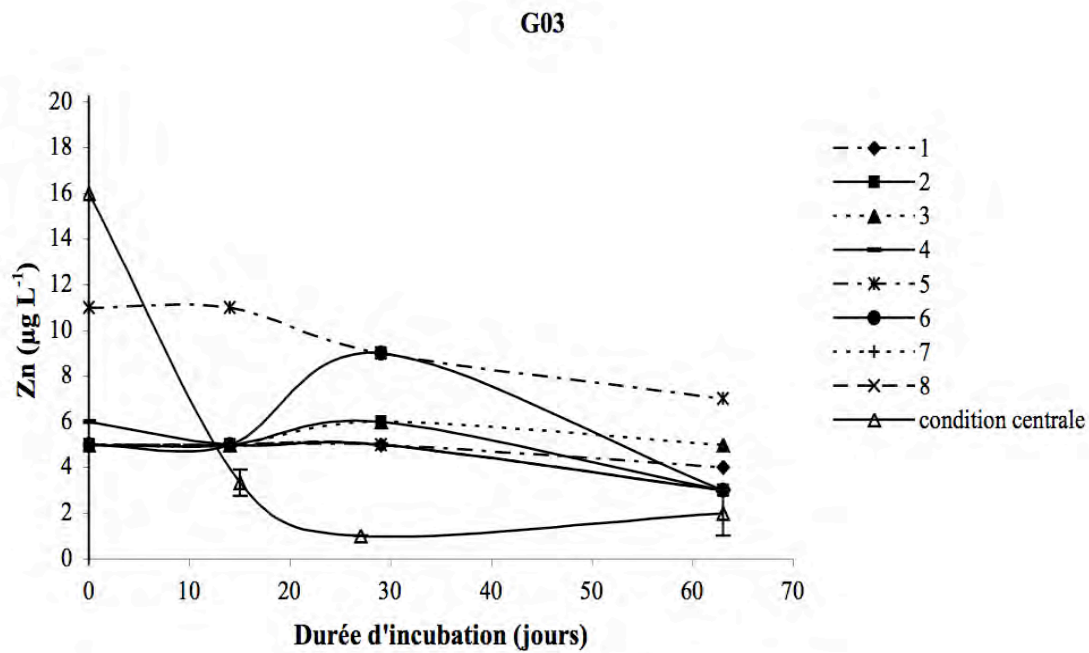


Figure 191 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

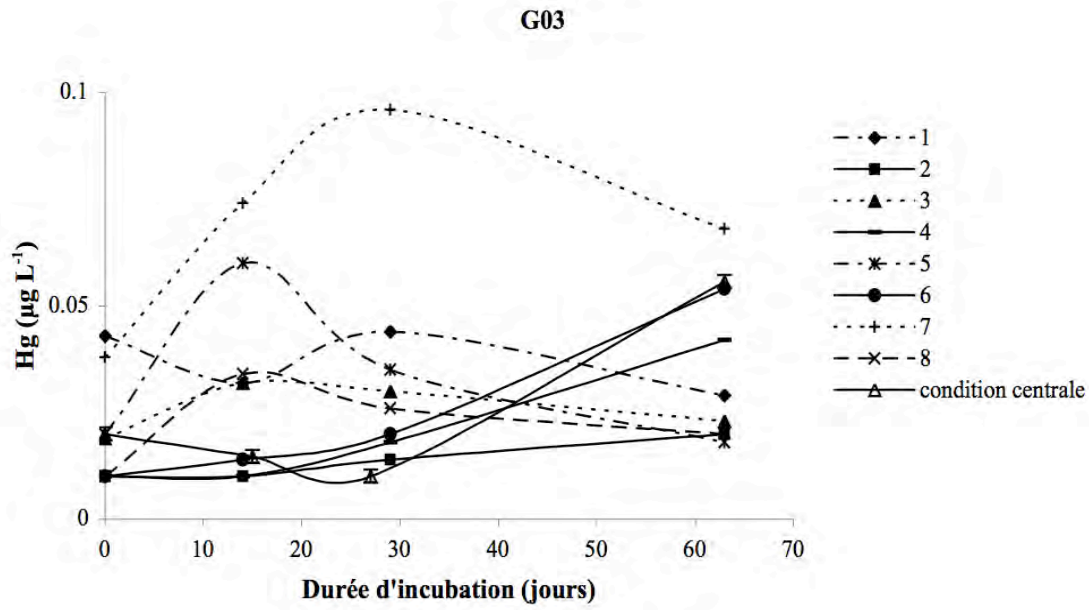


Figure 192 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

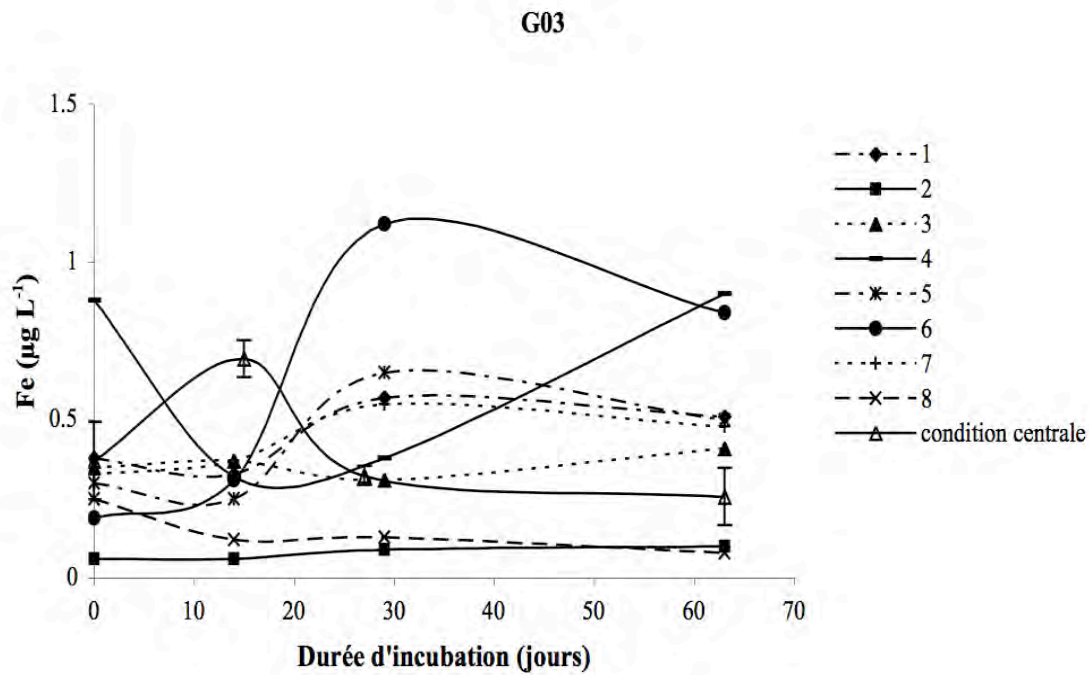


Figure 193 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

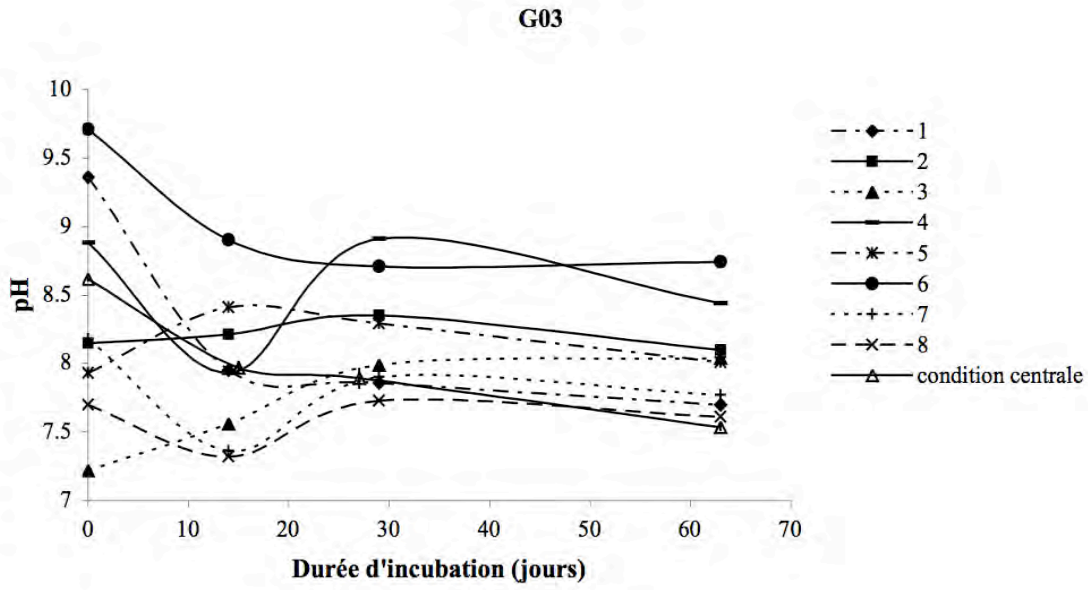


Figure 194 : Profils de pH pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

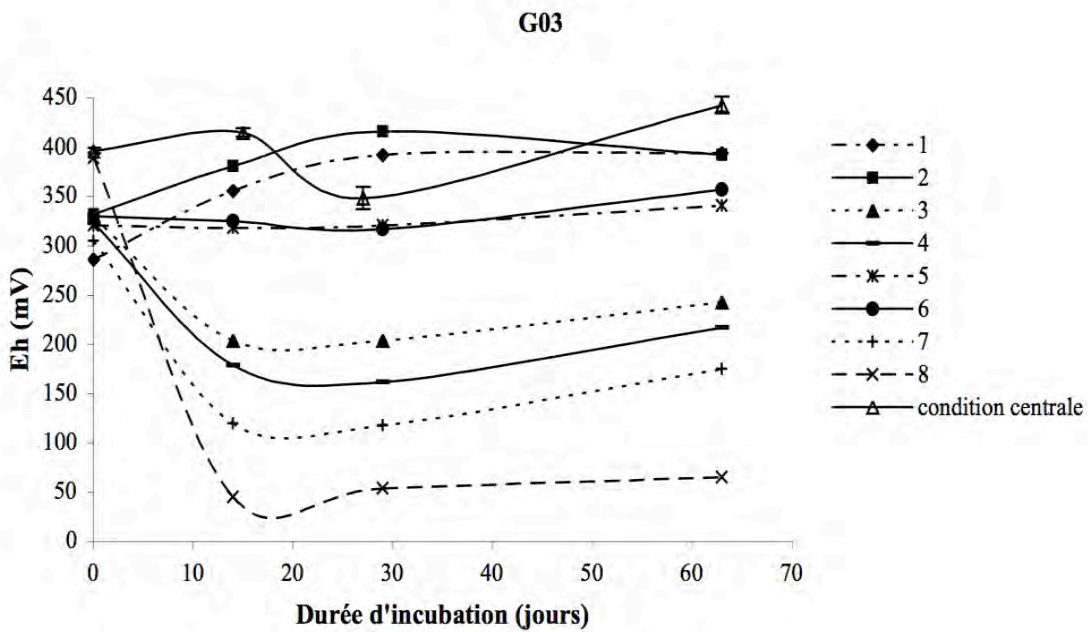


Figure 195 : Profils de Eh pour G03 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

