

Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux-

Christelle Fernandez-Cornudet

▶ **To cite this version:**

Christelle Fernandez-Cornudet. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux-. Sciences of the Universe [physics]. INAPG (AgroParisTech), 2006. English. NNT : 2006INAP0012 . pastel-00002321

HAL Id: pastel-00002321
https://pastel.hal.science/pastel-00002321

Submitted on 3 Apr 2007

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.

THESE

Présentée
Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'INA-PG

Spécialité : Environnement et agronomie

Par

Christelle FERNANDEZ-CORNUDET

Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. -Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux-

Soutenue publiquement le 5 juillet 2006

A l'Institut National d'Agronomie Paris-Grignon

Devant le jury composé de :

Denis BAIZE	INRA Orléans	Rapporteur
Jan MULDER	Université de Norvège	Rapporteur
Louis-Marie BRESSON	INA-PG, Paris	Examinateur
Lucile JOCTEUR-MONROZIER	CNRS Lyon	Examinateur
Fabrice MONNA	MDC Université Bourgogne	Examinateur
Philippe CAMBIER	INRA Versailles	Directeur de thèse
Folkert van OORT	INRA Versailles	Encadrant

Remerciements

Cette thèse ne saurait se résumer qu'à cet écrit où ne figure que les traces des trois années au sein de l'unité de Science du Sol de Versailles. Cette thèse, est bien plus que ce document, elle correspond certes à un travail personnel quotidien, mais elle a été avant tout un terrain propice à l'échange et aux rencontres. C'est pourquoi au moment où s'achève ce travail financé par l'école doctorale ABIES et le Programme Toxnuc-E, je souhaite remercier l'ensemble des personnes qui ont contribué à rendre ce travail possible. L'étendue même de cette liste, montre à quel point j'ai reçu appuis, soutiens et conseils….

Je remercie Claire Chenu , ainsi que Daniel Tessier qui lui a succédé, pour m'avoir accueillie au sein de l'unité de Science du Sol de Versailles.

Je tiens à remercier Philippe Cambier directeur de thèse pour sa présence tout au long de ce travail par ses conseils, et relectures.

Je suis très obligée à Messieurs Jan Mulder et Denis Baize de l'attention qu'il ont voulu accorder à ce travail en tant que rapporteurs et souhaite également remercier Madame Lucile Jocteur-Morozier ainsi que Messieurs Louis-Marie Bresson et Fabrice Monna pour avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail n'aurai jamais vu le jour sans Folkert van Oort. Dès le début, puis pendant ces années de travail, il m'a guidée dans toutes les étapes de cette thèse du travail de terrain à celui de labo en passant par la phase de rédaction de manière efficace tout en me laissant une grande liberté. Il a toujours été disponible. Je souhaite lui témoigner toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée et pour sa grande patience à mon égard (en particulier pour l'anglais). Si j'ai souvent eu l'impression de ne pas être digne de tant de sollicitude, j'espère qu'il est satisfait du résultat……

Ma reconnaissance s'adresse également aux membres du comité de pilotage : Lucile Jocteur-Monrosier, Yvan Capowiez Alain Bermond, Louis-Marie Bresson, et Michel Loubet qui ont suivi ce travail et l'ont orienté par leurs nombreux conseils. Un grand merci tout particulièrement à Yvan « Monsieur vers de terre » pour sa disponibilité et ses ressources bibliographiques toujours appropriées.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont nécessité la collaboration d'autres laboratoires :

Je tiens ainsi à remercier Michel Loubet (Observatoire Midi-Pyrénnées Toulouse) pour les mesures isotopiques, pour son accueil, ses conseils et l'intérêt apporté à mon travail.

Par ailleurs, j'ai bénéficié sur le plan isotopique de l'aide de Fabrice Monna (Université de Bourgogne). Son appui et ses conseils ont été déterminants pour enrichir le contenu de ce travail de la phase d'analyse à celle de rédaction. Que ton enthousiasme et ton dynamisme soient soulignés dans ces remerciements Momo le Cathare !

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à Hocine Bourennane de l'INRA d'Orléans qui a effectué un travail considérable de cartographie et qui m'a guidée dans le domaine obscure de la géostat. Sa contribution m'a été précieuse.

Nombreuses sont les personnes qui à l'unité m'ont également apporté leur concours et dont la disponibilité, la compétence et l'efficacité ont permis le bon déroulement de ce travail. C'est l'ensemble du personnel scientifique et administratif que je souhaite remercier et plus particulièrement :

Isabelle pour m'avoir apporté ses compétences depuis le DEA sur le plan chimique, ses conseils et questions pas toujours évidentes à entendre mais toujours pertinentes.

Anne pour ses conseils analytiques

Merci à Sébastien pour son aide lors de nos virées à Mortagne et son coup de pelle, stimulé par l'appel du chocolat (quoiqu'en disent certain nos fosses faisaient plus de 30 cm…), à Pierrot pour la conception et la réalisation d'ustensiles, à Jean-Pierre Pétraud pour son initiation au tamisage (qui sait peut être qu'un jour tu trouveras de l'or !!), à Miguel bien que je n'ai pu te fournir que des quartz, à Eliane, Jean-Paul, Nelly, Nicole et Jean-Pierre Leydecker sans oublier Annick et Christiane.

Un grand merci enfin à tous les étudiants et permanents (les PM-C-AM de la pallace) qui ont permis que ces trois années se déroulent dans la bonne humeur et ont contribué par nos discussions et rires à la réussite de ce travail et au tissage de liens d'amitié. Alors, merci à Annie, Laetitia, Christelle D, Edson, Julien (le Passe Partout de l'unité), Diego, Danilo, Jamel, Mohamed, Marilyne, Seb, JPP,et Miguel. Enfin un merci tout particulier à Jérôme le « Coauteur » qui a apporté à ce travail la pincée de chimie (juste le nécessaire, sans en abuser), du dynamisme et de la fraîcheur dans ce vaste sujet.

Enfin, je remercie affectueusement ma famille, mes parents sans oublier Stef.

Un dernier petit mot pour Olivier et Nathalène…Vous m'avez permis de vivre hors de mes tamis et mes fioles. Merci d'être là.

Résumé

Dans les études sur le devenir et les impacts de pollutions métalliques dans les sols l'influence de leur usage est encore mal connue. Cette influence a été examinée ici à travers une étude détaillée de comportements de trois métaux polluants, présentant des mobilités différentes : Zn, Cd, et Pb. Cette étude a été menée à la fois dans des horizons de surface d'une petite région affectée par des retombées de poussières métallifères émises par l'industrie métallurgique, ainsi que dans un site comportant deux sols agricoles gérés de manière contrastée. Il s'agit d'un sol sous prairie permanente (PP) et un sol cultivé (CA), situés à une même distance de la source d'émission et développés dans des conditions pédogenétiques semblables. L'objectif principal de ce travail était de quantifier les parts endogènes et exogènes des ETM dans les sols, leurs distributions dans les horizons et dans les compartiments pédologiques (microstructures, agrégats, constituants) et d'identifier les principaux vecteurs d'incorporation. Cette étude a fait appel à des analyses de teneurs totales en éléments (C. organique, Fe, Zn, Pb, Cd,) des études macro- et micromorphologiques, des extractions cinétiques à l'EDTA et des études de la composition isotopique. Un deuxième objectif était de hiérarchiser le rôle des paramètres révélateurs de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des ETM.

Ce travail montre que, 40 ans après l'arrêt de l'activité industrielle, la distribution actuelle des teneurs en métaux dans les horizons de surface ne reflète pas celle de retombées atmosphériques attendus selon un modèle simple de distribution en fonction de la distance à la source et des vents dominants. Les teneurs en Zn, Pb et Cd dans les premier 30 cm des sols varient selon l'usage des sols et notamment en fonction du pH, du potentiel redox, de la texture ou encore de l'activité biologique. Ainsi, les horizons de surface de sols acides en forêt auraient perdu plus de 80% du Zn retombé, contre environ 60% de l'horizon A d'un sol sous prairie permanente, suite à la bioturbation lombricienne, et "seulement " 40% pour l'horizon L d'un sol cultivé. Une typologie de secteurs de la zone impactée, pertinente par rapport à la migration de polluants a été proposée à partir de cartographies des rapports Zn/Pb et Cd/Pb.

A l'échelle du solum et des horizons, un siècle de pratiques agricoles distinctes a conduit à des phénoformes différents. En particulier, l'activité biologique différente dans les sols PP et CA a modifié le cycle bio-géochimique des métaux et induit des différences dans leurs distributions et mobilité. Les 2 sols présentent en effet des profils de teneurs totales en Zn, Pb et Cd contrastés, avec une rétention de la majeure partie des métaux exogènes dans l'horizon labouré en CA (entre 53% pour Zn et 92% pour Pb et Cd) et une incorporation nettement plus importante dans PP (40% du Zn seulement, 73% du Cd et 82% du Pb exogène sont aujourd'hui présent dans les 26 premiers cm). L'incorporation est significative jusqu'à 80 cm de profondeur sous prairie. A l'échelle des agrégats, l'activité biologique en PP conduit à l'occurrence de trois types de fractions impliquées dans la dynamique des métaux (agrégats de 50-100 µm, 2-20µm, et fraction <2µm), alors que pour CA, seules les fractions 2-20µm et <2µm semblent prioritairement impliquées dans leur rétention et extractabilité.

L'analyse de la composition isotopique du Pb sur des échantillons de sol et des extraits EDTA, est un outil performant pour détailler la nature et l'incorporation du Pb exogène. Par cette technique analytique le Plomb exogène sous prairie se retrouve jusqu'à la base du profil et jusqu'à 60cm de profondeur dans le sol sous culture. Cette approche a permis de valider l'ensemble des résultats obtenus à partir des teneurs totales en métaux. Elle souligne la nécessité d'une prise en compte des paramètres pédologiques afin de garantir la représentativité des échantillons étudiés et autoriser une évaluation plus pertinente des risques environnementaux qu'à partir des seules teneurs totales en métaux.

Mots-clés : *ETM, Pb, Zn, Cd, Pollution atmosphérique, Distribution , Mobilité, Usage des sols : Prairie/Culture, Échelles : Région/Solums/Horizons/Agrégats/Constituants, Isotopie du Pb, Fractionnement granulométrique*

Abstract

The impacts of land-use on the fate of airborne metal pollutants in soils are still relatively unknown. Such impacts were examined in this work by a detailed study on the behaviour of 3 major metal pollutants (Zn, Pb, Cd) displaying a different mobility in soils. This work was performed both for surface horizons of a small region affected by industrial airborne metal fallout, and for a paired study site including two agricultural soils under long-term distinct different land use. The first soil was under permanent pasture (PP), the second under conventional arable land (CA). Both soils were located at comparable distance form the former emission source and developed under comparable pedogenetic conditions. The aim of this work was to *i*) quantify the proportions of endogenous and exogenous metals in soils, their distribution patterns in the soil horizons and in pedological compartments (microfabrics, aggregates, constituents) and *ii*) to identify the main mechanisms of metal migration and incorporation in soils. For this, detailed analyses of total concentrations of org. C, Fe, Zn, Pb, La and Cd were carried out, as well as macro- and micromorphological study, kinetic EDTA extractions, and Pb-isotopic composition studies. Ranking of soil parameters, characteristic for land use, influencing distributions and mobility of metals in soils was also aimed.

Our results revealed that 40 years after cessation of metallurgical activity, the actual distribution patterns of total metal contents in surface horizons did not corroborate the distribution pattern generally predicted by simple logarithmic modelling of atmospheric deposition as a function of the distance to the emission source and dominating wind directions. The Zn, Pb, and Cd contents in the upper 30 cm of soils under different land use differed notably according to soil pH, redox potential, soil texture or biological activity. For instance, in surface horizons of acid forest soils, a loss of about 80% of deposited Zn was found, whereas about 60% of Zn was shown to have migrated out of surface A horizon, ascribed to earthworm bioturbation in permanent grassland soils, compared to "only" 40% for Ap horizons of arable land. The ratio Zn/Pb and Cd/Pb were revealed as useful indicators to distinguish typical *'metal-fate* vs *land use'* areas.

At the scale of the soil profile and soil horizons, a century of distinct different agricultural practices led to clear different phenoforms. In particular, different biological activity observed for the PP and CA soils modified biochemical cycling of metals, leading to different incorporation and mobility of metal pollutants. The two soils displayed clear different distribution patterns of exogenous metal stocks, with a marked accumulation in the Ap horizon of the CA soil (53% of Zn, 92% of Pb and Cd) whereas exogenous metals were more deeply incorporated in grassland soils (only 40% of Zn , 73% of Cd and 82% of Pb stocks at a depth < 26 cm). Metal incorporation is significant until 80-cm depth in the PP soil. At the scale of soil fractions, in the PP soil, three types of soil fractions were shown to contribute to metal dynamics due to the high biological activity (aggregates of 50-100 µm and 2-20µm, and the <2-µm fraction). In the CA soil, only the 2-20µm and <2µm fractions were found predominantly implicated in metal retention and extractability.