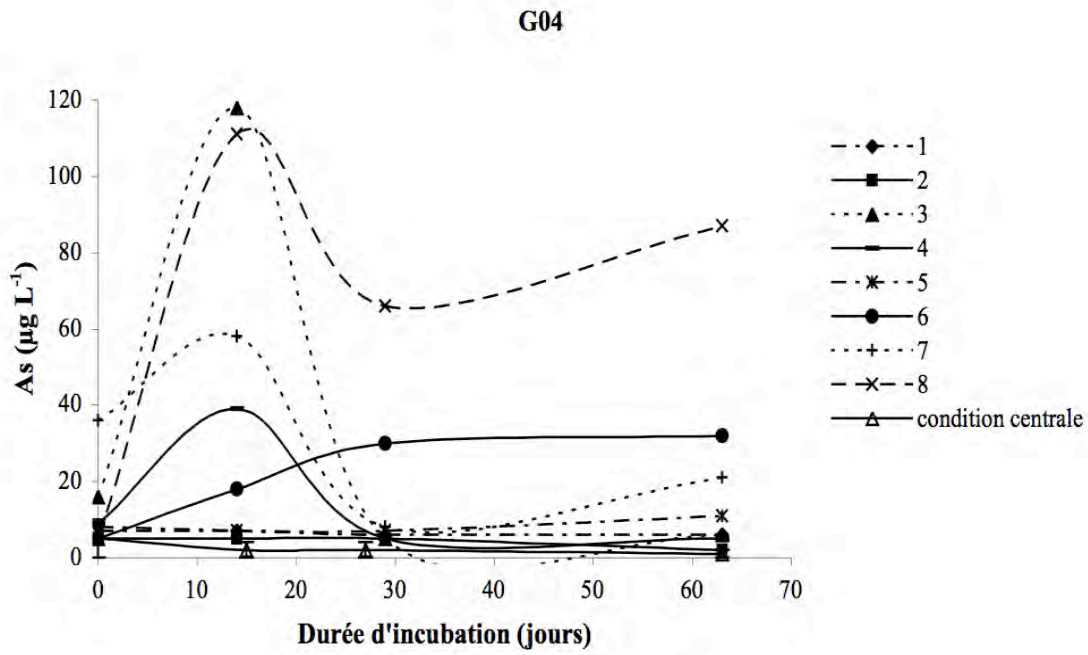


Figure 196 : Cinétiques de solubilisation de As pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

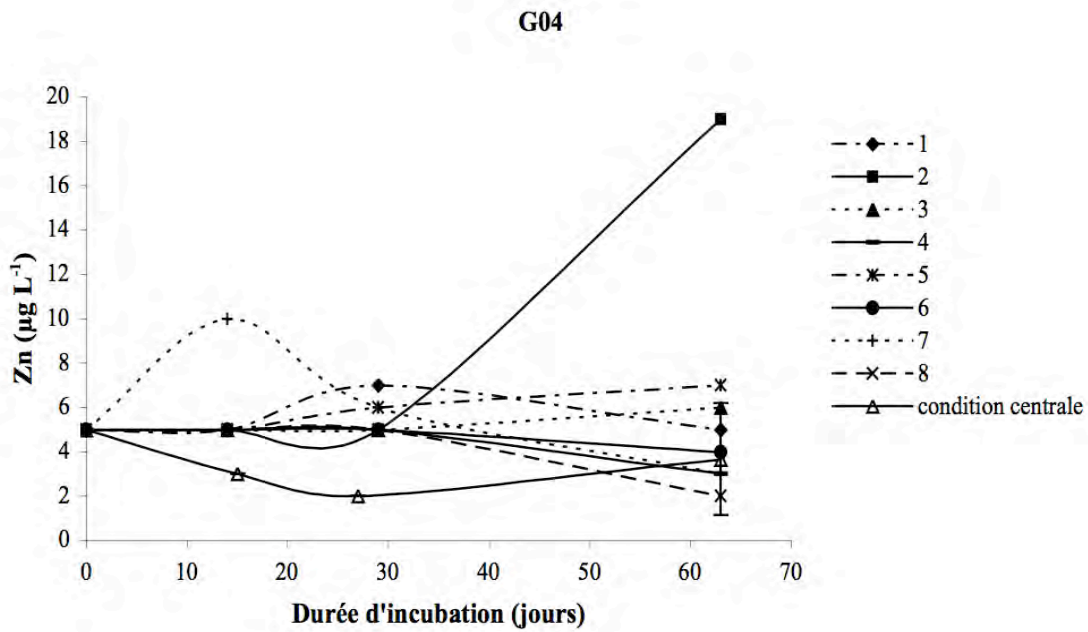


Figure 197 : Cinétiques de solubilisation de Zn pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

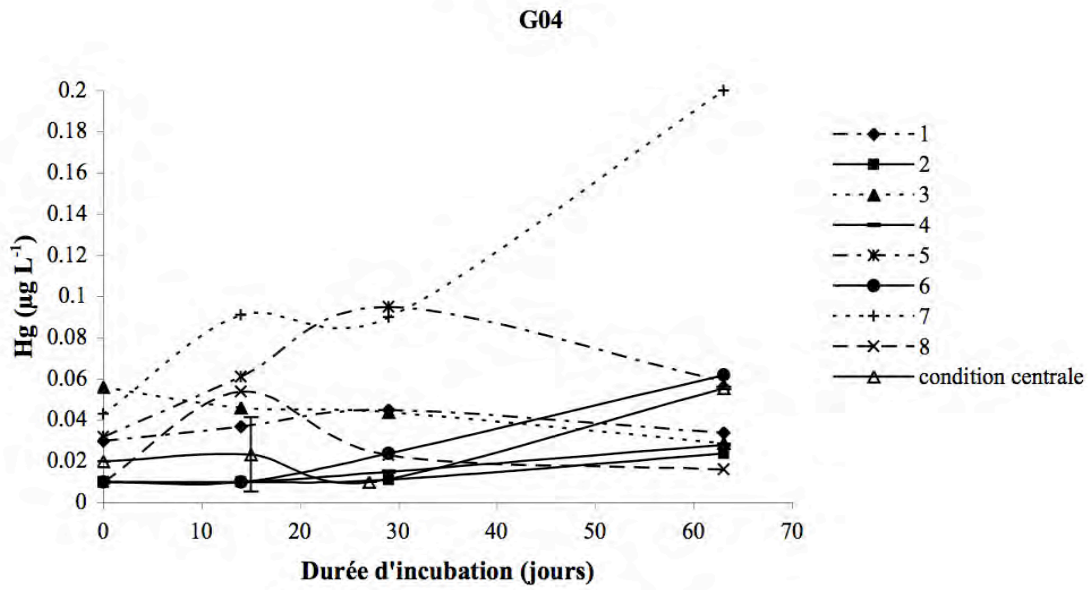


Figure 198 : Cinétiques de solubilisation de Hg pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

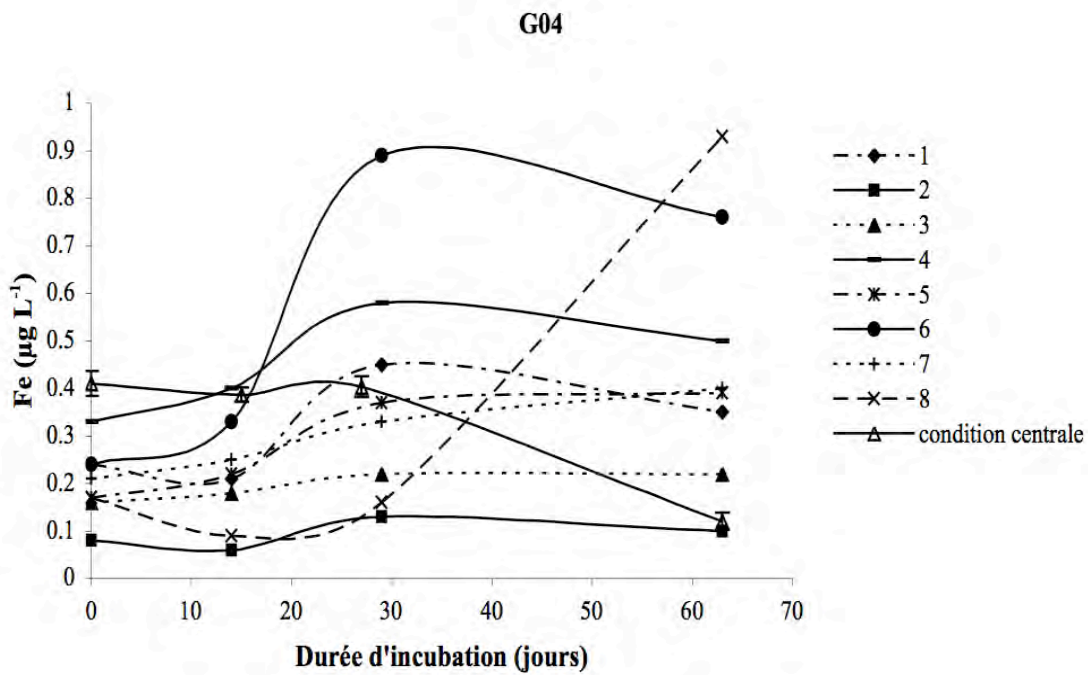


Figure 199 : Cinétiques de solubilisation de Fe pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

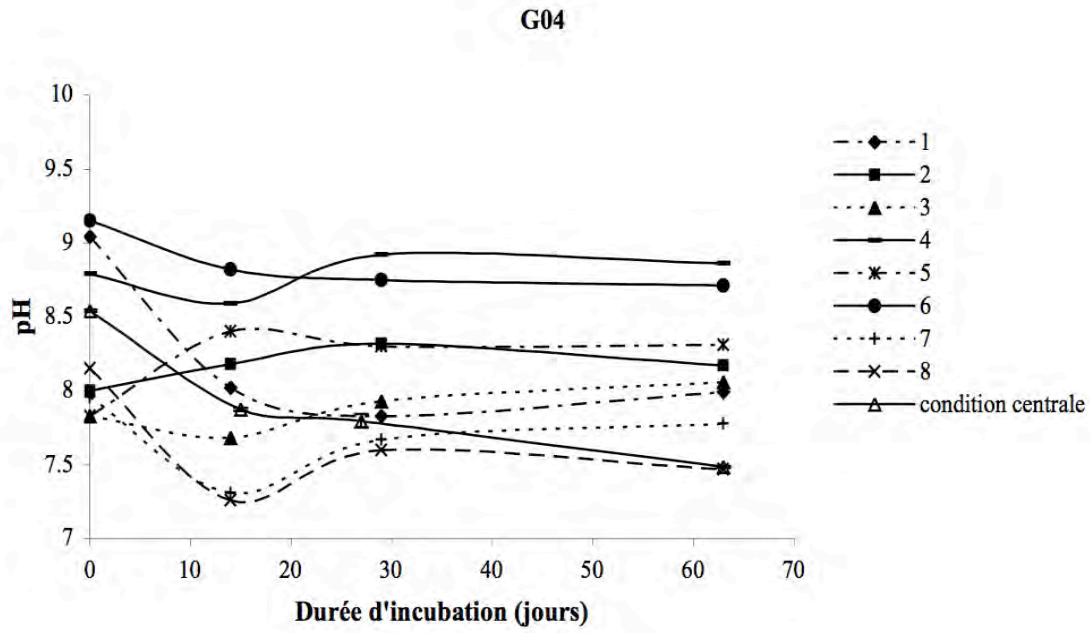


Figure 200 : Profils de pH pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