The analysis of Pb-isotopic composition performed both on soil samples and EDTA extracts, was a powerful tool for providing detailed insight on the origin and the incorporation dynamics of anthropogenic lead in soils. It gave evidence for incorporation of anthropogenic Pb until 1-m depth in the PP soil and to about 60 cm in the CA soil. This isotopic approach was found perfectly complementary to current chemical analytical approaches used for studying metal fate in soils, by validating data on estimations of exogenous metal contents. It highlighted the necessity for careful considering pedological parameters in order to guarantee representativity of metal polluted soil samples in studies and to authorize a more pertinent assessment of environmental risks based only on total metal concentrations.

Key words: *Zn, Pb, Cd, Atmospheric fallout, Distribution, Mobility, Land use: Arable culture/Permanent grassland, Scales: cultivated area/Profiles/Horizons/Aggregates/ Constituents, Isotopy, Particle size fractionation*

Sommaire

LISTE DES FIGURES……i

LISTE DES TABLEAUX……v

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1:

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE 7
1. Le sol 7
2. La contamination en éléments traces métalliques des sols 9
   2.1. Origine des ETM dans le sol 9
   2.2. Contamination et pollution des sols 11
   2.3. Distributions dans l'espace des polluants 11
   2.4. Distribution verticale des ETM à l'échelle du solum 12
   2.5. Distribution des ETM à l'échelle des constituants et leurs microstructures 13
   Les phyllosilicates 13
   Les oxy-hydroxydes de fer et manganèse 13
   Les carbonates et les phosphates 13
   Les matières organiques 13
3. Principaux métaux étudiés : 16
   3.1. Le Plomb 16
   3.2. Le Zinc 17
   3.3. Le cadmium 18

CHAPITRE 2:

DÉMARCHES, OUTILS ET TECHNIQUES & SITE D'ÉTUDE 21
1. Démarches 21
   1.1. Évaluation du devenir des ETM dans les sols par l'étude de la distribution de leurs teneurs totales en métaux à différentes échelles. 21
   Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle de la zone agricole. 21
   Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle des solums 22
   Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle des fractions granulométriques des horizons. 22
   Approche de la mobilité par des extractions chimiques 23
   1.2. Choix des polluants métalliques 23
   1.3. Choix des deux solums étudiés 23
2. outils et techniques 25
   2.1. Distribution des polluants à l'échelle du périmètre agricole 25
   Le choix de la distribution des points de prélèvement dans l'ensemble de la zone agricole 25
   Mode de prélèvement et données acquises 25
   Traitement spatial de la pollution en métaux. 26
   2.2. Distribution verticale des polluants et fonctionnement des sols à l'échelle du solum 27
   Évaluation de la distribution verticale du Zn et du Pb. 27
   Caractérisation du fonctionnement du sol 28
   2.3. Approche de la spéciation des métaux dans les compartiments fonctionnels du sol. 28

Détermination des compartiments fonctionnels ... *28*
Détermination de la nature des compartiments fonctionnels dégagés et détermination du vecteur de transport des ETM dans les différents systèmes. ... *29*
2.4. Différentes approches de la mobilité et évaluation des proportions endogènes et exogènes des ETM ... 30
Utilisation du rapport Zn/Pb pour une vision dynamique de la mobilité des ETM à l'échelle d'un périmètre agricole. ... *30*
Quantification des parts endogènes et exogènes des ETM et dynamique d'incorporation au sein d'un solum par l'approche typologique ... *30*
Cinétique d'extraction à l'EDTA : approche de la mobilité des polluants à l'échelle des horizons de sols ... *31*
Vérification de l'ensemble des conclusions par le biais de l'outil isotopique appliqué au plomb. ... *31*
3. Description du site de Mortagne du Nord ... 32
3.1. Localisation du site ... 32
3.2. Historique de site ... 33
3.3. Présentation des unités du périmètre d'étude ... 34
3.4. Voies de communication ... 35
3.5. Contexte pédologique ... 36

CHAPITRE 3:

CONCENTRATIONS AND RATIOS OF ZN AND PB FOR ASSESSING THE FATE OF AIRBORNE METAL POLLUTION IN SOILS AS RELATED TO THEIR LAND MANAGEMENT. ... 39
1. Introduction ... 39
2. Materials and Methods ... 41
2.1. Historic. ... 41
2.2. Soils. ... 42
2.3. Sampling strategy. ... 43
2.4. Chemical analyses. ... 44
2.5. Geostatistical mapping procedure ... 44
Multi-Gaussian Kriging (MGK) ... *44*
Factorial discriminant analysis (FDA) ... *45*
3. Results ... 46
3.1. Mapping of Zn and Pb concentrations by MGK ... 46
3.2. Spatial distribution maps of Zn and Pb concentrations in topsoils ... 47
Zn concentration map. ... *49*
Pb concentration map. ... *49*
Zn/Pb concentration map. ... *49*
Relating metal fate and land use by FDA ... *50*
4. Discussion. ... 51
4.1. Spatial distribution patterns of Zn and Pb concentrations in top soils ... 51
4.2. Fate of Zn and Pb pollutants in relation to land use ... 52
Well-drained forest soils. ... *52*
Well-drained soils under arable land ... *52*
Moderately-and poorly drained soils under agriculture, poplar stand or humid forest. ... *53*
5. Conclusion ... 54
6. Références bibliographiques ... 56

CHAPITRE 4:

FATE OF AIRBORNE METAL POLLUTION IN SOILS AS RELATED TO AGRICULTURAL MANAGEMENT. 1. ZN & PB DISTRIBUTIONS IN SOIL PROFILES. 63
1. Summary 63
2. Introduction 63
3. Materials and methods 65
3.1. Site conditions and selection of soils 65
3.2. Soil sampling and analyses 68
4. Results and Discussion 69
4.1. Major morphological and chemical soil characteristics 69
Macromorphology and physicochemical data. 69
Micromorphology 72
4.2. Distribution of metal elements in soils 74
Profiles of Zn and Pb concentrations. 74
Assessing incorporation of Zn and Pb with soil depth 76
Metal stocks. 77
4.3. Mechanisms of metal mobility and quantification of metal pollution 78
Premise and estimation of local geochemical background values. 78
Zn – Fe and Pb – Fe relationships in CA and PP. 79
Distribution of metal pollutants with depth. 81
5. Conclusions 83
6. References 85

CHAPITRE 5:

FATE OF AIRBORNE METAL POLLUTION IN SOILS AS RELATED TO AGRICULTURAL MANAGEMENT. 2. DISTRIBUTION AND MOBILITY OF ZN & PB IN SIZE FRACTIONS. 89
1. Summary 89
2. Introduction 89
3. Materials and methods 92
3.1. Site 92
3.2. Major soil characteristics 93
3.3. Soil sampling and main physico-chemical analysis 96
3.4. Physical fractionation 96
3.5. Kinetic extraction of Zn and Pb with EDTA 97
4. Results and discussion 98
4.1. Distributions of Zn and Pb concentrations in horizons of PP and CA 98
4.2. Physical fractionation and distribution of Zn and Pb 100
Particle size fractionation. 100
Total Zn and Pb concentrations and stocks in size fractions. 101
4.3. EDTA extractability of Zn and Pb 105
4.4. Soil aggregation and metal mobility 108
5. Conclusions 111
6. References 113

CHAPITRE 6:

LEAD MOBILITY IN SOILS UNDER PERMANENT GRASSLAND AND ARABLE LAND ESTIMATED BY LEAD ISOTOPIC COMPOSITIONS. 117
1. Introduction 117
2. Material and method 119
2.1. Study site. 119
Soil selection. *119*
Soil characteristics. *119*
2.2. Soil Sampling. 121
2.3. Analysis 121
Total element concentration. *121*
EDTA extractions. *121*
Isotopic measurements. *122*
3. Results 122
3.1. Physico-chemical data in the PP and CA soils. 122
3.2. Geochemical element and isotopic profiles. 123
4. Discussion 126
4.1. Data preparation and anthropogenic pool calculation. 126
4.2. Origin of the anthropogenic lead pool. 128
4.3. Migration and origin of lead related to land use. 129
5. Conclusion 133
6. References 134

CHAPITRE 7:

DEVENIR DU CADMIUM ISSU DE RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES DANS LES SOLS 139
1. Introduction 139
2. Distribution de Cd à l'échelle du périmètre agricole 140
3. Distribution du Cadmium à l'échelle du solum 143
3.1. Distribution du Cd dans les sols 143
3.2. Quantification de l'incorporation d'une pollution 145
Distribution *145*
Quantification de Cd exogène *147*
4. Distribution du cadmium à l'échelle des compartiments fonctionnels du sol 148
4.1. Localisation et distribution du Cd 149
4.2. Approche du risque 151
5. Influence du mode d'occupation sur la distribution du Cd 151
5.1. Distribution du Cd à l'échelle du périmètre agricole 151
5.2. Distribution à l'échelle du solum de sol 152
5.3. Distribution du Cd à l'échelle des agrégats de sol 153
6. Conclusion 154

CHAPITRE 8:

CONCLUSIONS 155
PERSPECTIVES 162

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 163

ANNEXES

ANNEXE A : CARACTÉRISTIQUES DES PRÉLÈVEMENTS DE SURFACE (0-30) SUR LE PÉRIMÈTRE DE MORTAGNE DU NORD AYANT SERVI À L'ÉLABORATION DES CARTES DE DISTRIBUTION DES ÉLÉMENTS.....I

ANNEXE B : TENEURS TOTALES EN ÉLÉMENTS VI
1. Site de la Glorieuse (Prairie Permanente) VI
   1.1. Dosage en éléments totaux de 5 en 5 cm VI
   1.2. Dosage en éléments totaux par Horizons..... VII
2. Site CFF2 (Sol de culture)..... VIII
   2.1. Dosage en éléments totaux de 5 en 5 cm VIII
   2.2. Dosage en éléments totaux par Horizons..... IX

ANNEXE C : FRACTIONNEMENTS GRANULOMÉTRIQUES & TENEURS TOTALES..... X
1. Site de La Glorieuse (Prairie Permanente)..... X
   1.1. Répartition granulométrique des Horizons..... X
   1.2. Dosage en éléments totaux des fractions granulométriques des différents horizons..... XI
2. Site CFF2 (Sol de Culture)..... XIII
   2.1. Répartition granulométrique des Horizons..... XIII
   2.2. Dosage en éléments totaux des fractions granulométriques des différents horizons.... XIV

ANNEXE D : EXTRACTION CINÉTIQUE À L'EDTA.....XVI
1. Site de La Glorieuse (Prairie Permanente)..... XVI
2. Site CFF2 (Sol de Culture)..... XVII

ANNEXE E : DOSAGE ISOTOPIQUE DES ÉCHANTILLONS.....XIX
1. Site de La Glorieuse (Prairie Permanente)..... XIX
2. Site CFF2 (Sol de Culture)..... XX

Liste des Figures

Introduction

Figure 1: Devenir des métaux dans les sols……...2

Chapitre I

Figure 1.1: Schéma conceptuel du devenir des polluants métalliques dans les sols en relation avec leur usage……9
Figure 1.2: Contribution de différentes sources d'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM ……10
Figure 1.3: Dynamique des ETM dans le système sol-plante……..15

Chapitre II

Figure 2.1: Hypothèses quant à l'influence du mode d'occupation sur la distribution verticale des ETM……..……..24
Figure 2.2: Mode de prélèvement……....25
Figure 2.3: Protocole de fractionnement granulométrique……..29
Figure 2.4: Carte topographique schématique de Mortagne du Nord……..33
Figure 2.5: Fond cartographique1/25000ème de Mortagne du Nord……...……..35
Figure 2.6: Carte des matériaux de Mortagne du Nord (1/10000ème)……..37

Chapitre III

Figure 3.1: Schematic topographical map of the study area……42
Figure 3.2: Expérimental variograms obtained by multi Gaussian Kriging for Zn and Pb and their theorical model fit……46
Figure 3.3: Spatial distribution maps of total Zn, Pb concentrations and Zn/Pb ratios determined 30 cm surface layer of soils of the studied perimeter……....48

Chapitre IV

Figure 4.1: Schematic map of the study region, with localisation of study sites…….66
Figure 4.2: Micromorphological images of soil fabrics in different horizons of CA and PP..73
Figure 4.3: Distribution of total Zn and Pb contents and Zn-Pb content rations in CA and in PP……..75
Figure 4.4: Comparison of estimated Zn and Pb stocks cumulated over 1-m soil depth in CA and PP……...77
Figure 4.5a: Zn-Fe relationships in CA for bulk samples in horizons and for 5-cm interval samples……..79
Figure 4.5b: Zn-Fe relationships in PP for bulk samples in horizons and for 5-cm interval samples……..79
Figure 4.5c: Pb-Fe relationships in CA for bulk samples in horizons and for 5-cm interval samples……..79
Figure 4.5d: Pb-Fe relationships in PP for bulk samples in horizons and for 5-cm interval samples……..79
Figure 4.6: Estimation of stocks of Zn and Pb originating from atmospheric pollution (poll) in comparison to Zn and Pb stocks ascribed to local geochemical background (LGCB) in horizons of CA and PP soils……82