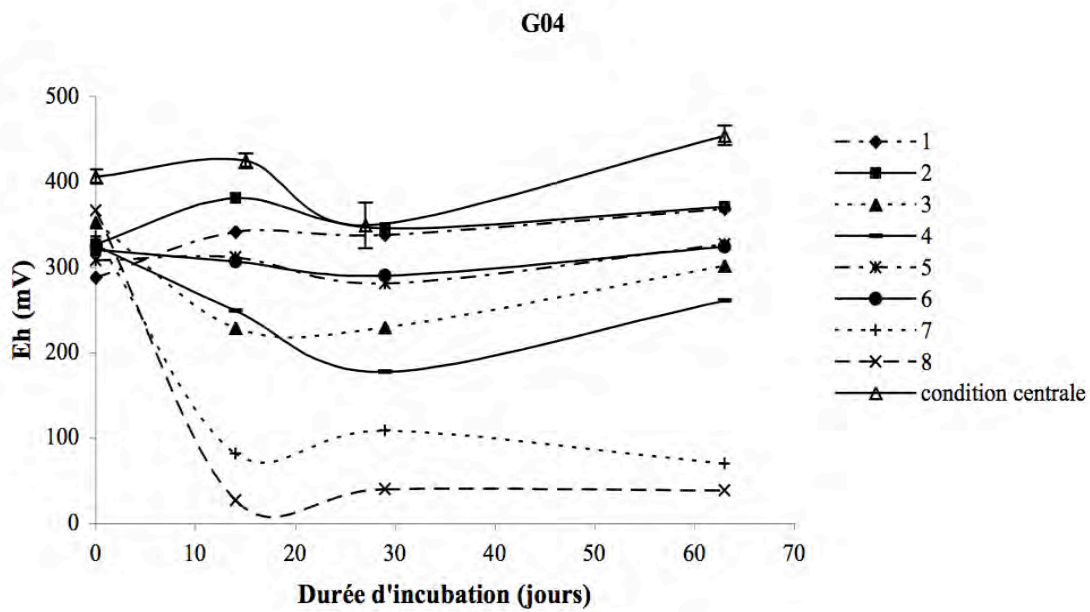


Figure 201 : Profils de Eh pour G04 en fonction des 8 expériences non centrales et des 3 expériences en conditions centrales.

Annexe 11 : Distribution statistiques des concentrations dissoutes en ETM et des valeurs de pH et Eh

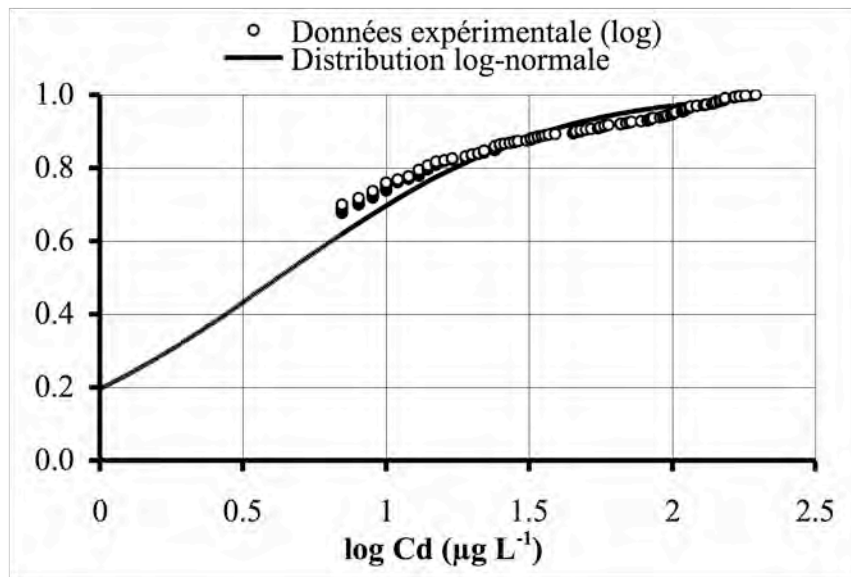


Figure 202 : Distribution (entre 0 et 1) du logarithme des concentrations aqueuses en Cd (574 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

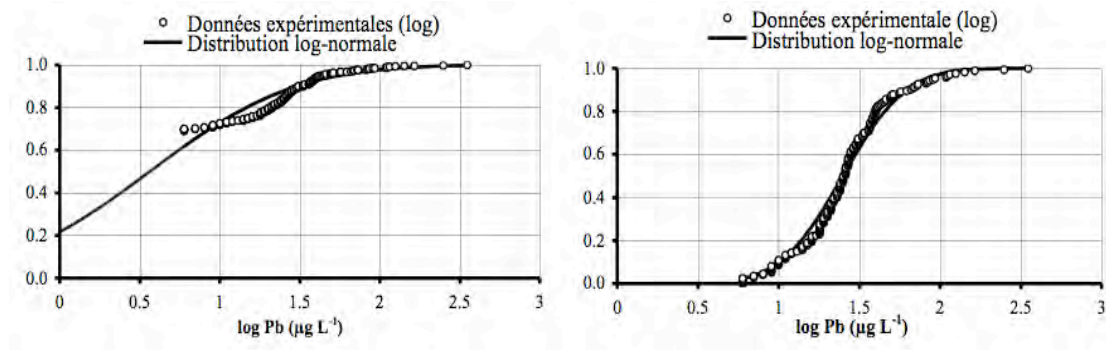


Figure 203 : Distribution (entre 0 et 1) du logarithme des concentrations aqueuses en Pb (565 observations) en comparaison à une distribution normale. La figure à droite représente la distribution du logarithme des concentrations en Pb en comparaison avec une distribution log-normale des valeurs supérieures à la médiane (la médiane étant inférieure à la limite de quantification).

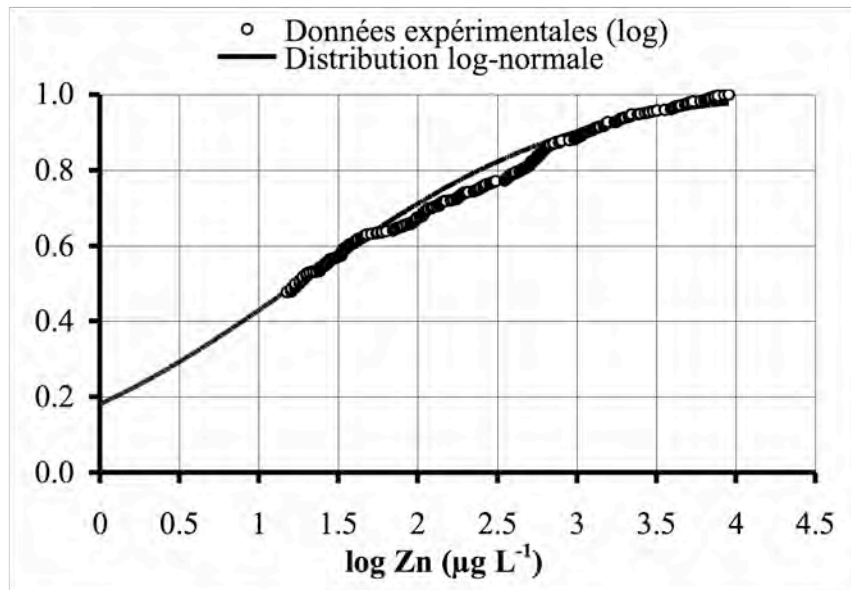


Figure 204 : Distribution (entre 0 et 1) du logarithme des concentrations aqueuses en Zn (637 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

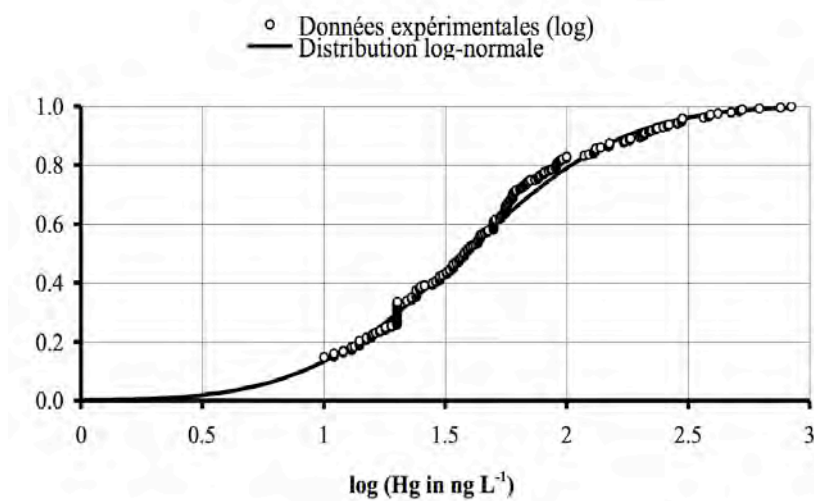


Figure 205 : Distribution (entre 0 et 1) du logarithme des concentrations aqueuses en Hg pour D01, G01, G02, G03, G04 et SG1 (286 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

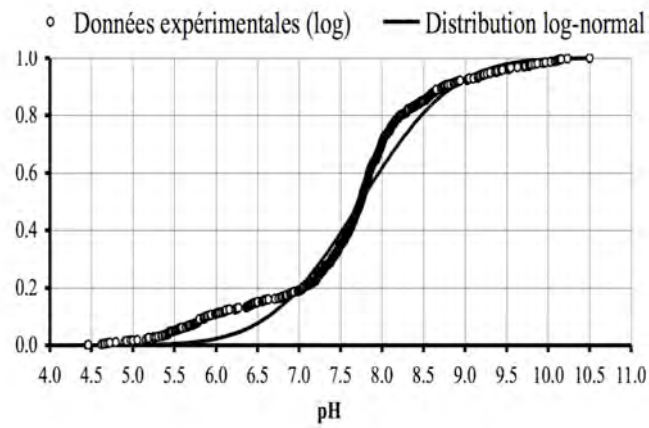


Figure 206 : Distribution (entre 0 et 1) des valeurs de pH (629 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

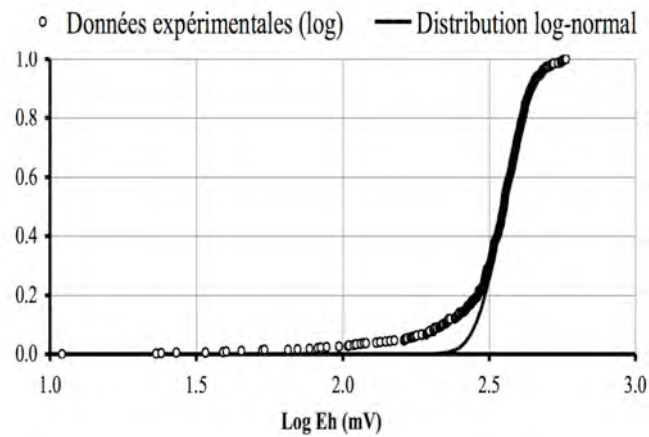


Figure 207 : Distribution (entre 0 et 1) des valeurs de potentiel redox (633 observations) en comparaison à une distribution log-normale.

Annexe 12 : Article paru dans *Environmental Pollution* 148, 2007

Effect of temperature, gas phase composition, pH and microbial activity on As, Zn, Pb and Cd mobility in selected soils in the Ebro and Meuse Basins in the context of global change

A.V.P. Joubert ^{a,*}, L. Lucas ^b, F. Garrido ^b, C. Joulian ^b, M. Jauzein ^a

^a *Laboratoire des Interactions Micro-organismes, Minéraux et Matières organiques dans les Sols (LIMOS) UMR 7137, Nancy University, CNRS, BP 239, 54506 Vandœuvre-les-Nancy cedex, France*

^b *Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Service Environnement et Procédés Innovants-Unité Ecotechnologie (EPI/ECO), 3 Avenue Claude Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France*

Received 26 January 2007; accepted 31 January 2007

An experimental method applicable for different soil systems enables the determination of the effect of environmental parameters, potentially affected by global change, on the mobilization of inorganic pollutants.

Abstract

This study estimates the effect of environmental parameters on the mobility of four inorganic contaminants (As, Zn, Pb and Cd) in soils from three areas in the Ebro and Meuse River basins, within the context of global change. An experimental method, applicable to various soil systems, is used to measure the effect of four global-change-sensitive parameters (temperature, gas phase composition, pH and microbial activity). The aqueous phase of batch incubations was sampled regularly to monitor toxic element concentrations in water. Statistical processing enabled discrimination of the most relevant variations in dissolved concentrations measured at different incubation times and under different experimental conditions. Gas phase composition was identified as the most sensitive parameter for toxic element solubilization. This study confirms that total soil concentrations of inorganic pollutants are irrelevant when assessing the hazard for ecosystems or water resource quality.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Inorganic pollutants; Soils; Mobility; Biogeochemical processes; Global change

1. Introduction

Pollution induced by trace elements in soils is a major environmental problem because, compared to atmospheric and water pollution, the soil environment is much less resilient. The main sources of soil pollution are improper waste dumping, abandoned industrial activities, incidental accumulation, atmospheric fallout and agricultural chemicals (Alloway, 1994). Among known pollutants, trace elements are widely recognized as being potentially toxic to living organisms.

The total content of a trace element in the soil is a poor indicator of environmental risk. Mobility and bioavailability must be assessed to elucidate trace elements' behaviour in soils and prevent potential toxic hazards (Sauvé et al., 2000; Yin et al., 2002; Banat et al., 2005; Wu et al., 2006; Navarro et al., 2006; Margui et al., 2007). The mobility of inorganic pollutants (such as As, Zn, Pb and Cd) depends on physical, chemical, and biological processes, including microbial activities (Deneux-Mustin et al., 2003). The soil solution speciation of trace elements is critical for assessing their bioavailability and potential threat to the environment (Sauvé et al., 1997). The effect of microorganisms on the fate of contaminants in soils can be direct or indirect. Microbial activity changes the physical and chemical characteristics of the environment and

* Corresponding author. Tel: +33 3 83 68 42 94; fax: +33 3 83 68 42 84.

E-mail addresses: antoine.joubert@limos.uhp-nancy.fr (A.V.P. Joubert), f.garrido@brgm.fr (F. Garrido).

may, therefore, indirectly affect contaminant speciation and mobility. Microbial activity in soils is, in turn, strongly affected by physical and chemical soil characteristics (acidity, redox potential, nutrient availability, pore space, etc.). Biogeochemical processes in soils influence the fate of trace elements, i.e. their speciation, mobility and, therefore, their bioavailability and toxicity (Deneux-Mustin et al., 2003).

Changes in climatic conditions and land-use practices associated with soil and sediment pollution can have large-scale adverse impacts on water quantity and quality. The current knowledge in river basin management is not adequate to deal with these impacts. The functioning of the river–sediment–soil–groundwater system is linked to key biogeochemical processes that determine the filtering, buffering and transformation capacity of soils and sediments. Global changes such as increased temperatures and CO₂ fertilization are likely to affect soil biogeochemistry (Van Ittersum et al., 2003). Both are expected to stimulate soil microbial activity and thus influence soil pH and redox conditions (Karnosky, 2003). Indeed, an increase in soil microbial activity would increase soil solution CO₂ saturation, O₂ consumption and nitrogen compound transformation, modifying pH and redox conditions. Changes in the temporal and spatial distribution of rainfall accompanied by an increased risk of both heavy rainfall events and droughts (IPCC, 2001; Eckhardt and Ulbrich, 2003) would modify the hydric regimes and thus O₂ availability and related redox conditions.

The Ebro and Meuse River basins are characterized by different soil nature, land use, climate and pollution (organic/inorganic, diffuse/local). Along the Meuse River, several groundwater and sediment contamination problems are linked to past industrial activities. There is increasing evidence of the devastating ecological effects of high metal levels near point sources such as smelters. Long-range atmospheric transport of metals has led to the contamination of soil and water worldwide (Watmough et al., 2005). In the last century, large amounts of trace elements have accumulated in the embanked river flood plain areas of the Dutch part of the Meuse River system (Schroder et al., 2005) where many groundwater catchment areas are located. The Ebro River is a typical Mediterranean river characterized by seasonal low flow and extreme floods. Substantial agricultural and industrial activity has caused contamination anomalies such as historical Hg pollution (coming from plants manufacturing solvents and pesticides) and widespread accumulation of pesticides (Lacorte et al., 2006; Terrado et al., 2006).

The aim of this work was to develop an experimental approach to test the sensitivity to the effect of four global-change-sensitive parameters (temperature, gas phase composition, pH and microbial activity) on the mobility of four inorganic pollutants (As, Zn, Cd and Pb) in soil or subsoil samples. Applied to soil samples from three sites in the Meuse and Ebro Basins, statistical processing enabled us to discriminate the most relevant variations in dissolved concentrations measured after various incubation times and under various experimental conditions. Focusing on predominantly observed effects, the potential use of the proposed method for other

soil environments can be assessed, in view of deriving parameter values for transfer modelling. This study showed that total soil concentrations of inorganic pollutants are not indicative of the hazard for ecosystems or water resources quality.

2. Materials and methods

2.1. Site description and sample collection

2.1.1. The Dommel site

The Dommel River is a tributary of the Meuse that flows through an old zinc-producing industrial area. During the last hundred years, these activities have led to diffuse atmospheric deposition of zinc and cadmium on land and localized areas with residual industrial contamination (former waste deposits for instance). The experimental site is located in the “De Plateaux-Hageven” nature reserve on the Dutch side of the Belgian–Dutch border. This location was formerly used as a cinder bank by local industries (zinc foundries). The natural soils in this area are podzolized soils developed on alluvial sands. Birches and grass constitute the vegetation on the site. Three sampling points are located along a 20-m line (Fig. 1a), each corresponding to an area of several square meters. Zone 1 is located on the edge of the source of contamination (former zinc foundry cinder bank), while zones 2 and 3 are located along the assumed direction of groundwater flow. Soil pits (70 × 40 cm across and 70 cm deep) were dug at each sampling point and the nature and thickness of each horizon were recorded (not presented). Soil samples of the A horizon at each sampling point (D01, latitude 51°27′3.7″N and longitude 5°40′53.3″E; D02, latitude 51°27′6.2″N and longitude 5°40′52.6″E and D03, latitude 51°27′10.8″N and longitude 5°40′51.3″E) were taken with a sterile metal cylinder.

2.1.2. The Gallego site

The Gallego River, a tributary of the Ebro, flows into the Ebro's alluvial plain. The lower alluvial zone covers about 125 km². The Gallego is affected mainly by agricultural activities. A gravity irrigation system, taking its source near Ontinar, supplies river water to alfalfa, corn and wheat fields along the banks of the Gallego (Fig. 1b). The irrigation canal ends near Juslibol on the Ebro River, slightly upstream from Zaragoza. The natural soils surrounding the fluvial soils of the alluvial plain are gypsic xerosols and gleyic cambisols. Soil pits (70 × 40 cm across and 70 cm deep) were dug on irrigated corn and alfalfa fields, and the nature and thickness of each horizon were recorded (not presented). Thirteen soil samples were collected using a sterile metal cylinder, four of which (0–20 cm depth) were selected for this study as a function of their location along the gravity irrigation system (G01, latitude 41°45′3.5″N and longitude 0°49′23.4″W; G02, latitude 41°56′3.2″N and longitude 0°46′45.2″W; G03, latitude 41°59′26.5″N and longitude 0°46′40.5″W and G04, latitude 41°41′27.3″N and longitude 0°56′28.8″W).

2.1.3. The Flémalle site

The site of the former Flémalle coke plant is a brownfield with a surface area of 0.073 km², located on the left bank of the Meuse River, 10–15 m from the river, upstream from Liège. Various activities related to coking processes were carried out here between 1922 and 1984. Nowadays, all industrial substructures have been removed. Former activities greatly contaminated the soil, subsoil and groundwater with inorganic (such as trace elements) and organic pollutants. Birch trees and grass subsist in spite of the heavy contamination. Two types of soil samples were collected in nine trenches with a small sterile shovel and stored in sterile glass bottles: fill (1–3 m) and sandy to clayey alluvial silt (3–5 m). Sixteen soil samples were collected, four of which were selected by PCA (results not shown) as being the most representative of the pollution's spatial heterogeneity (Fig. 1c): F01 (fill) and F02 (silt) (latitude 50°36′22.2″N and longitude 5°29′16.3″E), F03 (fill) (latitude 50°36′20.4″N and longitude 5°29′16.5″E) and F04 (fill) (latitude 50°36′18.5″N and longitude 5°29′10.7″E).

Soil samples were preserved in ice chests during the sampling campaigns and at 4 °C in the dark until use.

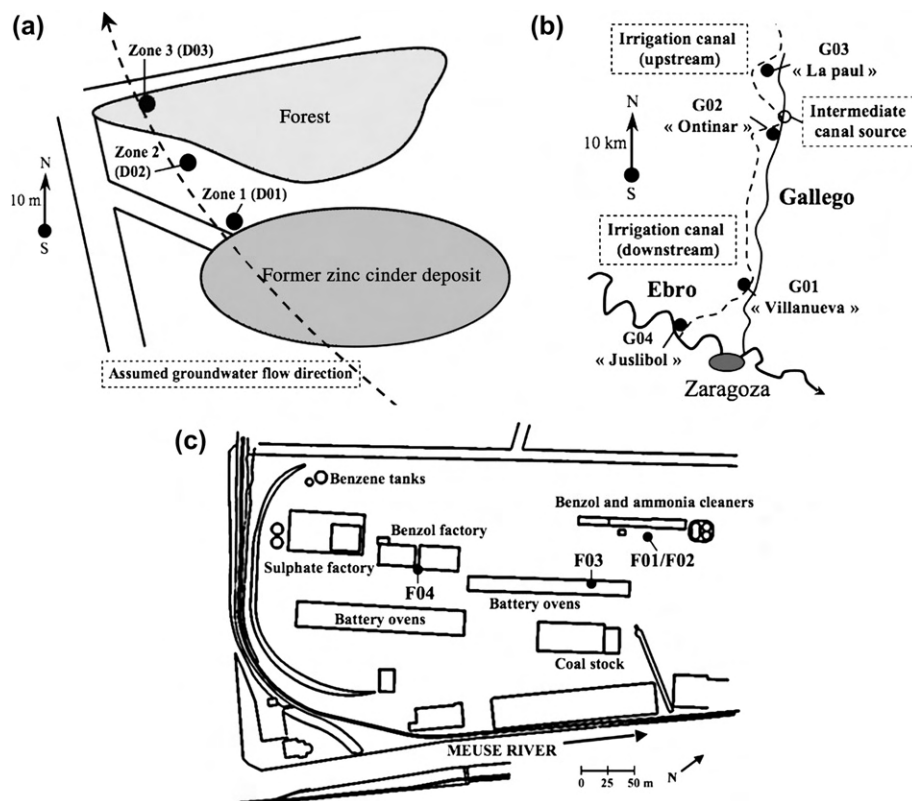


Fig. 1. Description of the three studied sites and location of soil sampling points: (a) Dommel site, (b) Gallego site, and (c) Flémalle site.