Chapitre V

Figure 5.1: Schematic map of the study region in northern France, and location of selected soils under permanent grassland (PP) and arable land (CA)……92
Figure 5.2: Micromorphological images of soil aggregation and characteristic microstructures of incorporated organic matter in A and B horizons of the CA and PP soils……...95
Figure 5.3: Pools of extractible metals defined by the two first-order reactions model……..98
Figure 5.4: Profiles of total concentrations of Zn and Pb and estimated concentration of Zn and Pb originating from industrial atmospheric fallout in the CA and PP soils……...99
Figure 5.5: Contribution of Zn, Pb, and organic C stocks of size fractions to the total elements stocks in each horizon, established on characteristic A, B, C horizons in the CA and the PP soils……..104
Figure 5.6a: Concentrations of total EDTA extractable Zn in different soil horizons of the PP and CA soils……106

Figure 5.6b: Concentrations of total EDTA extractable Pb in different soil horizons of the PP and CA soils……106
Figure 5.6c: Ratios of readily labile (Q_1) and less labile (Q_2) Zn in different soil horizons of the PP and CA soils……106
Figure 5.6d: Ratios of readily labile (Q_1) and less labile (Q_2) Pb in different soil horizons of the PP and CA soils……106
Figure 5.7: Relation between the contribution of Zn and Pb stocks in size fraction to the total metal stock in characteristic soil horizon and the Zn and Pb extractability in samples of the soil horizons……110

Chapitre VI

Figure 6.1: Schematic map of the study area and location of selected soil PP and CA and sampling……..120
Figure 6.2: Vertical distribution of La, Pb, $^{206}Pb/ ^{207}Pb$ ratios by 5 cm increament in Permanent Pasture (PP) and Cultivated Soil CA) and vertical distribution of EDTA extractions and their isotopic compositions in the different studied soils……..124
Figure 6.3: Plots of $^{206}Pb/ ^{207}Pb$ versus $^{208}Pb/ ^{207}Pb$ in PP and CA……...125
Figure 6.4: Vertical Pb/La distribution in PP and CA……...127
Figure 6.5: $^{206}Pb/ ^{207}Pb$ versus La/Pb ratios……...128

Chapitre VII

Figure 7.1 : Estimation du Cadmium à l'échelle du périmètre agricole de Mortagne du Nord……140
Figure 7.2: Carte de rapports Cd*100/Pb sur le périmètre agricole de Mortagne du Nord……142
Figure 7.3: Distribution verticale des teneurs en Cd*100, Zn et Pb, dans les deux systèmes de culture (PP et CA) par échantillonage systématique de 5 en 5 cm……144
Figure 7.4: Distribution des rapports Cd*100/Pb dans les deux systèmes de culture (PP et CA)……..145
Figure 7.5a: Relation entre la teneur en Cd et le % de Fe par Horizons de sol et de 5 en 5 cm pour les systèmes sous prairie……146

Figure 7.5b: Relation entre la teneur en Cd et le % de Fe par Horizons de sol et de 5 en 5 cm pour le système sous culture……...146
Figure 7.6a: Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche typologique dans PP……147
Figure 7.6b: Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche typologique dans CA……..147
Figure 7.7a: Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche au lanthane dans PP……148
Figure 7.7b: Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche au lanthane dans CA……..148
Figure 7.8: Contribution du stock en Cd et Cau stock total des fractions granulométriques en ces éléments, dans chaque horizon du Sol de Culture (CA) et Prairie Permanente (PP)……150

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau 1.1: Contribution des différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM……10
Tableau 1.2: Série d'affinité empirique des métaux pour les constituants du sol……...14

Chapitre III

Table 3.1: Descriptive statistics of Zn and Pb concentration data of soil surface samples obtained by multi-Gaussian Kriging for metal mapping……..46
Table 3.2: Description of classes of soil parameters and main types of land use and drainage conditions…….…….50
Table 3.3: Confusion matrix after cross-validation statistical classification of metal concentrations and soil parameters in groups of land-use and drainage conditions…….51

Chapitre IV

Table 4.1: Selected macro-morphological data of soil horizons under permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA)…….…..69
Table 4.2: Selected physico-chemical data for horizons of the PP and CA soils……....70
Table 4.3: Selected micro-morphological characteristics of organic matter distribution patterns in horizons of the PP and CA soils……..74

Chapitre V

Table 5.1: Selected physico-chemical soil data in soil horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and arable land (CA)……..94
Table 5.2: Comparison of size fraction performed on bulk samples of characteristic horizons in PP and CA……...100

Table 5.3: Total Zn and Pb and Organic Carbon (C) concentrations measured in characteristic A, B, and C horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA)…….102
Table 5.4: Ratio of contributions of stocks of Zn, Pb, and organic carbon to the total element stocks after ultrasonic dispersion in comparison to before US…….……..103
Table 5.5: Repartition of Labile (Q_1), Les Labile (Q_2) and non-Labile (Q_3) fractions in horizons of the CA and PP soil, and fitting coefficients (R^2)…….107
Table 5.6: Ratio of contributions of stocks of Zn, Pb, and organic carbon to the total element …….……...111

Chapitre VI

Table 6.1: Selected physico-chemical soil data in soil horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and arable land (CA)……....123
Table 6.2: Total lead concentrations, $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotope ratios and summarized sample characteristics for the surface horizons of the study fields, the road track and selected samples collected at the former industrial site……..131

Chapitre VII

Tableau 7.1: Discrimination des occupations Forêt/ Cultures par 2 indicateurs pédologiques de l'occupation……....142
Tableau 7.2: Corrélations de Cd, Zn et Pb par rapport à C dans les deux systèmes de culture……..144
Tableau 7.3a: Teneur en Cd en µg/g des fractions granulométriques des différents horizons du sol de prairie (PP)……...……149
Tableau 7.3b: Teneur en Cd en µg/g des fractions granulométriques des différents horizons du sol de culture (CA)……...……..149
Tableau 7.4a: Cd extrait à 24 h par EDTA en fonction des horizons du sol de prairie (PP)……..151
Tableau 7.4b: Cd extrait à 24 h par EDTA en fonction des horizons du sol de culture (CA)……151

Introduction générale.

Introduction

Le sol, ressource naturelle essentielle, est le support de nombreuses activités industrielles, agricoles et urbaines. Le développement de ces activités entraîne une forte augmentation des teneurs en éléments trace métalliques (ETM) et peut alors en devenir la source prédominante par rapport à ceux d'origine géogène : pool de métaux issus de l'altération du matériau parental à la base du sol qui constituent le fond géochimique. La contamination métallique des sols, suite aux retombées atmosphériques locales (industrielles et urbaines) et à des apports divers (boues de stations d'épuration, composts, engrais…) anciens ou actuels, explique notament dans les horizons de surface, les teneurs actuelles en ETM tels que Cd, Cu, Zn et Pb. Cependant, malgré un effet d'accumulation évident, le transfert de métaux vers la profondeur est également noté, le plus souvent déduit à partir de comparaisons des teneurs totales en métaux dans les différents horizons d'un sol (van Oort *et al*., 2002 ; Sterckeman *et al*., 2002). Parmi les éléments métalliques cités, certains sont des oligo-éléments essentiels comme le zinc (Zn) et le cuivre (Cu), mais deviennent toxiques à fortes concentrations. D'autres comme le plomb (Pb) ou le cadmium (Cd) sont toxiques dès l'état de trace. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble.

Danger et risque

La prévention de ce risque passe ainsi par une meilleure compréhension du milieu naturel (sol, eau) et du devenir de ces polluants dans ce milieu. Aujourd'hui, de nombreuses études environnementales ayant pour but d'évaluer les risques cherchent donc à déterminer la dynamique à plus ou moins long terme des contaminants métalliques de la surface vers la nappe (mobilité) ou vers l'homme, la faune du sol, les microorganismes et les plantes (biodisponibilité). Si la connaissance des teneurs totales en métaux contenus dans un sol constitue une étape indispensable à l'évaluation de l'importance de la contamination (**danger**), ce sont davantage les formes chimiques sous lesquelles se trouvent les métaux (**spéciation**) ainsi que les conditions physico-chimiques du milieu qui permettent d'appréhender le **risque** de ces polluants pour l'environnement et *in fine* pour l'homme. Ainsi l'étude du devenir (incorporation, altération des scories et/ou biodégradation et redistribution) des métaux dans les sols nécessite de prendre en compte non seulement la nature des sols, la pédogenèse, définissant le contexte minéralogique et géochimique, mais aussi leur

fonctionnement (couverture végétale, activité biologique, circulation de l'eau et microstructures du sol) directement lié à l'usage du sol par l'homme (forêt, culture, prairie) (Goulding and Blake, 1998 ; Andersen *et al.*, 2002) (Figure 1).

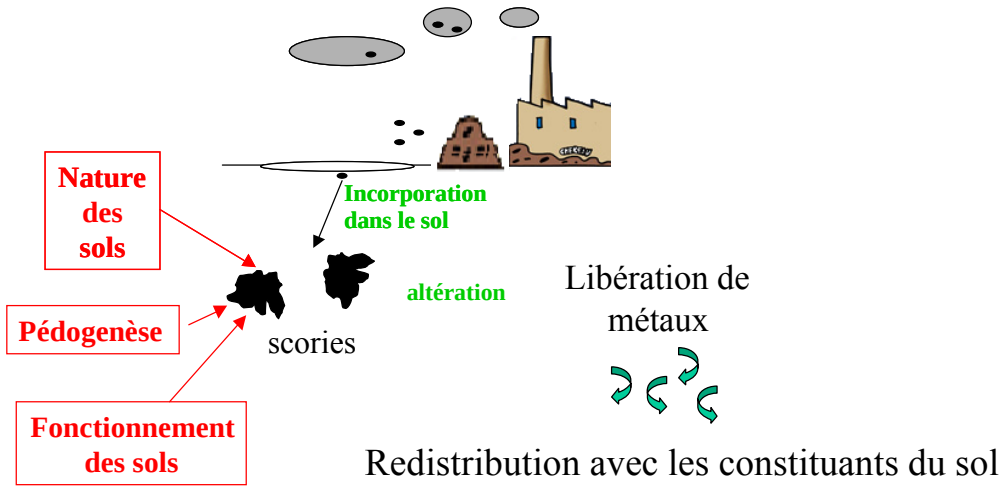


Figure 1 : Devenir des métaux dans les sols

Rôle de l'occupation des sols

En effet l'usage, les pratiques agricoles, et/ou les pratiques polluantes déterminent les conditions physico-chimiques du milieu, la nature et la stabilité des associations constituants–métaux en modifiant le fonctionnement du sol. Ainsi les sols, à partir de la même **génoforme** (solum résultant de la pédogenèse), peuvent aboutir, en quelques décennies seulement, à des **phénoformes** différentes (résultant de l'évolution du génoforme par l'action de l'activité humaine (pratiques culturales, Droogers and Bouma, 1997 ; Jongmans *et al.*, 2003) ou apports massifs de poussières industrielles (van Oort *et al.*, 2002)). Or les pratiques agricoles évoluent aujourd'hui profondément en fonction du contexte socio-économique, politique, ou suite au développement de nouvelles pratiques culturales (Blum *et al.*, 1997 ; Rasmussen, 1998). En Europe, par exemple, la réforme de la politique agricole commune (PAC, 1992 puis 2003) propose de soumettre les terres arables à un « gel environnemental » de long terme, en remplacement de l'actuel système de jachère. Ainsi les exploitants seraient tenus de maintenir en jachère une superficie égale à 10% de la superficie consacrée aux céréales, oléagineux et protéagineux (dite « superficie COP ») de chaque exploitation, ce qui signifie que les terres mises en jachère le seraient pour une durée de dix années. De même, depuis les années 70, des études sont réalisées en France sur la simplification des opérations de travail du sol et

notamment sur la suppression du labour. Cette technique adoptée de façon inégale sur le territoire et variable en fonction des cultures (30% pour les cultures de blé et 40% pour le colza), est susceptible d'apporter des réponses aux exigences économiques (diminution des charges de mécanisation) et environnementales (lutte contre l'érosion, stockage du carbone, biodiversité). Mais l'abandon ou la reconversion en pâture ou en forêt des terres agricoles et la modification des pratiques culturales, laissent à craindre i) une modification des paramètres physico-chimiques des sols (augmentation de l'acidité, diminution de la porosité, engorgement…) et par répercussion ii) des modifications de la distribution et mobilité des ETM à moyen et long terme. Dans un contexte de changements d'usage des sols, les notions de distribution (localisation et spéciation) et de devenir des métaux à travers l'étude de la réactivité des constituants impliqués dans leur rétention deviennent déterminantes dans la prise en compte du risque.