2.2. Soil sample characterization

Soils were air dried and sieved through a 2 mm stainless steel sieve to remove coarse debris and gravel. Sand (50–200 μm), silt (2–50 μm) and clay (<2 μm) fractions were determined using the French standard procedure NF X 31-107 (AFNOR, 1983). Soil pH was measured according to the French standard procedure NF X31-117 (AFNOR, 1994). Total content of major elements (Si, Al, total Fe) and trace elements (As, Zn, Pb and Cd) were determined after fusion with Na_2O_2 followed by an acid digestion with hydrochloric acid based on the French standard procedure NF X31-147 (AFNOR, 1996). However, soil trace element speciation was not measured. Cationic exchange capacity and exchangeable cations were determined according to the French standard procedure NF X31-130 (AFNOR, 1993) by using the cobalt-hexamine chloride method. Free Al and Fe were extracted by oxalic acid/ammonium oxalate using the Tamm method (Tamm, 1922; Duchaufour and Souchier, 1966). The resulting solutions were analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for which the quantification limits were 20, 5, 10 and 2 mg kg^{-1} for As, Zn, Pb and Cd, respectively. Uncertainties ranged from 5 to 20% as a function of the considered parameter and its concentration.

2.3. Experimental design

An experimental plan has been applied to measure the effects of four global-change-sensitive parameters on the mobility of As, Zn, Pb and Cd in soil samples. The experimental plan is a conceptual tool, independent of soil nature, inspired by a Hadamard matrix that consists of varying all parameters at the same time in order to do a statistical analysis with a minimum number of experiments (Ubal dini et al., 1997; Massacci et al., 1998; Goupy, 2005). To decrease the number of experiments, the pH parameter was associated with the interaction of the three others. However, no interpretation of parameter interaction is given in this paper and only the main effects are discussed. Eleven experiments were carried out on each sample. Three of these

correspond to the same central conditions in order to define uncertainties δ applicable to the other eight experiments, using the standard deviation σ according to:

$$\delta = t\sigma n^{-0.5}$$

where t is the Student's coefficient for two degrees of liberty and selected confidence (2.92 for 90% confidence) and n is the number of experiments in the Hadamard matrix (eight in our case). This experimental plan was designed to enable a statistical analysis of the results, quantifying the predominance of each parameter effect on the mobility of toxic elements with time and space for specific sites and release durations. Each of the four parameters had two extreme values (represented by +1 and -1, see Table 1) and one central value (represented by 0). Temperature is a global-change-sensitive parameter that seasonally fluctuates. To stay in a real functional range of the studied sites temperatures, the extreme conditions were 4 and 37 °C. The central value, 14 °C, corresponds to the mean temperature of vadose zones and shallow aquifers in temperate areas (Lalonde and Girardot, 1991). The gas phase composition was either pure air constantly in equilibrium with the atmosphere (oxidizing conditions), pure nitrogen gas (reducing conditions), or an initial air composition isolated from the atmosphere (central conditions). In the context of global change, it was considered that pH should stay within a range of soil pH \pm one pH unit, taking into account the bulk capacity of soil systems. Tests were performed on Dommel and Flémalle soil samples to determine the quantity of acid or base that needed to be added in order to increase or decrease the natural soil pH by one pH unit. For the D02 soil sample (Fig. 1), which has the lowest cationic exchange capacity (see Table 2), the addition of 0.25 mmol L^{-1} NaOH and 0.5 mmol L^{-1} HCl were sufficient to modify the natural soil pH by one pH unit. With no addition of HCl or NaOH, the initial pH of soil suspensions was 5.3. Without changing the other parameters, the addition of 0.5 mmol L^{-1} HCl produced a pH of 4.4 and the addition of 0.25 mmol L^{-1} NaOH produced a pH of 6.4. Therefore, these quantities were added to create the extreme conditions of the pH parameter. No acid or base was added for the central condition in order to represent the natural soil pH. For the microbial-activity parameter, the extreme values were either abiotic conditions (sterilized soil) or biologically

Table 1
The experimental plan

Experiment	Temperature (°C)	Gas phase composition	Microbial activity	pH
1	4	Air (equilibrium)	Abiotic	0.25 mmol L ⁻¹ NaOH
2	4	Air (equilibrium)	Biotic + acetate 0.5 g L ⁻¹	0.5 mmol L ⁻¹ HCl
3	4	Nitrogen	Abiotic	0.5 mmol L ⁻¹ HCl
4	4	Nitrogen	Biotic + acetate 0.5 g L ⁻¹	0.25 mmol L ⁻¹ NaOH
5	37	Air (equilibrium)	Abiotic	0.5 mmol L ⁻¹ HCl
6	37	Air (equilibrium)	Biotic + acetate 0.5 g L ⁻¹	0.25 mmol L ⁻¹ NaOH
7	37	Nitrogen	Abiotic	0.25 mmol L ⁻¹ NaOH
8	37	Nitrogen	Biotic + acetate 0.5 g L ⁻¹	0.5 mmol L ⁻¹ HCl
9	14	Air (non-equilibrium)	Biotic	No addition
10	14	Air (non-equilibrium)	Biotic	No addition
11	14	Air (non-equilibrium)	Biotic	No addition

For temperature: 4 °C (–1), 37 °C (+1) and 14 °C (0); for gas phase composition: equilibrated with atmosphere (–1), N₂ (+1) and non-equilibrated with atmosphere (0); for microbial activity: abiotic (–1), biotic + acetate (+1) and biotic (0); for pH: NaOH (–1), HCl (+1) and no addition (0). Experiments 9–11 are replicate experiments in central condition (0) to define uncertainties applicable to the other eight experiments and to avoid carrying out replicates for each of the eight non-central experiments.

stimulated conditions created by addition of an easily available carbon source, i.e. acetate, which is often produced during decomposition of organic matter. For the central condition, the soils naturally remain under biotic conditions without any microbial stimulation (no added acetate). The resulting experimental plan is presented in Table 1.

2.4. Batch experiments and aqueous solution analysis

Forty grams of soils were sieved (5 mm) in a sterile environment to preserve microbial communities. Incubation flasks with a liquid/solid ratio of 10 mL g⁻¹ of wet soil were constantly stirred for 63 days. For biotic experiments, sterile flasks were filled with sterilized water (20 min at 120 °C) and wet soil was added under sterile conditions. For abiotic experiments, flasks

were filled with water and wet soil, and sterilized by autoclaving three times at 24 h intervals (1 h at 105 °C). The nitrogen gas phase conditions were achieved by removing air from the flasks with a vacuum pump during three successive cycles, then filling the flasks with N₂ using a sterile needle. The internal flask pressure was equilibrated at +0.5 × 10³ Pa above atmospheric pressure. During incubation, pressure was monitored and nitrogen was added as needed to prevent a pressure decrease in the flasks. For the air equilibrated gas phase, carded cotton was used, whereas the air non-equilibrated gas phase (central condition) was obtained by hermetically sealing the incubation flasks and the pressure decrease was then regularly compensated by nitrogen addition, decreasing oxygen availability. For all experiments, soil suspensions were sampled regularly (in an anaerobic glove box for the nitrogen gas phase experiments). Redox potential and pH were measured, and soil suspensions were centrifuged and filtered (0.2 μm) before analysis. Filtered solutions

Table 2
Selected characteristics of soil samples from the Dommel (D01, D02 and D03), Flémalle (F01, F02, F03 and F04) and Gallego (G01, G02, G03 and G04) sites

Soil sample	Particle size fraction (%)			pH	Fe ^a (%)	Al ^a (%)	CEC mmol eq kg ⁻¹
	Clay	Silt	Sand				
D01	5.1	15.7	79.2	7.7	1.690	0.318	5.56
D02	1.6	2.1	96.3	5.9	0.107	0.104	2.31
D03	4.1	4.2	91.7	5.9	0.166	0.191	5.56
F01	11.6	40.8	47.6	7.5	2.050	0.380	10.10
F02	18.8	51.6	29.6	7.7	0.755	0.154	11.40
F03	3.0	8.5	88.5	8.7	1.410	0.850	5.37
F04	10.1	36.5	53.4	7.8	1.660	0.343	9.61
G01	43.3	52.9	3.8	8.5	0.068	0.097	15.90
G02	13.8	40.2	46.0	8.4	0.034	0.110	5.97
G03	18.5	52.2	29.3	8.3	0.041	0.116	7.58
G04	16.0	35.4	48.6	8.2	0.039	0.084	7.47
Soil sample	Si ^b (%)	Al ^b (%)	Fe ^b (%)	Pb (mg kg ⁻¹)	Cd (mg kg ⁻¹)	Zn (mg kg ⁻¹)	As (mg kg ⁻¹)
D01	64.3	7.4	5.7	5431	309	20400	405
D02	92.6	2.1	0.8	72	2.4	200	10
D03	89.4	1.9	0.6	117	10	894	13
F01	41.5	6.9	4.1	1308	38	4117	44
F02	62.5	8.7	3.7	114	4	405	<20
F03	51.4	6.4	5.6	286	3	900	<20
F04	54.8	7.3	4.3	378	26	1014	43
G01	40.0	11.9	4.0	11	2	93	<20
G02	44.5	6.0	2.5	10	2	63	<20
G03	44.3	6.9	2.6	<10	2	62	<20
G04	56.9	6.1	2.2	10	2	53	<20

^a Fe and Al extracted by oxalic acid/ammonium oxalate (Tamm, 1922; Duchaufour and Souchier, 1966).

^b Expressed in SiO₂, Al₂O₃ and Fe₂O₃.

were stabilized with 0.1% of concentrated suprapur HNO_3 (>69%, Fluka) to pH 2 and stored at 4 °C until analysis. As, Zn, Pb and Cd concentrations were measured by atomic absorption spectroscopy (Varian Spectra AA-300) or inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES).

3. Results and discussion

3.1. Soil properties

According to the Jamagne triangle (Jamagne, 1967), the soil samples cover a large range of particle grain size from sandy to silty clay (Table 2). All the soils sampled at the Dommel site are sandy soils (79.2–96.3% sand fraction), whereas soils from the Flémalle and Gallego sites are rather silty or clayey. pH values range from 5.86 to 8.70; free Fe and Al range from 0.034 to 2.05% and from 0.084 to 0.85%, respectively. The lowest cationic exchange capacity of 2.31 mmol eq kg^{-1} was measured for the sandiest sample (D02 from the Dommel site) and the highest (15.90 mmol eq kg^{-1}) for the most clayey sample (G01 from the Gallego site). The soil samples exhibit a wide range of total inorganic pollutant concentrations: <10–5431 mg kg^{-1} for Pb; 2–309 mg kg^{-1} for Cd; 53–

20 400 mg kg^{-1} for Zn, and 10–405 mg kg^{-1} for As. The most contaminated sample is D01, which confirms that the Dommel site has been impacted not only by Zn contamination (zinc foundry cinder bank) but also by Pb, Cd and As. The Gallego soil samples present a low pollution level, whereas the former Flémalle cokery site is highly contaminated by the four pollutants studied, especially the fill samples F01 and F04.