Il existe, certes, une littérature abondante concernant l'étude de la spéciation des métaux, soit par des fractionnements chimiques (approche opérationnelle) qui tentent de localiser les métaux sur des grandes catégories de constituants comme les carbonates, les oxyhydroxydes de fer, les matières organiques (Tessier *et al.*, 1979 ; Cornu and Clozel, 2000 ; D'Amore *et al.*, 2005) soit par des approches directes à l'échelle moléculaire par des méthodes spectroscopiques telles que la micro analyse X (MEA, XSAF couplée à la microscopie éléctronique) (Leguédois *et al*.,2004 ; D'Amore *et al*., 2005). Cependant, les méthodes d'extractions chimiques sont non spécifiques et définissent rarement un seul et unique compartiment du sol (Bermond & Ghestem, 1998), et les méthodes spectroscopiques sont le plus souvent réalisées sur des phases minérales et/ou organiques isolées à l'échelle moléculaire et microscopique sur des sites pollués avec des spéciations distinctes mais peu dans des sols agricoles moyennement ou peu pollués, ce qui pose par conséquent le problème de la représentativité de l'association métal-constituant par rapport aux sols contaminés et aux sites pollués dans leur ensemble. Par ailleurs, de nombreux travaux sont consacrés à des évaluations ponctuelles de la distribution reposant essentiellement sur les teneurs totales en surface (30 premiers centimètres) (Bloemen *et al.*, 1995) mais plus rarement à l'échelle du solum (Kabala and Szerszen, 2002 ; Sterckeman *et al*., 2002).

En réalité, peu d'études proposent une vue dynamique de l'incorporation des métaux dans les sols en tenant compte de la nature pédologique, du fonctionnement des sols, de la variabilité de la pollution et du mode d'occupation des sols en partie, à cause de la complexité des systèmes cultivés et de leur variabilité dans le temps et l'espace. Tous ces paramètres sont pourtant reconnus comme déterminants pour la compréhension du devenir des polluants dans

les sols (Thiry and van Oort, 1999 ; van Oort *et al.*, 2002, 2006). Ainsi une étude du devenir des polluants métalliques dans les sols à moyen et long termes par la prise en compte de l'utilisation des sols permettrait de porter un diagnostic sur le risque d'une contamination métallique vis-à-vis de l'utilisation agricole des sols et du transfert dans la chaîne alimentaire.

Ce travail se propose d'étudier le devenir de polluants métalliques issus de retombées atmosphériques et d'origine industrielle dans les sols en considérant leur nature et l' usage des sols à différentes échelles : d'un petit secteur agricole, du solum dans une parcelle agricole, des constituants et de leurs organisations dans les horizons. Le but est d'identifier et de hiérarchiser les processus qui contrôlent l'incorporation des métaux et de préciser leurs mécanismes de rétention et/ou de mobilité.

Pour cela, il est nécessaire :

- d'analyser la contamination métallique à l'échelle du périmètre agricole afin d'évaluer la répartition spatiale de la pollution dans le but d'identifier les différentes voies de dissémination des polluants pour garantir ainsi la représentativité des sols étudiés ;
- de considérer des modes d'occupation contrastés (non travail, végétation herbacée / labour, culture céréalière) ainsi que des métaux représentatifs de la pollution émise mais de mobilités différentes ;
- d'identifier et de quantifier les constituants et/ou agrégats du sol réactifs vis-à-vis des polluants métalliques ;
- d'estimer les parts endogènes et exogènes (apports d'origine anthropique) des ETM afin de préciser l'incorporation et la mobilité (déplacement de l'élément (transfert) suite à un changement de spéciation (mobilisation) des métaux polluants dans les sols ;
- Et ainsi hiérarchiser les principaux paramètres qui déterminent la distribution des métaux aux différentes échelles.

Cette étude dynamique du devenir des éléments traces métalliques met en œuvre des observations *in situ* et des études en laboratoire, en couplant des descriptions pédologiques et du fonctionnement des sols (macro et micro morphologie), des analyses chimiques de teneurs totales en ETM et éléments majeurs, des techniques de fractionnement physique et des techniques plus sélectives (chimiques et isotopiques dans le cas du plomb). La comparaison de ces différentes approches permet de cerner le devenir des métaux, 50 ans après l'arrêt de

l'activité polluante, résultant de retombées atmosphériques émises par l'industrie des métaux non ferreux.

La division de la thèse et l'articulation des chapitres se feront suivant les différentes échelles d'étude.

- le premier chapitre présente une revue bibliographique posant quelques définitions et notions usuelles et scientifiques d'un sol, de ses constituants, des cycles biogéochimiques majeurs des éléments étudiés et de leurs interactions avec les sols.
- le second chapitre décrit la démarche scientifique entreprise et le site d'étude choisi pour répondre au mieux aux objectifs fixés. A chaque échelle d'étude, la démarche générale, les différentes approches et techniques analytiques, ainsi que des données sur le site et les sols sont précisées, afin de palier la concision de leur présentation dans les articles constituant les chapitres 3, 4, 5 et 6.
- le troisième chapitre, correspondant à un premier article actuellement en cours de rédaction pour European Journal of Soil Science décrit l'influence de l'occupation des sols sur les principaux paramètres physico-chimiques des sols ainsi que leur implication sur les distributions observées des polluants dans les horizons de surface à l'échelle du périmètre agricole, 50 ans après l'arrêt de la pollution. Le rapport entre les teneurs totales entre deux éléments, l'un mobile (Zn), l'autre peu mobile (Pb), est utilisé comme un indicateur de la mobilité de ces éléments, compte tenu de l'absence de sols témoins dans la zone d'étude.
- le quatrième chapitre correspond à un deuxième article : Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn & Pb distributions in soil profiles, by Fernandez ; Labanowski, Cambier, Jongmans & van Oort, publié dans le European Journal of Soil Science (on-line). Il présente, en fonction de l'occupation des sols, la distribution verticale des polluants à l'échelle du solum *via* une caractérisation précise des deux systèmes culturaux, et les principaux vecteurs de distribution imposés par le fonctionnement des sols, ainsi qu'une première quantification de l'incorporation de la pollution par l'approche typologique.
- le cinquième chapitre correspond à l'article : Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. Distribution and mobility of Zn & Pb in size fractions, by Fernandez, Labanowski, Bermond, Cambier, Lamy & van Oort, soumis à European Journal of Soil Science. Ce chapitre traite de la distribution de Zn et Pb à l'échelle des horizons et agrégats stables du sol. Il s'intéresse principalement aux

compartiments réactifs responsables de la distribution des métaux ainsi qu'à la relation entre localisation et mobilité *via* des études de leur extractabilité avec le réactif EDTA.

- le sixième chapitre, consacré à l'isotopie du plomb, permet dans un premier temps de vérifier les hypothèses émises dans les chapitres précédents quand à l'incorporation et mobilité des polluants dans les solums, et dans un second temps permet la différenciation des contributions des différentes sources de plomb anthropique : l'usine, les intrants et/ou amendements et des carburants au stock total de plomb anthropique sur 1m de profondeur.
- le septième chapitre reprend les données acquises sur le cadmium aux différentes échelles d'étude. Cet élément, très faiblement présent mais particulièrement toxique, justifie cette étude, afin de contribuer à la caractérisation de son comportement sous l'influence du mode d'occupation des sols.
- enfin, dans le huitième chapitre, nous concluons i) sur le rôle de l'occupation des sols et de leur fonctionnement sur la distribution et de la mobilité du Pb, du Zn et du Cd aux différentes échelles de l'étude, ii) sur l'importance de l'échantillonage, la représentativité des échantillons et la nécessité d'une étude approfondie du sytème considéré afin de répondre au mieux aux questions vis-à-vis de la prévention des risques dans un milieu complexe tel que le sol, pour aboutir aux perspectives de cette étude.

Chapitre 1

Synthèse Bibliographique.

Synthèse bibliographique

Ce travail se propose d'étudier l'influence du mode d'occupation des sols sur le devenir et la mobilité des ETM dans le sol. Nous définirons dans un premier temps le milieu d'étude qu'est le sol, ses constituants et les modifications que peuvent entraîner son usage, et dans un second temps des notions sur la contamination des sols en ETM, afin de mieux comprendre en quoi une bonne connaissance de la spéciation d'un polluant métallique et de la nature complexe du milieu sont indispensables pour appréhender le risque environnemental. Enfin l'exposé des propriétés des principaux métaux étudiés par la suite et de leurs impacts environnementaux et sanitaires permettront de mieux apprécier l'importance de l'étude de leur devenir et mobilité

1. LE SOL

Si l'on s'en tient à la définition de Baize & Jabiol (1995), le sol ou couverture pédologique est une formation superficielle naturelle, meuble, de l'écorce terrestre, résultant de la transformation, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants, de la roche mère sous-jacente, sous l'influence de processus physiques, chimiques et biologiques. Cependant le sol est un milieu vivant, complexe et dynamique, en évolution constante sous l'effet de différents paramètres tels que le climat, la topographie, la végétation et l'action de l'homme. Il joue un rôle d'interface entre les phases liquides et gazeuses dans l'environnement où il intervient comme système source, système transformateur, et système de transfert des éléments en trace (Berthelin and Leyval, 2000).

Le sol est composé de constituants minéraux et organiques, d'eau et de gaz. Les constituants minéraux se divisent en deux catégories : des minéraux primaires résultant directement de la désagrégation de la roche mère, et des minéraux secondaires néoformés. Les matières organiques du sol, quant à elles, se composent d'une fraction organique vivante (flore du sol, faune et racines végétales) de taille grossière (20 mm), non évoluée et d'une fraction organique morte (des résidus d'origine animale et végétale) en perpétuelle évolution, composées de subtances humiques (acides humiques, fulviques et humine se distinguant principalement par leur solubilité en fonction de la méthode d'extraction) et de biomolécules issus d'organismes non trandformées (polysacharides) (Robert, 1996).

Les matières organiques dans les sols sont :

- sources et stocks d'énergie, d'éléments majeurs et en trace pour les microorganismes, les plantes et les animaux
- impliquées dans les phénomènes d'échange, de complexation, de réduction et d'oxydation de part leur réactivité chimique et physico-chimique
- à la base des propriétés physiques des sols par leur rôle dans leur organisation et leur structure (Girard *et al*., 2005).

L'ensemble de ces constituants s'agrègent de façon plus ou moins stable et forment ainsi des structures poreuses dans lesquelles circulent la solution du sol et les phases gazeuses et également les éléments dissous et les particules les plus fines des sols (colloïdes, matières en suspension particulaires).

Sur le plan environnemental le sol est un filtre remarquable possédant un pouvoir épurateur non négligeable. L'ensemble des dirigeants et décideurs sont aujourd'hui d'accord sur la fragilité de l'équilibre Sol-Activité humaine, comme le signalait P. Reiniger dans son introduction du volume 67 d'Agriculture, Systems, and Environment en 1998 : « Notre stabilité est un simple équilibre et notre sagesse est de gérer de façon intelligente l'imprévisible ».

Cette ressource précieuse et non renouvelable à court terme est un enjeu important dans l'évolution de leur gestion, leur occupation et leur préservation. Les transformations que l'homme apporte sur le paysage par la gestion et l'occupation des sols sont non négligeables. Ainsi le changement de l'occupation des sols entraîne des modifications sur les propriétés physiques et chimiques (de matières organiques, pH, potentiel redox), hydriques (infiltrabilité, écoulements préférentiels, drainage du sol), et biologiques (activité de la micro, meso et macro faune et flore du sol) (Goulding and Blake 1998 ; Hesterberg 1998 ; Römkens and Salomons 1998 ; Andersen *et al.*, 2002) (Figure 1.1).

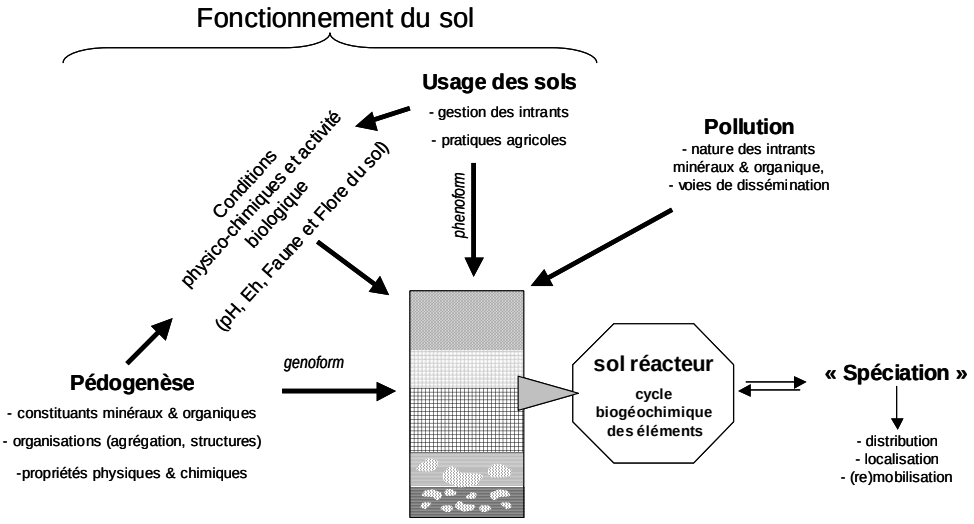


Figure 1.1. Schéma conceptuel du devenir des polluants métalliques dans les sols en relation avec leur usage (science du sol INRA, Versailles, 2005).

2. LA CONTAMINATION EN ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES DES SOLS

2.1. Origine des ETM dans le sol

Les éléments en traces métalliques (ETM) sont les 80 éléments constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est inférieure à 0.1%. Les éléments en traces peuvent être des métaux (Pb, Zn, Cu etc…), des métalloïdes (As, B, Se) ou des non métaux(N, F, Cl, Br) (Baize, 1997). Le terme métaux lourds regroupe les 65 éléments traces qui présentent une masse volumique supérieure à 6 $g.cm^{-3}$ pouvant avoir un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes végétaux et animaux. Dans les études environnementales, le terme est souvent associé au qualificatif de toxique en omettant de signaler qu'en faibles concentrations certains ETM sont des nutriments indispensables pour le vivant.

Les ETM sont naturellement présents dans les sols en faibles quantités. Ils sont en partie libérés lors de l'altération de la roche mère et constituent le pool endogène appelé fond pédogéochimique : concentration naturelle d'une substance dans un horizon de sol, résultant de l'évolution géologique et pédologique, à l'exclusion de tout apport d'origine anthropique (Baize, 1997). Un second pool, plus ou moins important selon la situation géographique, issu d'apports exogènes provient essentiellement de l'activité humaine : i) de façon diffuse, émis par l'activité industrielle, les moyens de transport et amené par voie atmosphérique, ou ii) localement soit de façon ponctuelle par l'apport de déchets contaminés (pollution souvent

aiguë), soit de façon répétée et cumulative par l'activité agricole (Godin *et al.*, 1985) (Figure 1.2). Ces sources apportent une contribution variable en fonction du pays considérés. En France l'apport principal en ETM se fait par la voie agricole pour le cuivre et le zinc et par le biais des retombées atmosphériques pour le cadmium et le plomb (tableau 1.1).

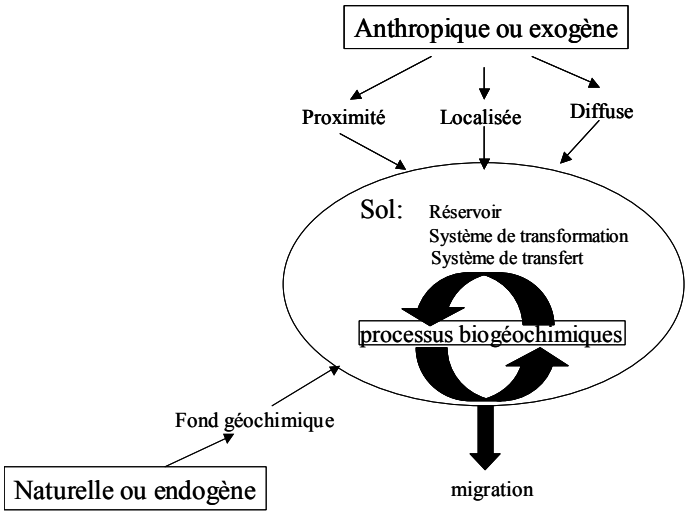


Figure 1.2. Sources d'ETM dans les sols

Tableau 1.1. Contribution de différentes sources à l'enrichissement moyen annuel des terres émergées en ETM, d'après le rapport de Miquel (2001).

	Cuivre	Zinc	Cadmium	Plomb
Total (milliers de tonnes)	216	760	20	382
Déchets agricoles	55%	61%	20%	12%
Déchets urbains	28%	20%	38%	19%
Engrais	1%	1%	2%	1%
Retombées atmosphériques	16%	18%	40%	68%

2.2. Contamination et pollution des sols

Il existe en Europe un vide en termes de réglementations des teneurs maximales autorisées en métaux potentiellement toxiques dans les sols. En France, les principales références aux valeurs règlementaires des sols utilisés à des fins agricoles, tiennent dans la norme NF U44041 de 1985, la directive CEE n° 86/278 du 12 juillet 1986 et le décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 complété par l'arrêté du 8 janvier 1998 qui concernent aussi la teneur maximale autorisée en métaux des boues de stations destinées à l'épandage agricole. L'arrêté de 1998 ne tient compte que des valeurs totales en métaux, qui ne sont le plus souvent pas révélatrices des véritables propriétés de mobilité et de biodisponibilité des éléments traces dans les sols (Baize, 2002). On parlera alors de contamination lors de l'augmentation de la concentration d'un élément dans l'environnement, au-delà des valeurshabituellement rencontrées, sans préjuger de la modification de qualité qui peut en résulter (Alloway, 1997) et de pollution en cas d'accumulation en quantité telle que sa présence peut présenter un danger pour les organismes vivants ou compromettre l'usage qui est fait habituellement de l'environnement (Juste *et al.*, 1995).

2.3. Distributions dans l'espace des polluants

La pollution métallique varie généralement dans les trois dimensions de l'espace. Les concentrations montrent de grandes variations dans l'espace par rapport aux sources d'émission, le plus souvent avec de grands coefficients de variation mais il existe des zones de transition (Frassen *et al.*, 1997). Il est donc difficile de caractériser sur de grandes surfaces la variabilité des teneurs sur une zone contaminée par les retombées atmosphériques bien que les études montrent que la distribution de la pollution du sol autour des usines dépend de la distance et de la direction des vents dominants (Godin *et al.*, 1985; Meshalkina *et al.*, 1996). Pour interpréter les distributions en métaux en termes de quantité, et du devenir de ceux-ci en fonction du mode d'occupation il faut donc :

- identifier les voies d'apports et de transferts
- identifier les structures spatiales et quantifier les proportions des pools anthropiques et endogènes.
- estimer la variabilité totale, la part imputable à la variabilité " analytique " et celle provenant de l'hétérogénéité spatiale.
- évaluer les caractéristiques des sols en relation avec les évolution des teneurs en métaux au cours du temps.

- optimiser les plans d'échantillonnage (Arrouays *et al.*, 1995; Desaules *et al.*, 2000).

Or il n'existe pas de protocole établi (Meuli *et al.*, 1998), car la distribution spatiale des ETM dans les sols n'est pas uniforme. Elle peut varier à l'échelle microscopique ou macroscopique (Paz-Gonzalez *et al*., 2001), même lorsque les sources diffuses et les dépôts sont homogènes, les hétérogénéités des processus du sol sont telles qu'ils induisent des variations dans les concentrations (Atteia *et al.*, 1994 ; Paz-Gonzalez *et al*., 2001). Cependant une stratégie d'échantillonnage adaptée au type de pollution et usage des sols couplée aux outils géostatistiques (analyse à une variable, analyse multifactorielle, analyse de Cluster, MVDA, FA, test de Conover (Meshalkina *et al.*, 1995)) peut permettre d'évaluer, de cartographier les teneurs en métaux dans les sols (Einax *et al.*, 1990) et d'interpréter les structures de distribution en termes de dynamique des métaux dans les sols.

2.4. Distribution verticale des ETM à l'échelle du solum

La toxicité des métaux ne dépend pas uniquement de la concentration totale mais aussi de leur réactivité et mobilité avec les autres composants de l'écosystème (Abollino *et al.*, 2002). Ainsi de nombreux auteurs classent cette réactivité selon l'ordre Ni>Zn>Cu>Pb (Harter, 1983 ; Kabala and Szerszen, 2002). De façon générale la mobilité des métaux augmente avec l'acidité du milieu (Santillan-Medrano and Jurinak, 1975 ; Kabala and Szerszen, 2002). Cependant certains composants du sols peuvent jouer un rôle tampon vis à vis de cettemobilité. Ainsi les silicates, carbonates, phosphates, oxydes, argiles et matières organiques peuvent contribuer à la rétention des métaux. En effet le pH influence la CEC et la nature et la décomposition des matières organiques via la faune et la flore du sol. Les constituants du sol ainsi modifiés vont voir augmenter ou diminuer la capacité de complexation des éléments et ainsi la mobilité et biodisponibilité des ETM (McBride *et al.*, 1997; Sauvé *et al.*, 1997; Sauvé and McBride, 1998; Venditti *et al*., 2000). Cependant les métaux sont plus ou moins sensibles aux différents paramètres : Zn et Cd ont une solubilité sensible au pH et à la concentration alors que Cu et Pb semblent plus influencés par la matière organique (McBride *et al.*, 1997).

La distribution verticale des métaux est donc dépendante de l'environnement physico-chimique de l'élément, et du mode de transport de celui-ci. On retrouve cependant certaines distributions caractéristiques pour les sols soumis aux phénomènes de pollution atmosphérique, avec de fortes accumulations en surface et une décroissance rapide de la

pollution avec la profondeur (Sterckeman *et al.*, 2000; Sterckeman *et al.*, 2002; van Oort *et al.*, 2002).

2.5. Distribution des ETM à l'échelle des constituants et leurs microstructures

Les formes chimiques des éléments en traces (spéciation), leurs interactions et associations avec les différents constituants du sol (argiles, oxy-hydroxydes, carbonates, phosphates et matières organiques) conditionnent leur biodisponibilité pour les végétaux ainsi que leur mobilité par le transfert dans la solution du sol (Legret *et al.*, 1988).

Les phyllosilicates

Les phyllosilicates que l'on retrouve essentiellement dans la fraction argileuse (<2μm) des sol, sont des silicates d'alumine organisés en feuillets formés d'un empilement successifs d'octaèdres, $Al(O,OH)_6$ et de tétraèdres SiO_4. Des substitutions isomorphiques au sein de ces polyèdres se produisent et conduisent à la charge négative (charge permanente, indépendante du milieu) de la surface des argiles. Ce déficit de charge est alors compensé par des cations dans l'espace interfoliaire ou à la surface du minéral. A cette charge permanente s'ajoute une charge variable due à la présence de groupement hydroxyles sur les bordures. L'ensemble de ces groupement permettent la fixation des ETM (Charlet and Schlegel, 1999; Manceau *et al*., 1996; 2000; Duchaufour, 2001).

Les oxy-hydroxydes de fer et manganèse

Les oxyhydroxydes constituent avec les argiles une fraction importante du complexe d'altération (Alloway, 1997). La charge est uniquement due aux groupements hydroxyles de surface et est déterminée par les paramètres intrinsèques de la solution du sol (Thomas *et al.*, 1993; Manceau *et al*., 1996; 2000).

Les carbonates et les phosphates

Les carbonates et les phosphates doivent leur réactivité à l'hydratation de leur surface qui conduit à la formation de groupements $–CaOH^0$, $–POH^0$ (Thomas *et al.*, 1993; Bataillard, 2002). La dissociation de ces composés entraîne l'adsorption des métaux à leur surface. La précipitation ou co-précipitation de certains ETM avec ces composés sont également responsables de leur rétention dans les sols (Cotter-Howells & Caporn, 1996)

Les matières organiques.

Les matières organiques peuvent agir en tant que ligands sur les métaux, modifiant leur spéciation, leur dynamique et leurs impacts en tant que polluants. Les matières organiques interviennent dans la rétention des métaux par leurs groupements carboxyles R-COOH,

phénol R-OH, amines R-NH_2 et thiols R-SH. L'ensemble de ces composés à fort capacité d'échange, sont chargés négativement en milieu neutre ou à pH>5 selon les groupements considérés, et sont donc très réactifs vis-à-vis des ETM. Bien que l'étude de ce compartiment du sol soit délicate, on peut distinguer dans cette famille de composés organiques : i) les matières organiques humifiées composées d'acides fulviques, d'acides humiques et d'humine, ainsi que ii) des ligands organiques de faible poids moléculaire, essentiellement issus de l'activité biologique du sol (exsudats racinaires, etc.) (Duchaufour, 2001; Bataillard, 2002).

Cependant, l'affinité entre ETM et constituants varie selon le métal et le constituant considéré (tableau 1.2).