3.2. As and Zn solubilization as a function of incubation time: an example

Fig. 2 presents As (Fig. 2a) and Zn (Fig. 2b) solubilization for D02 as a function of incubation time for the eight non-central experiments (experiments 1–8 in Table 1). Uncertainties δ were determined according to the standard deviation obtained from the central experiments. Solubilization of As and Zn occurred after autoclaving, but only 3% of As and 5% of Zn contained in the D02 soil sample were solubilized. Moreover, the highest Zn concentration was observed for conditions 3 and 5 for which the initial pH was the lowest (4.7 and 4.5, respectively). The effect of pH is therefore stronger than that of autoclaving, which can be disregarded after 7 days.

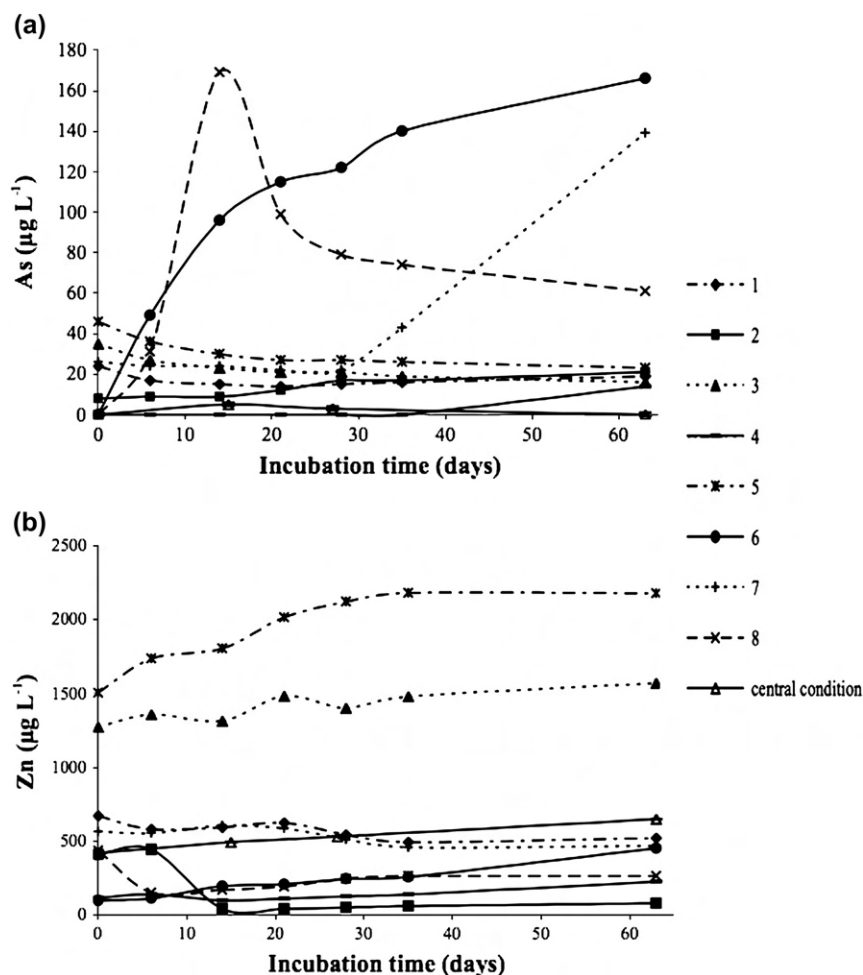


Fig. 2. As solubilization of D02 as a function of incubation time for the eight experiments of the experimental plan. “Central condition” represents the mean value obtained from the three experiments in central condition (9, 10 and 11, see Table 1). Vertical bars represent the uncertainties calculated from the standard deviation obtained from these three experiments.

Globally, only three experiments induced As solubilization higher than $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (experiments 6–8) and two experiments induced Zn solubilization higher than $600 \mu\text{g L}^{-1}$ (experiments 3 and 5). Consequently, only these experiments are further described and discussed.

Concerning As solubilization of D02 (Fig. 2a), for experiments 6 (37 °C, air gas phase, biotic condition + acetate and NaOH addition) and 8 (37 °C, nitrogen gas phase, biotic condition + acetate and HCl addition) rather rapid solubilization up to $170 \mu\text{g L}^{-1}$ occurred in about 5–15 days for experiment 8, and 0–60 days for experiment 6. For experiment 8, As solubilization reached a maximum of $170 \mu\text{g L}^{-1}$ in 15 days and rapidly decreased to $80 \mu\text{g L}^{-1}$ after 25 days. For experiment 6, a continuous release of As to solution during the whole incubation period was observed. Microbial activity stimulated by acetate addition coupled with temperature increase thus appears to enhance As solubilization. Microbially-driven solubilization of As can be direct (reduction of adsorbed As(V)) or indirect (reductive dissolution of the arsenic-bearing phase) (Molénat et al., 2000). These processes should occur under reducing conditions and As(V) reduction has been observed in the aerobic–anaerobic transition zone in soils and lakes (Dietz et al., 2004). A decrease in redox potential was observed for experiments 7 and 8 (60 and 110 mV decrease, respectively) and to a lesser degree for experiment 6 (40 mV decrease). Under nitrogen atmosphere for experiment 8, reducing conditions due to the absence of oxygen could lead to microbially-driven reductive solubilization of As. However, for experiment 6 under aerobic conditions, the probable existence of reduced micro-environments or microaerophilic bacteria might explain As solubilization. For experiment 7 (37 °C, nitrogen gas phase, abiotic conditions and NaOH addition), solubilization took place after about 30 days, up to $140 \mu\text{g L}^{-1}$ after 60 days of incubation. In this case, abiotic reactions under more reducing conditions led to As desorption (Guo et al., 1997; Smedley and Kinniburgh, 2002). These reactions might be enhanced by an increase in temperature and pH. Nevertheless, enhanced microbial activity and temperature seemed to systematically enhance As solubilization.

Concerning Zn solubilization (Fig. 2b), all experiments had reached equilibrium after 28 days. Zn aqueous concentrations exceeded $600 \mu\text{g L}^{-1}$ for only two non-central experimental conditions: experiments 3 (4 °C, nitrogen gas phase, abiotic conditions, and HCl addition) and 5 (37 °C, air gas phase, abiotic conditions and HCl addition), which released 1500 and $2200 \mu\text{g L}^{-1}$ at 63 days, respectively. pH is probably one of the most important factor affecting Zn adsorption and solubility in soils (Alloway, 1990). Furthermore, microbial activity seems to compensate the effect of pH modification. Thus, acid addition under abiotic conditions is the most influential experimental condition inducing Zn solubilization in the D02 soil sample.

3.3. Statistical analysis of raw data

The distribution of aqueous concentrations of inorganic pollutants obtained for the eight non-central experiments

(experiments 1–8 in Table 1) on the 11 soil samples for six incubation times (0, 7, 14, 21, 28 and 63 days) followed log-normal rather than normal distributions. The distribution of the logarithms of As concentrations measured during incubation, for example, is compared to a normal distribution in Fig. 3. The mean value was estimated from the logarithm of the median concentration ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ of As) and the variance from the set of measurements greater than the median. The figure clearly illustrates the correct representation of the statistical distribution of the results with the log-normal model. This result, also valid for Cd, Pb and Zn (data not shown), justifies the use of logarithmic transformation for the next steps of result analysis and discussions.

Principal component analysis (PCA) was done on the databases including the logarithmic transforms of inorganic pollutant concentrations measured at four incubation times (0, 14, 28 and 63 days) as the variables, and the different soil samples subjected to the eight experimental conditions as the objects. Fig. 4 illustrates the results of PCA done on the variance–covariance matrix, in the first two components (85% of the variance is represented) for both variables (Fig. 4a) and objects (Fig. 4b). The first component is predominantly related to dissolved Zn concentrations and the second to dissolved As concentration variations. After 14 and 28 days, Pb and Cd exhibit an intermediate behaviour between As and Zn and are located closer to the centre of the correlation circle than As and Zn. A transitional behaviour is observed for Cd and Pb after this intermediate position after 14 and 28 days; after 63 days their behaviour is similar to that of Zn. This indicates that (i) Pb and Cd are less influenced by experimental conditions, and (ii) As and Zn are illustrative elements of the contrasted influence of soil characteristics and environmental parameters on inorganic pollutant mobilization. For the soils and experimental conditions, the first component discriminates mainly soil samples associated with Zn mobilization. The second component complementarily discriminates soil samples and experimental conditions associated with As mobilization. The Gallego objects are clustered in a vertical cloud where G02 objects show the strongest dispersion (Fig. 4b). Samples F02 and F03 are also grouped and exhibit little dispersion. For

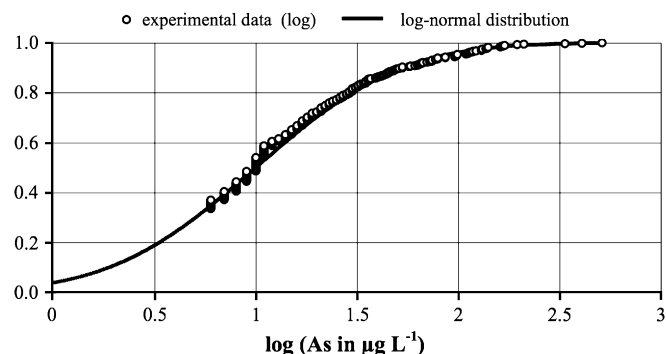


Fig. 3. Distribution of logarithmic As concentrations compared to a normal distribution. The mean value is estimated from the logarithm of the median concentration ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) and the variance from the set of measurements greater than the median.

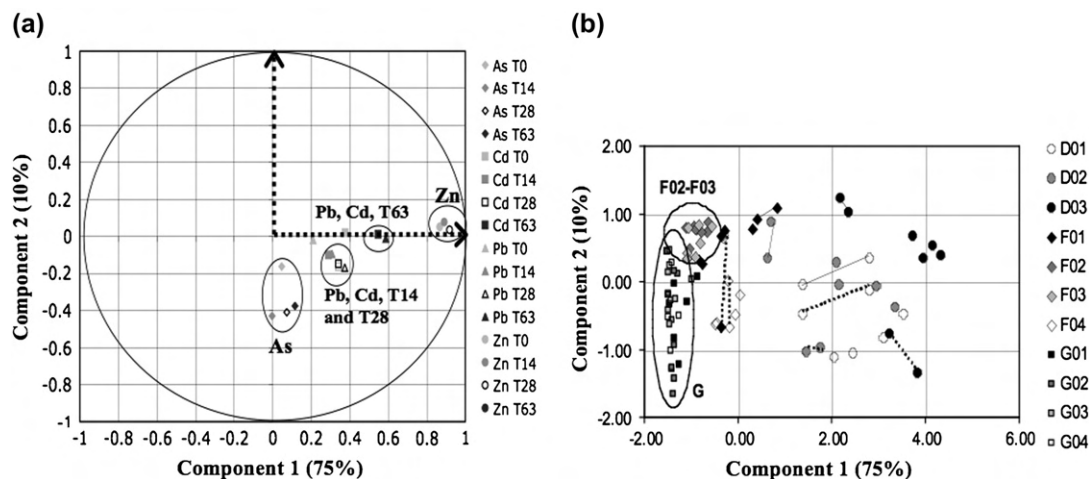


Fig. 4. Principal component analysis performed on the databases, including the logarithmic transforms of (a) inorganic pollutant concentrations (As, Zn, Pb and Cd) at different incubation times (0, 14, 28 and 63 days) as the variables, and (b) soil samples (D01, D02, D03, F01, F02, F03, F04, G01, G02, G03 and G04) and the eight experimental conditions as the objects.

the other objects (F01, F04, D01, D02 and D03), the dispersion of the various experimental conditions is more significant. Conditions 2 and 4 (acetate addition at 4 °C) have been linked with lines in Fig. 4b and are located in the positive part of component 2. Modalities 6 and 8 (acetate addition at 37 °C) have also been linked with dotted lines in Fig. 4b and are closer to the negative domain of component 2. The other modalities, for each soil sample, are grouped in specific zones of the first two components.