Tableau 1.2. Série d'affinité empirique des métaux pour les constituants du sol (Ross, 1994)

Matériel	Séquence d'affinité
Oxyde Al amorphe	Cu > Pb> Zn > Ni > Co >Cd
Oxyde Fe amorphe	Pb > Cu > Zn > Ni > Cd > Co
Goethite (FeOOH)	Cu > Pb > Zn > Cd
Hématite	Pb > Cu > Zn > Co > Ni > Mn
Oxydes Mn	Pb > Cu > Mn = Co > Zn > Ni
Acides fulviques (pH5)	Cu > Pb > Zn
Acides humiques (pH 4-6)	Cu > Pb >> Cd > Zn

Un métal peut donc se trouver associé aux différents constituants du sol sous les formes suivantes : (Alloway, 1995, 1997; Baize, 1997 ; Andersen *et al.*, 2002 ; Badawy *et al.*, 2002 ; Citeau *et al.*, 2003) (figure1.3):

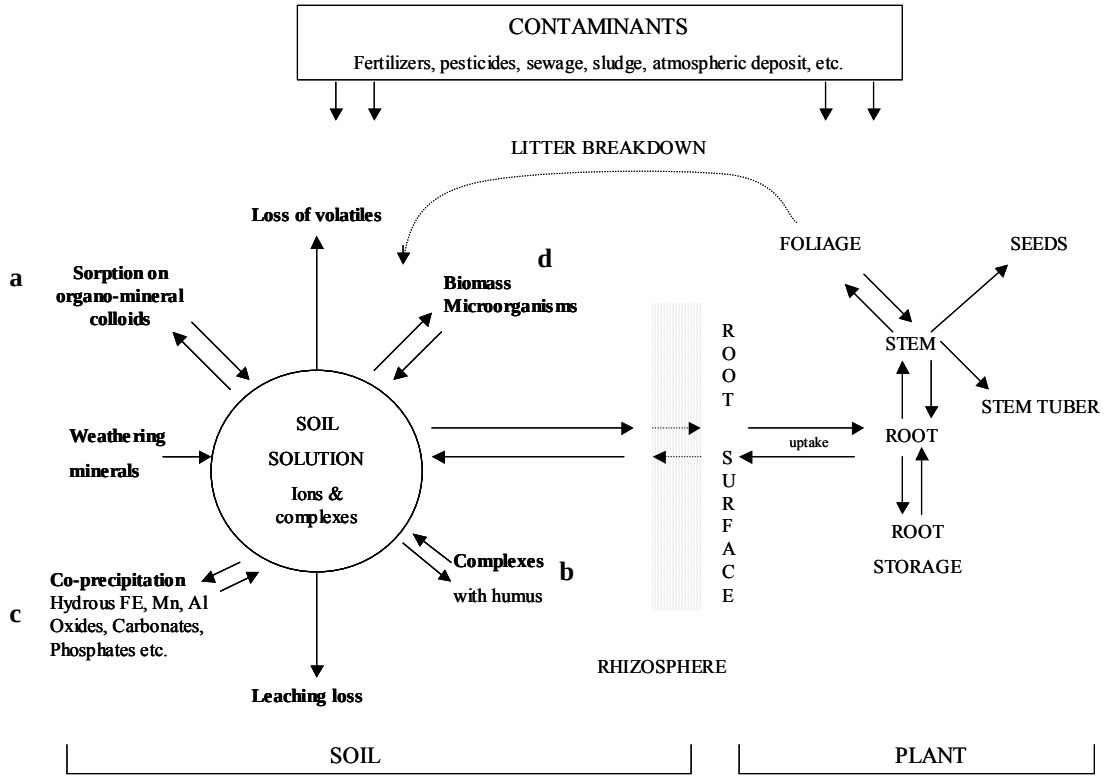


Figure 1.3. Dynamique des ETM dans le système sol – plante (adapté de Peterson & Alloway dans Alloway,1995))

- ionique libre, complexée ou sous forme colloïdale dans la solution du sol (a)
- absorbée par les méso et microorganismes (d)
- adsorbée à la surface des constituants organiques ou minéraux (b) et (c)
- incluse dans des minéraux primaires hérités de la roche mère, ou dans des minéraux secondaires suite à une précipitation, co-précipitation, ou une diffusion dans le réseau cristallin

3. PRINCIPAUX MÉTAUX ÉTUDIÉS :

3.1. Le Plomb

Le plomb, élément du groupe IV-A du tableau périodique, de masse atomique 207,2 g/mol, possède une structure électronique $[Xe]4f^{14}5d^{10}6S^{2}6p^{2}$. Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques (Adriano, 2001). Le plomb possède quatre isotopes stables (^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb, et ^{208}Pb) dont les pourcentages d'abondance sont respectivement : 1.48 %, 23.6 %, 22.6% , 52.3 %, et deux isotopes radiogeniques ^{210}Pb ($t_{1/2}$ = 22 ans) et ^{212}Pb ($t_{1/2}$ = 10 ans) souvent utilisés comme traceurs.

Les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32mg.kg^{-1} (Pais & Benton, 2000) et varient entre 2 et 200 mg.kg^{-1}. En France les teneurs naturelles de plomb dans le sol, hors anomalies géochimiques, varient entre 9 et 50 mg.kg^{-1} (Baize, 1997).

En 1979, la quantité de plomb introduit dans l'atmosphère par les activités humaines est 18 fois supérieure à la quantité de Pb d'origine naturelle (Pacyna, 1984). La principale source de plomb, jusqu'au début des années 90, provenait de l'utilisation de composés organo-métalliques comme anti-détonnant dans les moteurs à explosion. On estime ainsi que 95% de la pollution atmosphérique en plomb provenait du plomb des essences. Ces retombées atmosphériques représentaient en Europe d'après Alloway (1995) entre 87 et 536 g/ha/an. Ce Pb provenait également de l'industrie principalement sous forme de sulfure de plomb (galène (PbS)), des déblais industriels et de certains pesticides (disparus aujourd'hui).

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique (McKenzie, 1978; McKenzie, 1980; Hettiarachchi and Pierzynski, 2002). Ces interactions avec la phase solide contribuent à la faible solubilité et mobilité de cet élément (Santillan-Medrano and Jurinak, 1975; Eick *et al.*, 1999; Badawy *et al.*, 2002). Le coefficient de transfert du sol vis-à-vis des plantes est de l'ordre de 0.01à 0.1 et le temps de résidence est évalué de la centaine à des milliers d'années (Manceau *et al.*, 1996). L'immobilisation et la rétrogradation du plomb sous forme organique et minérale expliquent qu'il soit difficilement biodisponible sauf dans les cas exceptionnels de végétaux métallophytes (Dahmani-Muller, 1996). Sa mobilité peut être augmentée temporairement dans le cas d'hydromorphie (Charlatchka and Cambier, 2000). La concentration en ETM des galeries de vers de terre

montre que ces organismes sont un facteur déterminant du transport du plomb (Sterckeman *et al.*, 2000).

La toxicité du plomb vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce considérée et du substrat de culture dans une fourchette de 25 ppm pour la tomate à plus de 2000 ppm pour le riz (Adriano, 2001). D'une façon générale le plomb est 20 fois moins toxique que le Cadmium (Adriano, 2001). L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance (Bazzaz et al., 1974). Dans le sol, les micro-organismes sont plus sensibles que les plantes à la pollution en plomb. Cette toxicité vis-à-vis de la flore et faune du sol peut aboutir à l'inhibition de la nitrification.

3.2. Le Zinc

Le zinc, dernier élément de la première série de transition de la classification périodique des éléments, de masse atomique 65.37 g/mol, appartient au groupe II-B. sa structure électronique est $[Ar]3d^{10}4s^2$. En raison du remplissage complet de la couche 3d, le zinc est exclusivement présent sous l'état d'oxydation (+II) dans le milieu naturel. Ce élément possède 5 isotopes stable ^{64} Zn, ^{66} Zn, ^{67} Zn, ^{68} Zn et ^{70} Zn dont les abondances relatives sont respectivement 48.89%, 27.81%, 4.11%, 18.56% et 0.62%, et 6 isotopes radiogeniques identifiés ^{62} Zn, ^{63} Zn, ^{65} Zn ($t_{1/2}$ = 245 ans),^{69} Zn ($t_{1/2}$ = 55 min), ^{72} Zn et ^{73} Zn(Adriano, 2001). Les principaux gisements minéraux de zinc sont constitués de sphalérite et de wurtzitz (blende) (ZnS) et de smithsonite ($ZnCO_3$).

Les teneurs en zinc dans les sols varient entre 10 et 300 $mg.kg^{-1}$ et sont en moyenne de 50 $mg.kg^{-1}$ (Adriano, 1986; Pais & Benton, 2000). En France, les teneurs naturelles de zinc dans les sols, hors anomalies géochimiques, varient entre 10 et 100 $mg.kg^{-1}$ (Baize, 1997). Les différentes sources sont l'industrie principalement sous forme de sulfures (ZnS), l'épandage agricole d'effluents d'élevage ou de boues urbaines, l'activité urbaine et le trafic routier. Les apports par voie atmosphérique ont été estimés entre 80 et 500 g/ha/an (Baize, 1997).

Le zinc, relativement mobile est facilement adsorbé par les constituants du sol organiques et minéraux. Une baisse d'une unité pH multiplie la solubilité du zinc par 100. Dans les sols lessivés acides le Zn accompagne l'argile dans sa migration et s'accumule dans l'horizon enrichi en argile (Duchaufour 2001). Le zinc peut donc être mobile et migrer facilement en profondeur.

La toxicité du zinc vis-à-vis des plantes se traduisant par une chlorose en fer pouvant aller jusqu'à la nécrose des tissus, se situe vers des teneurs dans les sol de 150 $mg.kg^{-1}$ (Adriano, 2001). Cependant tout comme vis à vis du plomb les seuils de toxicité sont variables en fonction de variétés et des substrats de culture.

La phytotoxicité du zinc, est accrue par la pollution en Cd qui accompagne celle du Zn, elle touche tous les organismes vivants (flore et faune du sol). La toxicité en Zn est accrue par l'acidité du milieu. Les apports excessifs de boues contaminées en zinc peuvent conduire à une diminution de l'activité microbienne, à une réduction de la décomposition de la litière, à une diminution de la fixation symbiotique de l'azote, se traduisant par une diminution de la croissance des plantes (Adriano, 2001).

3.3. Le cadmium

Le cadmium, de masse atomique 112.4 g/mol et de configuration électronique $[Kr]4d^{10}5s^2$ est comme le zinc un métal de transition dans le groupe II-B du tableau périodique. Il possède 8 isotopes stables ^{106}Cd (1.22%), ^{108}Cd (0.88%), ^{110}Cd (12.39%), ^{111}Cd (12.75%), ^{112}Cd (24.07%), ^{113}Cd (12.26%), ^{114}Cd (28.86%) et ^{116}Cd (7.58%). Dans la nature le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+II) de manière stable. La forme la plus fréquente est le sulfure de cadmium (CdS), mais on le trouve également sous forme d'hydroxydes ou formant des complexes avec les ions ammonium et cyanides (Adriano, 2001).

Le cadmium est un sous produit du raffinage du zinc, plomb, et cuivre. Il est utilisé dans l'industrie automobile, dans la fabrication du polyvinyle et dans les batteries. Il est également introduit dans le sol par le biais des fertilisants phosphatés. Les teneurs naturelles de cadmium dans les sols sont comprises entre 0.06 et 1.1 $mg.kg^{-1}$ (Alloway, 1995; Pais & Benton, 2000). En France les teneurs naturelles du cadmium, en dehors d'anomalies géochimiques, varient entre 0.05 et 0.45 $mg.kg^{-1}$ (Baize, 1997). Le cadmium peut être retenu par la matière organique et les hydroxydes de fer. La mobilité du cadmium est supérieure à celle du zinc, bien que limitée par l'affinité de cet élément vis-à-vis de la matière organique, et est essentiellement pH dépendante (Adriano, 2001).

La biodisponibilité du cadmium vis-à-vis des plantes et de la faune et flore du sol varie en fonction de pH, de la CEC, du potentiel d'oxydoréduction, de la quantité de matières organiques et de la fertilisation du milieu, mais également en fonction des espèces considérées.

Le cadmium est toxique à des teneurs inférieures aux autres éléments. La toxicité de Cd vis-à-vis des plantes dépend de l'espèce et de la variété étudiée (de 4 ppm (concentration de Cd dans l'eau) pour les épinards à plus de 640 ppm pour certaines variétés de riz). De façon générale les racines de plantes sont affectées dès le seuil de 1mg.kg^{-1} de Cd dans le sol et les symptômes de toxicité apparaissent à partir de 5ppm (Adriano, 2001). Les symptômes de toxicité chez les plantes se traduisent par la chlorose en fer des plantes et une diminution de la croissance pouvant aller jusqu'à la nécrose. Dans les sols et la litière la pollution en cadmium s'accompagne d'une inhibition de la faune et flore du sol et donc d'une diminution de la décomposition de la matière organique. Le cadmium, dont la principale voie de contamination est l'ingestion, est également toxique pour l'homme.

Chapitre 2

Démarche, Approche & Site d'Étude.