On this basis, it was possible to select Zn and As as illustrative elements of the influence of soil characteristics and environmental parameters on inorganic pollutant mobilization. The incubation time expressed a secondary effect with a maximum discrimination weight for 28-day measurements (farthest points from the correlation circle centre). Consequently, only these variables will be discussed below. It was also possible to select the more discriminated soil samples, i.e. D01, D03, F01 and G02, linked to the specific observed Zn and As aqueous mobility.

3.4. Main parameter effects on As and Zn release

Fig. 5 shows the relative effect (as a function of the mean logarithmic concentration of the eight experiments) of temperature, gas phase composition, microbial activity and pH on statistically selected pollutant solubilization (As and Zn) for an incubation time of over 28 days. The effect indicator was calculated from a combination of the Hadamard matrix and the logarithm of the dissolved concentrations. Positive values indicate that between the -1 and $+1$ positions of the parameter (see Table 1), a positive effect is observed on inorganic pollutant release, while the opposite is true for negative values.

Fig. 5a shows the relative effect of the four parameters on As solubilization after 28 days. In the range of values used in the experimental plan, temperature has a positive effect on As solubilization for the four soil samples. Limiting oxygen availability has a positive effect on As solubilization in all

samples except D01. However, the negative effect relative to the gas phase composition effect on D01 was quite close to uncertainty. Microbial activity stimulation by acetate increased As solubilization in samples F01 and D03, while it decreased As solubilization in samples D01 and G02. For pH, acidification increased As mobility in samples F01 and D03, whereas it decreased it in samples D01 and G02. Samples F01 and D03 behaved in a similar manner although the relative effect of the parameters differed. Temperature and gas phase composition were generally the most effective parameters on As solubilization. No microbial activity occurred for sample D01 probably because of the high contamination level of this soil sample (see Table 2). The negative effect of microbial activity stimulation is therefore probably related to the addition of an organic complexing agent (acetate) that can precipitate As and to the physico-chemical effect of autoclaving. The mobility of As is governed mainly by adsorption on the surface of minerals, especially iron and aluminium oxide (Jia and Demopoulos, 2005). Reducing conditions, caused by low oxygen availability, could lead to microbially-driven reductive dissolution of arsenic-bearing iron oxyhydroxides and release the sorbed arsenic (Wang and Mulligan, 2006). Furthermore, microorganisms play an important role in oxidizing organic matter and maintaining reducing conditions (Hossain, 2006). Finally, the pH decrease influencing As release for samples F01 and D03 might be attributed to arsenic-bearing phase dissolution, whereas the pH increase influence on samples D01 and G02 might be explained by desorption process due to a competition between As anionic compounds (mainly AsO_4^{3-} and AsO_3^{3-} ; Alloway, 1990) and hydroxyl ions.

Fig. 5b shows the relative effect of the four parameters on Zn solubilization after 28 days. All parameter effects were below uncertainties for G02. Temperature has a slight positive effect on Zn solubilization for the Dommel soil samples D01 and D03, with a lower effect for the D01 and a higher effect for D03. For these two samples, limiting oxygen availability has a positive effect on Zn solubilization. In the case of F01,

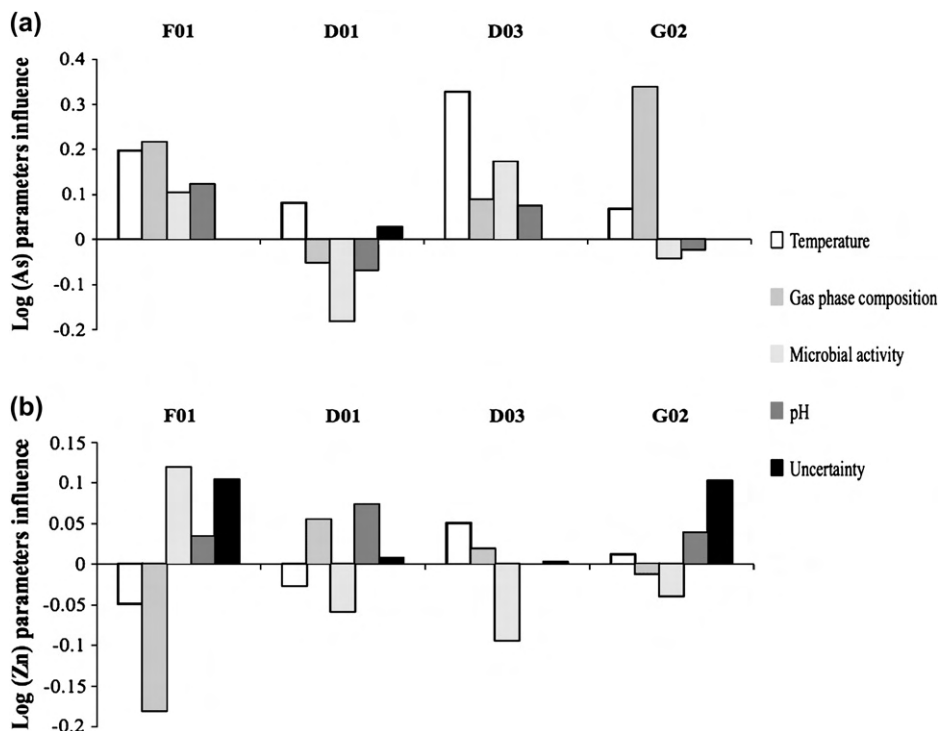


Fig. 5. Relative influence of temperature, gas phase, microbial activity and pH on As (a) and Zn (b) solubilization after 28 days of incubation for F01, D01, D03 and G02. Influence values were the product of the Hadamard matrix by logarithmic dissolved concentration of each experiment, divided by the mean of logarithmic dissolved concentrations. Uncertainties are derived from experiments in central condition.

this effect is negative. In the same way, Zn solubilization for samples D01 and D03 decreased with microbial activity stimulation conversely to F01, for which it increased. Only soil sample D01 was influenced by pH modification. In general, microbial activity and gas phase composition were the most relevant parameters influencing Zn solubilization, but without any general trend and with less effect than soil characteristics. For Dommel soil samples, this might indicate a physico-chemical release of Zn under anaerobic conditions, which might be enhanced by a temperature increase in sample D03. For F01, the opposite effect might be interpreted as an aerobic microbial effect. As opposed to sample D03, sample D01 is heavily contaminated by zinc (former zinc cinder bank, 20400 mg kg^{-1} Zn, see Table 2). For the latter, the pH decrease might dissolve Zn solid form but also cause Zn to desorb. Although these two samples come from the same site, their geochemical nature is different due to the cinder deposit at D01, and processes involving Zn and As release seemed totally distinct with regards to the relevant parameter effects. Compared to As, Zn mobilization is predominantly dependent on soil characteristics and less on microbial activity.

3.5. Inorganic pollutant release and total concentration in soil

In the absence of better alternatives, the total soil content of a toxic element remains the analytical means proposed by environmental protection agencies to assess environmental contamination (Sauvé et al., 2000; Sahuquillo et al., 2003).

Nevertheless, the evaluation of potential risk and trace elements toxicity in soils requires an assessment of their mobility and bioavailability (Sauvé et al., 2000). Studies such as this one could lead to the establishment of soil criteria for protection of soil biota and groundwater. Fig. 6 presents logarithms of total soil concentrations of inorganic pollutants [soil] and the mean logarithmic concentrations of these pollutants released to solution [water] obtained from the eight non-central experiments (experiments 1–8 in Table 1) for two soil

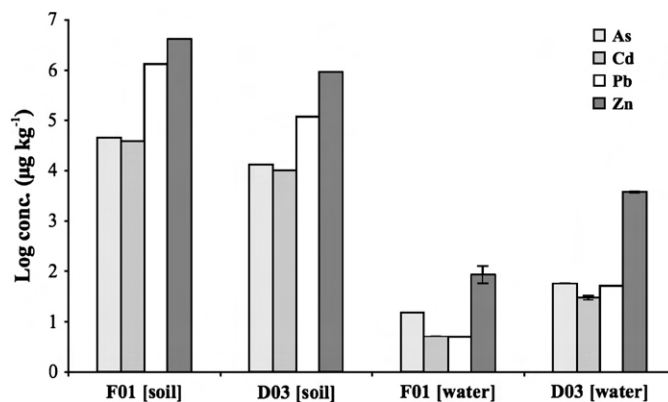


Fig. 6. Comparison of logarithms of total soil concentrations of inorganic pollutants [soil] and the mean logarithmic concentrations of these pollutants released in solution obtained from the eight non-central experiments [water] for two soil samples (F01 and D03). Dissolved concentrations are expressed in $\mu\text{g kg}^{-1}$ before logarithmic transformation. Vertical bars represent uncertainties of the dissolved concentrations derived from experiments under central conditions.

samples: one from the Flémalle site (F01) and one from the Dommel site (D03). Although the total concentration of each pollutant in F01 was higher than in D03, pollutants released in solution were much lower (For F01, 4.6–6.6 $\log \mu\text{g kg}^{-1}$ in soil versus 0.7–1.9 $\log \mu\text{g kg}^{-1}$ in water; for D03, 4–5.9 $\log \mu\text{g kg}^{-1}$ in soil versus 1.5–3.6 $\log \mu\text{g kg}^{-1}$ in water). Therefore, total concentrations of inorganic pollutants in soils are irrelevant if we wish to estimate either their mobility or their potential toxicity to surrounding ecosystems.

4. Conclusions

The effect of global-change-sensitive parameters on the mobility of As, Zn, Pb and Cd was studied in selected soil samples in the Meuse and Ebro Basins. An experimental plan based on a Hadamard matrix enabled us to evaluate the effect of four parameters on pollutant mobilization in soils and subsoils with very contrasted natures and different levels of contamination. The Hadamard matrix can be used to estimate regression coefficients assigned to the effect of each parameter and to their interactions, thus enabling the quantification of variations in dissolved concentrations in view of modelling inorganic pollutant solubilization within the experimental variation domain of the tested environmental parameters. For As, the low influence of soil characteristics enables us to propose this method for extrapolating results to other soil types. The distribution coefficient (K_d) can be estimated from the aqueous concentration as a function of environmental parameter values and known soil concentration. For Zn, the predominant influence of soil characteristics leads us to propose another, more common method – measuring a mean K_d value for each soil type and considering it as a constant value. On the basis of PCA, Zn and As have been selected as elements exhibiting contrasted mobilization behaviours. The interpretation of matrix results shows that the absence of oxygen in the gas phase, inducing reducing conditions, is the main parameter influencing inorganic pollutant solubilization. Furthermore, a temperature increase and abiotic conditions induced As and Zn mobilization, respectively.