Démarches, Outils et techniques & Site d'Étude

1. DÉMARCHES

Si la connaissance des teneurs en métaux contenus dans un sol constitue une donnée essentielle pour une première estimation de l'ampleur de la contamination, ce sont davantage les formes chimiques sous lesquelles se trouvent les éléments et les conditions physico-chimiques et biologiques du milieu qui permettent la définition du risque et du devenir de ces polluants. Cependant dans les sols, la spéciation est souvent difficile à établir de par la complexité du milieu. Ainsi pour répondre au mieux aux objectifs de ce travail qui étaient de relier l'occupation (couverture végétale et utilisation par l'homme) des sols au devenir des polluants métalliques, la démarche consiste à étudier la distribution des métaux à des échelles croissantes (petite région, parcelle, solum, horizons et constituants) afin de comprendre l'incorporation et les localisations pour aboutir à la mobilité *via* l'extractabilité des ETM dans les sols. Ce type d'étude peut être mené dans le cas de pollutions "simples" (une source unique, centrale) qui créent une pollution à teneurs décroissantes en fonction de la distance et sur des sols de même type mais sous usages différents. Le site de Mortagne du Nord, retenu pour cette étude, est un bon exemple de sites pollués par les retombées atmosphériques de l'activité métallurgique.

1.1. Évaluation du devenir des ETM dans les sols par l'étude de la distribution de leurs teneurs totales en métaux à différentes échelles.

Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle de la zone agricole.

Les émissions atmosphériques des sites industriels, dont le mode principal de propagation est le vent, contaminent de grandes surfaces et étendent la pollution bien au-delà des complexes industriels proprement dits. Les distributions des retombées atmosphériques au sein de ces périmètres répondent à des lois simples de distribution en fonction des vents dominants et de l'éloignement à la source (Godin *et al*., 1985). Cependant, le mode d'occupation et entre autres la présence de forêts semble modifier cette loi. En effet, les forêts constituent des pièges à poussières interceptant des polluants de par l'importance de leur surface foliaire. De plus les sols sous forêt présentent une plus forte mobilité de zinc et du cadmium de par l'acidité du milieu (Citeau *et al.*, 2003). Ainsi, à l'échelle de la petite région incluant une vaste étendue de sols agricoles, cultivés et en prairies, mais aussi des surfaces

boisées, l'objectif était d'évaluer i) l'importance de la contamination du périmètre agricole relativement à celle de l'ancien site industriel, afin de cerner la distribution spatiale des retombées atmosphériques dans l'horizon de surface ii) de déterminer l'impact du mode d'occupation sur la distribution des métaux polluants 50 ans après l'arrêt de l'activité industrielle. Trois séries de prélèvements ont été réalisées pour estimer l'étendue de la dispersion de la pollution ainsi que son devenir sur l'ensemble du périmètre agricole et industriel. Une première série de prélèvements menée en 1997 (S. Espagnol) a été réalisée de façon systématique suivant une grille d'échantillonnage délimitant 600 surfaces élémentaires de 5 ha afin d'estimer la distribution actuelle de la pollution. Cette première campagne de prélèvements a été complétée en 1998, entre autres par l'échantillonnage selon quatre transects suivant la direction des vents dominants et un gradient décroissant de pollution reliant les sols agricoles et une forêt domaniale (Le Mot, 1998). Enfin, une troisième série de 33 prélèvements a été menée en 2002 suite aux résultats de la campagne de 1998 afin de mieux caractériser les zones humides de transition Forêt- Culture.

Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle des solums.

L'approche classiquement utilisée en termes de recherche environnementale repose sur l'évaluation statique de l'analyse des teneurs totales en ETM à la surface des sols. Cependant les ETM s'incorporent aux sols et peuvent être mobiles dans l'espace et le temps, il est donc important à l'échelle du solum de considérer leur dynamique d'incorporation, leur mode de transfert, ainsi que leur spéciation dans le milieu. L'ensemble des paramètres physico-chimiques des sols régis par leur fonctionnement traduisant leur occupation devient alors un facteur clé pour connaître la mobilité passée et les risques avenirs des métaux, issus de la pollution, encore présents dans un échantillon prélevé entre 0 et 30 cm à un temps "t", leur distribution et leur disponibilité dans les sols et la solution des sols. Dans notre démarche nous associons contamination passée et distribution actuelle des métaux à une étude du fonctionnement des sols afin d'émettre des hypothèses quant au vecteur de transfert des polluants métalliques. Nous avons donc travaillé de la surface jusqu'à environ 1m de profondeur en considérant les principaux horizons : A (ou L en fonction du mode d'occupation), B et C.

Distribution des éléments traces métalliques à l'échelle des fractions granulométriques des horizons.

La finalité d'étude à cette échelle est d'évaluer, qualifier, et quantifier les différences de distributions des ETM au sein des différents horizons des solums et d'en déduire des associations privilégiées entre les métaux, les constituants et les agrégatsdu sol. L'approche

utilisée se base sur une approche des compartiments fonctionnels (assemblages plasmiques stables d'origine pédologique (revêtements) ou liés au fonctionnement du sol (agrégats et microagrégats) qui jouent un rôle important dans la rétention des ETM. Il s'agit alors d'identifier et de caractériser des compartiments accumulateurs de métaux et de les confronter au fonctionnement du sol afin d'en expliquer la formation et la réactivité.

Approche de la mobilité par des extractions chimiques

La mobilité potentielle des polluants à été étudiée via des extractions cinétiques et à 24 h à l'EDTa sur l'ensemble des horizons des sols considérés. Cette approche est importante en terme de gestion du risque engendré par une pollution puisqu'elle va permettre de pondérer les teneurs totales en élément par la prise en compte de leur localisation et mobilité par leur extractabilité.

1.2. Choix des polluants métalliques

Pour ce travail nous avons retenu des polluants métalliques dont la mobilité est différente, avec des comportements chimiques contrastés permettant de révéler des dynamiques caractéristiques dans les sols. Ainsi parmi les polluants les plus rencontrés dans les sols (Zn, Pb, Cd, Cu), nous avons retenu le zinc élément mobile souvent comparé au Cd quant à sa mobilité ; le cadmium pour sa mobilité et sa toxicité, puis le plomb, considéré comme élément très peu mobile, ayant une forte tendance à s'accumuler dans l'horizon de surface des sols. Les polluants étudiés doivent présenter un mode de dissémination simple (retombées atmosphériques à partir d'une source unique et centrale, assurant ainsi une nature homogène des polluants. Les teneurs en ETM doivent être significativement supérieures aux valeurs du fond géochimique local, sans pour autant que ces secteurs soient identifiés comme fortement contaminés. A défaut de parcelle témoin non contaminée, La part géogène des ETM sera définie par la valeur agricole habituelle à partir d'une moyenne des teneurs totales en éléments, dans les horizons de surface et en profondeur, issues de la base de données de Mortagne du Nord dont les teneurs en Fe et argile sont comparables à celles des sites étudiés.

1.3. Choix des deux solums étudiés

La finalité est d'évaluer l'impact du mode d'occupation *via* l'étude du fonctionnement des sols (l'activité macro et microbiologique, l'agrégation, conditions physico-chimiques du milieu etc.…) sur la distribution verticale des ETM. Cette étude d'impact de l'utilisation agricole des sols sur son fonctionnement et *in fine* sur le devenir des métaux nécessite deux

systèmes contrastés dont seul le mode d'occupation diverge de façon pérenne, toutes choses étant égales par ailleurs, afin de garantir l'homogénéité sur le plan de la pollution métallique (distance et orientation similaires de la source d'émission), nature des matériaux parentaux.

Ainsi nous avons travaillé sur deux systèmes différents : i) un système de prairie permanente (PP), et ii) un système de culture (CA), qui diffèrent par un mode d'occupation continu et contrasté depuis 100 ans. Ainsi sous des conditions d'usage pérenne, chaque type d'occupation a fortement marqué le sol. Dans ces systèmes plusieurs hypothèses quant aux facteurs de la distribution verticale des polluants peuvent être avancées et vérifiées tout au long de ce travail, à savoir une incorporation mécanique par le biais de la bioturbation en prairie (PP) et un transfert colloïdal et particulaire dans le système de culture (CA) (Figure 2.1).

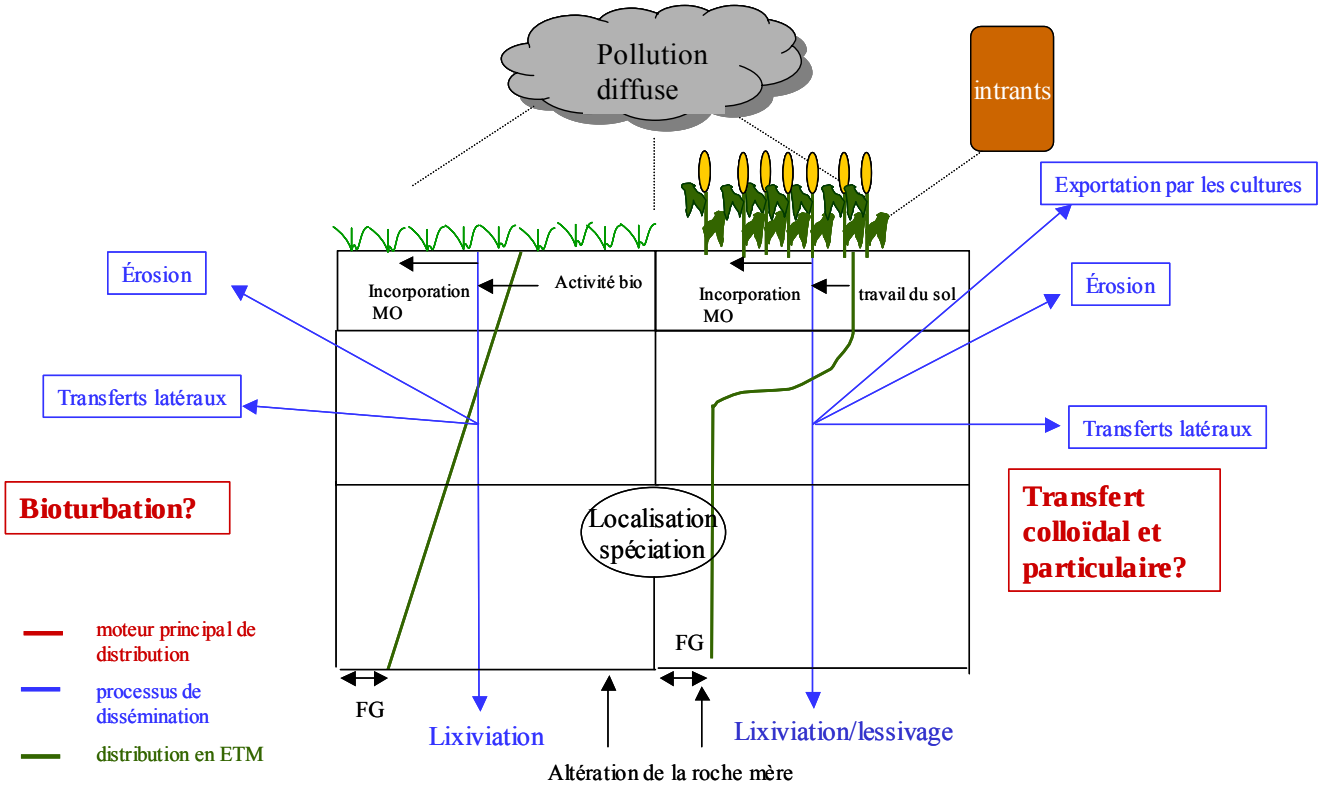


Figure 2.1. Hypothèses quant à l'influence du mode d'occupation sur la distribution verticale des ETM

2. OUTILS ET TECHNIQUES

2.1. Distribution des polluants à l'échelle du périmètre agricole

Le choix de la distribution des points de prélèvement dans l'ensemble de la zone agricole

Le plan d'échantillonnage a été réalisé suite à une étude préliminaire à l'aide de cartes topographiques (1/25000). L'utilisation de photographies aériennes (IGN, 1951, 1957, 1974, 1983, 1995), a permis d'obtenir des précisions supplémentaires sur le parcellaire, le mode d'occupation des sols et son évolution au cours du temps.

L'ensemble de cette zone présente de nombreuses contaminations localisées de polluants métalliques liés à l'utilisation de scories, de déchets comme remblais. Nous nous sommes donc fixé des règles strictes quant au lieu et mode de prélèvement. Nous avons préféré les zones homogènes, en évitant les parcelles agricoles trop petites, les situations trop proches des routes et des chemins, les zones proches de bâtiments ou d'obstacles susceptibles d'intervenir dans la dissémination des polluants par les vents.

Mode de prélèvement et données acquises

Les échantillons ont été prélevés sur une épaisseur de 30 cm en réalisant 5 prises disposées selon le schéma suivant afin de limiter l'hétérogénéité horizontale du milieu (Figure 2.2).

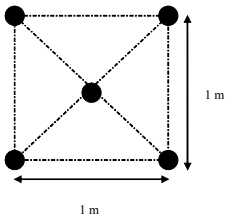


Figure 2.2. Mode de prélèvement

Le choix d'une épaisseur constante de prélèvement de la couche 0-30 cm, sans distinction vis-à-vis de l'occupation des sols, permet la comparaison de stocks de polluants. Sachant que les dépôts de polluants métalliques sont annuellement labourés et incorporés dans le sol sur une épaisseur d'environ 30 cm, nous avons cherché à reproduire un même effet de dilution des retombées atmosphériques en mélangeant les horizons pédologiques présents dans les 30 premiers centimètres des systèmes sous prairie et forêt, afin de s'affranchir des différences induites par les pratiques culturales.