This experimental approach seems to enable correct assessment of the main effects of environmental parameters on inorganic pollutant mobility. Although no relevant trend was observed between such different soil natures in the two river basins, within the context of global change, the consequences of increasingly reducing conditions in soil systems and increasing temperatures might enhance biological and physico-chemical metal and metalloid mobilization processes. This study furnishes more evidence that total soil concentrations of inorganic pollutants are not indicative of the hazard for ecosystems or water resource quality.

Acknowledgements

This work was supported by the European Union FP6 Integrated Project AquaTerra (Project no. GOCE 505428) under the thematic priority “Sustainable Development, Global Change and Ecosystems”. The authors thank Dominique

Breeze for her technical assistance and Thomas Filhine-Tre-sarrieu for his help with field sampling.

References

- AFNOR NF X31–107, 1983. Soil Quality – Granulometric Analysis by Sedimentation – Pipette Method. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1 (French).
- AFNOR NF X31–130, 1993. Soil Quality – Chemical Methods – Determination of Cationic Exchange Capacity (CEC) and Extractable Cations. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1 (French).
- AFNOR NF X31–117, 1994. Soil Quality – Determination of pH. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1 (French).
- AFNOR NF X31–147, 1996. Soil Quality – Soils, Sediments – Total Solubilizing by Acid Attack. AFNOR, Paris, France, ISBN 2-12-213141-1 (French).
- Alloway, B.J., 1990. Heavy Metals in Soils. John Wiley & Sons, New York.
- Alloway, B.J., 1994. Understanding Our Environment: An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution. In: Harrison, R.M. (Ed.), second ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 144–145.
- Banat, K.M., Howari, F.M., Al-Hamad, A.A., 2005. Heavy metals in urban soils of central Jordan: should we worry about their environmental risks? Environmental Research 97 (3), 258–273.
- Deneux-Mustin, S., Roussel-Debet, S., Mustin, C., Henner, P., Munier-Lamy, C., Colle, C., Berthelin, J., Granier-Laplace, J., Leyval, C., 2003. Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces: influence des micro-organismes du sol. TEC & DOC, Londres, Paris, New York.
- Dictor, M.C., Baranger, P., Chéry, L., Michel, K., Barlier, J., Clozel, B., Touzé, S., Le Gall, A.C., Brosselin, P., 2004. Synthèse des travaux de R&D en France (1999–2003) sur la thématique arsenic. BRGM/RP-53252-FR.
- Duchauffour, P., Souchier, B., 1966. Note sur une méthode d'extraction combinée de l'aluminium et du fer libre dans les sols. Science du sol, Bull. A.F.E.S. 3, 161–175.
- Eckhardt, K., Ulbrich, U., 2003. Potential impacts of climate change on groundwater recharge and streamflow in a central European low mountain range. Journal of Hydrology 284, 244–252.
- Goupy, J., 2005. Pratiquer les plans d'expériences. Dunod, Paris.
- Guo, T., DeLaune, R.D., Patrick, W.H., 1997. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenic, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. Environment International 23, 305–316.
- Hossain, M.F., 2006. Arsenic contamination in Bangladesh – an overview. Agriculture, Ecosystems and Environment 113, 1–16.
- IPCC, 2001. In: Houghton, J.T., Ding, Y., Griggs, D.J., Noguer, M., van der Linden, P.J., Dai, X., Maskell, K., Johnson, C.A. (Eds.), Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Jamagne, M., 1967. Bases et techniques d'une cartographie des sols. Annales agronomiques 18 (Numéro hors série).
- Jia, Y., Demopoulos, P., 2005. Adsorption onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulfate vs nitrate), added gypsum, and pH alteration. Environmental Science and Technology 39, 9523–9527.
- Karnosky, D.F., 2003. Impacts of elevated atmospheric CO₂ on forest trees and forest ecosystems: knowledge gaps. Environment International 29, 161–169.
- Lacorte, S., Raldúa, D., Martinez, E., Navarro, A., Diez, S., Bayona, J., Barcelo, D., 2006. Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediments and fish from the Ebro river basin (NE Spain). Environmental Pollution 140, 471–482.
- Lalonde, B., Girardot, P.-L., 1991. L'eau et les collectivités locales. In: du Moniteur (Ed.). IAURIF, Paris, France.
- Margui, E., Queralt, I., Carvalho, M.L., Hidalgo, M., 2007. Assessment of metal availability to vegetation (*Betula pendula*) in Pb–Zn ore concentrate residues with different features. Environmental Pollution 145 (1), 179–184.
- Massacci, P., Recinella, M., Piga, L., 1998. Factorial experiments for selective leaching of zinc sulphide in ferric sulphate media. International Journal of Mineral Processing 53, 213–224.

- Molénat, N., Holeman, M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement: origines, distribution, biotransformations. *L'actualité chimique* 6, 12–23.
- Navarro, M.C., Perez-Sirvent, C., Martinez-Sanchez, M.J., Vidal, J., Marimon, J., 2006. Lead, cadmium and arsenic bioavailability in the abandoned mine site of Cabezo Rajao (Murcia, SE Spain). *Chemosphere* 63, 484–489.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G., 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Analytical Chemistry* 22 (3), 152–159.
- Sauvé, S., Hendershot, W., Allen, H.E., 2000. Solid–solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science and Technology* 34, 1125–1131.
- Sauvé, S., McBride, M., Hendershot, W., 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution* 98, 149–155.
- Schroder, J., Hiemtra, T., Vink, P.M., Van der zee, E.A.T.M., 2005. Modeling of the solid–solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the rivers Rhine and Meuse. *Environmental Science and Technology* 39, 7176–7184.
- Smedley, P.L., Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517–568.
- Tamm, O., 1922. Eine method zur bestimmung der anorganischen komponenten des golkomplex in boden. *Medd. Statens Skogforsoksanst* 19, 385–404.
- Terrado, M., Barcelo, D., Tauler, R., 2006. Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70, 691–704.
- Ubalini, S., Veglio, F., Toro, L., Abbruzzese, C., 1997. Biooxidation of arsenopyrite to improve gold cyanidation: study of some parameters and comparison with grinding. *International Journal of Mineral Processing* 52, 65–80.
- Van Ittersum, M.K., Howden, S.M., Asseng, S., 2003. Sensitivity of productivity and deep drainage of wheat cropping systems in a Mediterranean environment to changes in CO₂, temperature and precipitation. *Agriculture, Ecosystems and Environment* 97, 255–273.
- Wang, S., Mulligan, N., 2006. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Science of the Total Environment* 366, 701–721.
- Watmough, A., Dillon, J., Epova, N., 2005. Metal partitioning and uptake in central Ontario forests. *Environmental Pollution* 134, 493–502.
- Wu, S.C., Luo, Y.M., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2006. Influence of bacteria on Pb and Zn speciation, mobility and bioavailability in soil: a laboratory study. *Environmental Pollution* 144, 765–773.
- Yin, Y., Impellitteri, A., You, S.-J., Allen, E., 2002. The importance of organic matter distribution and extract soil:solution ratio on the desorption of heavy metals from soils. *Science of the Total Environment* 287, 107–119.



La pollution des sols par les Eléments Traces Métalliques (ETM) est un problème majeur car, contrairement aux autres milieux (atmosphère et eau), le sol possède une plus faible capacité à s'épurer. Peu d'études ont été réalisées sur l'influence de facteurs environnementaux sur la mobilité des ETM dans les sols. Les différents modèles empiriques exprimant la solubilité et le coefficient de distribution K_d de ces polluants inorganiques dans les sols ne tiennent pas compte de l'influence de ces facteurs. Le travail de thèse a consisté à étudier l'effet de facteurs environnementaux, dits « sensibles au changement global », tels que la température, la composition de la phase gazeuse, et la modification de pH ainsi que l'effet de l'activité microbienne sur la mobilité de Cd, Pb, Zn, As et Hg dans les sols, à l'aide d'un plan factoriel fractionnaire 2^{4+1} . Onze échantillons de sol représentatifs de 3 sites d'études industriels et agricoles des bassins de la Meuse et de l'Ebre ont été étudiés dans le cadre du projet européen AQUATERRA. Les résultats montrent que le comportement de As n'est pas significativement corrélé à la nature intrinsèque des échantillons de sol mais à la variation des facteurs environnementaux tels que l'augmentation de la température et une condition anoxique. Ces facteurs stimulent les activités microbiennes impliquées dans les processus de solubilisation de As tels que réduction dissolutive microbienne des oxyhydroxydes de Fe et la réduction de As(V). La forte implication de l'activité microbienne permet de modéliser la mobilité de As en fonction des facteurs environnementaux, pour l'ensemble des 11 échantillons de sol, alors que cela n'est pas possible en fonction des caractéristiques des échantillons de sols. A l'inverse, le comportement de Cd, Pb et particulièrement Zn, est très significativement corrélé à la nature des échantillons de sol et notamment le pH du sol et sa variation induite par la procédure d'autoclavage ou l'addition d'une faible quantité d'acide. Bien que moins bien étudié dans le cadre de cette thèse, Hg a été influencé de manière significative par la variation des facteurs environnementaux tels que l'augmentation de la température, une condition anoxique et une hausse de pH. Enfin, la phytodisponibilité de Cd, Pb, Zn et As a été estimée, à l'aide d'un système à compartiment, et modélisée de manière empirique, ce qui permet une meilleure compréhension des phénomènes de transfert sol- plante.

Mots clés : processus biogéochimique, Eléments Traces Métalliques, sols contaminés, transfert, mobilité, coefficient de distribution, K_d , phytodisponibilité, plan factoriel fractionnaire, modélisation empirique.



Pollution induced by trace elements in soils is a major environmental problem because, compared to atmospheric and water pollution, the soil environment is much less resilient. Few studies have been conducted on the effect of environmental factors on trace elements mobility. The different empirical models expressing trace elements solubility and distribution coefficient in soils don't take into account the effect of these factors. The thesis study the effect of global-change-sensitive factors such as temperature, gas phase composition and pH modification as well as the effect of microbial activity on Cd, Pb, Zn, As and Hg mobility in soils, using a 2^{4+1} fractional factorial design. Eleven soil samples representative of the 3 industrial and agricultural studied sites of the Meuse and Ebro basins have been studied in the framework of the European AQUATERRA project. Results show that As behaviour is not significantly linked to intrinsic nature of soil samples but to the environmental factors variation such as temperature increase et anaerobic condition. These factors stimulate microbial activities involved in As solubilisation processes such as microbial dissolutive reduction of Fe oxyhydroxydes and As(V) reduction. The strong influence of microbial activity allow to model As mobility as a function of environmental factors for the whole 11 soil samples whereas modelling as a function of soil samples characteristics is impossible. On the contrary, Cd, Pb and above all Zn behaviour, are correlated very significantly to the nature of soil samples like soil pH and its variation due to autoclaving procedure or acid addition. Although less studied, Hg has been influenced significantly by environmental factors variation such as temperature increase, anaerobic conditions and pH increase. Finally, Cd, Pb, Zn and As phytoavailability have been assessed thanks to a compartment system and modelled empirically which aims to better estimate of soil-plant transfer processes.

Keywords: biogeochemical processes, Trace Elements, contaminated soil, transfert, mobilité, distribution coefficient, K_d , phytoavailability, fractional factorial design, empirical model.