L'ensemble des points prélevés a été renseigné en teneur en métaux, potentiel d'oxydo-réduction, pH eau, Carbone organique, texture, mode d'occupation, coordonnées Lambert, afin d'expliquer la variabilité spatiale de la contamination actuellement observée.

Traitement spatial de la pollution en métaux.

La spatialisation des données du périmètre agricole de Mortagne a été réalisée à l'aide d'outils géostatistiques afin d'appréhender sous différents aspects la contamination et favoriser une interprétation croisée des résultats : observations et causes de ces observations.
Le traitement géostatistique a été réalisé en collaboration avec l'unité de science du sol de l'INRA d'Orléans. La méthode géostatistique a été initiée en 1965 et procède en deux étapes : l'analyse des structures spatiales des variables étudiées (des teneurs en ETM dans notre cas) puis l'estimation par Krigeage qui permet la réalisation des cartes.

L'outil utilisé pour analyser la structure spatiale des teneurs en ETM est le variogramme permettant de mesurer la variabilité à différentes échelles d'une variable régionalisée z(x). En pratique, on réalise une mesure de dissemblance entre deux données z_1 et z_2 situées en deux points x1 et x2 d'un domaine spatial (D). Cet écart entre deux valeurs, désignée par γ*, vaudra

$$\gamma^*=\frac{(z_2-z_1)^2}{2}, \qquad (1)$$

c'est-à-dire la moitié du carré de la différence entre les deux valeurs. On fait dépendre la dissemblance γ* de la distance et de l'orientation d'une paire de points, en définissant le vecteur $h= \mathbf{x}_2-\mathbf{x}_1$, indifférent de la position de la paire dans le domaine étudié

$$\gamma^*(\mathbf{h},\mathbf{x}_1)=\frac{1}{2}\left[z(\mathbf{x}_1+\mathbf{h})-z(\mathbf{x}_1)\right]^2. \qquad (2)$$

Pour cela on calcule la moyenne des dissemblances $\overline{\gamma^*}$ entre les valeurs pour les $n_{\mathbf{h}}$ paires de points reliées par un vecteur **h** donné pour une maille donnée.

$$\overline{\gamma^*}(\mathbf{h})=\frac{1}{2n_{\mathbf{h}}}\sum_{\alpha=1}^{n_{\mathbf{h}}}\left[z(\mathbf{x}+\mathbf{h})-z(\mathbf{x})\right]^2. \qquad (3)$$

On obtient la notion de variogramme expérimental. Habituellement, on observe que la dissemblance des valeurs augmente en fonction de l'éloignement spatial des points de mesure et atteint un palier aux grandes distances.

Ce variogramme expérimental est ensuite ajusté sur des structures théoriques connues en vue de l'estimation par krigeage. Le krigeage ordinaire est l'estimation d'une valeur inconnue en un point arbitraire. Il consiste en une opération qui est répétée en chaque nœud $\mathbf{x}_0$ d'une grille régulière recouvrant le domaine étudié.

Soit $\mathbf{x}_\alpha$, l'ensemble des points échantillonnés dans un domaine D. On désire estimer une valeur z^* en un point $\mathbf{x}_0$. La nouvelle valeur z^* est estimée par une moyenne pondérée de données $z(\mathbf{x}_\alpha)$

$$z*(\mathbf{x}_0)=\sum_{\alpha=1}^{n} w_\alpha z(\mathbf{x}_\alpha). \qquad (4)$$

Les n pondérateurs w_α sont calculés de façon à assurer que l'estimation $z*(\mathbf{x}_0)$ soit sans biais et que la variance de l'erreur d'estimation soit minimale.

Pour obtenir une erreur d'estimation nulle en moyenne, on impose la condition $\sum_{\alpha=1}^{n} w_\alpha=1$. Cette condition exprime le fait que dans le cas extrême où les données sont égales à une constante dans le domaine D, la valeur estimée reproduira cette constante.
La grille d'interpolation choisie pour la réalisation des cartes est à une résolution de 0.1km.

2.2. Distribution verticale des polluants et fonctionnement des sols à l'échelle du solum

Évaluation de la distribution verticale du Zn et du Pb.

L'évaluation de la distribution des polluants à l'échelle des solums a nécessité l'ouverture de fosses avec une étude pédologique détaillée des deux systèmes. Suite à ces observations de terrain nous avons procédé à deux séries de prélèvements i) par horizons de sol (entité morphologique homogène, délimitée dans l'espace et ii) systématiques de 5 en 5cm afin de mettre en évidence des variations ponctuelles et de définir plus précisément les limites d'horizons. Sur l'ensemble des horizons ont été évaluées les densité apparentes par la technique de prélèvements de cylindres selon la norme NFX31-501 (AFNOR, 1996).Le calcul des teneurs totales en ETM a ensuite permis pour chaque solum de faire une description fine de la distribution des polluants dans le sol.

Afin de pouvoir comparer les différents horizons entre eux et les deux solums, nous nous sommes affranchis de la variabilité introduite par les différences d'épaisseurs d'horizons

et de densité en ramenant les teneurs totales en stocks (= quantité d'ETM par m^2 de sol). Ces stocks d'éléments ont été calculés en multipliant les teneurs par l'épaisseur et la masse volumique de l'horizon.

Stock = concentration massique x densité x épaisseur de l'horizon

$[g/m^2] = [g/kg] \times [kg/ m^3] \times [m]$

L'ensemble des mesures n'a été réalisé qu'en une seule répétition, au vu du nombre important d'analyses. Cependant sur l'ensemble du travail nous avons validé les résultats en vérifiant que la somme des stocks mesurés pour chaque fraction était équivalente au stock de métal total, que ce soit pour un horizon ou pour tout le solum. Cette approche en termes de stocks a été menée sur l'ensemble des échelles d'étude.

Caractérisation du fonctionnement du sol

La caractérisation des constituants et du mode de fonctionnement du sol a été effectuée à l'aide d'observations micromorphologiques sur des échantillons non perturbés, imprégnés dans de la résine et découpés en lames minces. L'étude de ces lames par microscopie optique permet de déterminer les relations spatiales entre les constituants du sol, afin d'en déduire les relations fonctionnelles, chronologiques et décrire les grands traits pédologiques dans le but d'obtenir des informations sur la pédogenèse passée et actuelle (porosité, organisation des constituants, état d'altération, assemblages plasmiques tels que les revêtements d'argile, de matières organiques ou de fer, associations organo-minérales …).

2.3. Approche de la spéciation des métaux dans les compartiments fonctionnels du sol.

Détermination des compartiments fonctionnels

L'étude quantitative et qualitative des ETM à l'échelle des constituants et compartiments fonctionnels du sol nécessite leur séparation. Différents types d'extractions chimiques spécifiques ou séquentielles, impliquant des réactifs d'échange, des complexants ou des réactifs détruisant la phase porteuse des métaux ont été développées afin de préciser les compartiments du sol avec lesquels les métaux sont associés. Cependant le manque de sélectivité des extractants, la possibilité de réadsorption des cations solubilisés, ou encore la destruction des certains compartiments du sol sur l'ensemble des méthodes suscitent de nombreuses controverses sur la signification des résultats ainsi obtenus.

Ainsi pour pallier ces difficultés, nous avons utilisé une approche complémentaire visant à séparer les différentes phases solides suivant leurs propriétés granulo-densimétriques.

Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive. La dispersion dans l'eau permet de préserver les compartiments fonctionnels du sol tout en limitant les redistributions et les déséquilibres chimiques induisant des migrations de métaux entre les différentes fractions et excluant les problèmes liés à la sélectivité des extractants. De plus cette technique aboutit à l'isolement de phases concentrées en ETM et ouvre ainsi la possibilité de leur étude par le biais d'autres techniques telles que la diffraction des rayons X ou la microscopie analytique, inopérantes pour des échantillons possédant des concentrations trop faibles.

Ce fractionnement granulométrique a été établi à partir du protocole défini par la norme NF X31-107 et modifié afin d'exclure l'utilisation de dispersants chimiques (Figure 2.3).

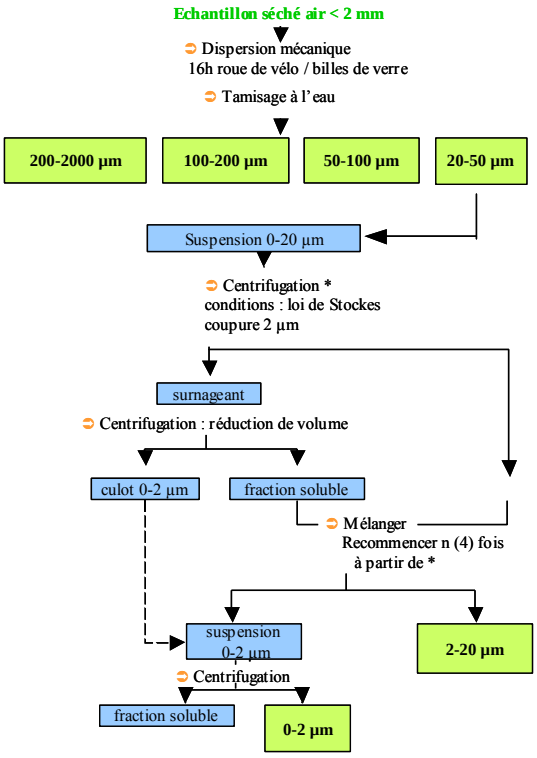


Figure 2.3. Protocole de fractionnement granulométrique

Détermination de la nature des compartiments fonctionnels dégagés et détermination du vecteur de transport des ETM dans les différents systèmes.

Une fois les phases accumulatrices de métaux mises en évidence, un certain nombre de manipulations ont été mises en place afin de définir au mieux leur composition. En effet, La technique de séparation adoptée présente l'avantage de préserver les agrégats stables du

sol, c'est pourquoi dans un but de caractérisation, nous avons appliqué sur les phases les plus réactives différentes énergies de dispersion (bac à ultrasons et sonde à ultrasons) afin d'obtenir les phases les plus pures possible. Ces phases ont ensuite été analysées de façon globale en microscopie électronique à balayage et de façon élémentaire par le biais de la diffraction des rayons X (définition des phases minérales), par l'analyse thermo différentielle (caractérisation des types de matières organiques et phases argileuses) et des analyses totales en carbone et ETM suite aux désagrégations. L'ensemble de ces données couplées à l'analyse micro-morphologique a permis de mettre en évidence des vecteurs de distribution des différents éléments en fonction du système étudié.

2.4. Différentes approches de la mobilité et évaluation des proportions endogènes et exogènes des ETM.

Tout au long de cette étude nous nous sommes efforcés d'avoir une vue dynamique de l'intégration des polluants métalliques dans les sols. Pour cela en fonction de l'échelle de travail nous avons confronté les teneurs totales ou exprimées en stocks des ETM à des facteurs pédologiques relativement simples à obtenir. Cette étude couplée a permis de dégager un certain nombre d'hypothèses qui seront vérifiées à la fin de ce travail par le biais de l'analyse isotopique du plomb.

Utilisation du rapport Zn/Pb pour une vision dynamique de la mobilité des ETM à l'échelle d'un périmètre agricole.

Le rapport Zn/Pb nous donne une vision relative de la mobilité d'un élément considéré comme mobile en fonction d'un élément considéré comme peu mobile. Initialement dans notre zone d'étude le rapport était voisin de 4. En effet si l'on considère le Pb comme un élément non mobile, il suffit alors de prendre le rapport Zn/Pb maximal mesuré sur l'ensemble du périmètre et de le considérer, sinon comme le rapport initial, comme le plus proche de celui-ci. Aujourd'hui en fonction de la texture du sol, de paramètres physico–chimiques tels que le pH ou le pE, et de l'occupation des sols, ce rapport a évolué.

Quantification des parts endogènes et exogènes des ETM et dynamique d'incorporation au sein d'un solum par l'approche typologique

Nous avons travaillé sur deux solums se différenciant uniquement par le mode d'occupation, toutes choses étant égales par ailleurs. Ce cas de figure nous a permis d'appliquer l'approche typologique proposée par Baize en 1997 reposant sur la corrélation linéaire entre un métal endogène et une variable pédologique caractéristique comme la teneur

totale en fer ou en argile mesurée sur une même série ou type de sol. Ainsi cette relation établissant le fond géochimique permet de détecter des valeurs anormalement élevées attribuables à l'apport exogène. Cette approche a été menée tout au long du solum, ce qui nous a permis d'établir d'une part des modèles de distribution de la pollution en fonction des différents modes d'occupation et d'autre part de mettre en évidence la migration des certains polluants en profondeur.

Cinétique d'extraction à l'EDTA : approche de la mobilité des polluants à l'échelle des horizons de sols

L'approche cinétique consiste en l'évaluation de la dynamique des extractions des ETM à l'aide d'un chélatant. Il s'agit donc d'étudier la cinétique de la désorption d'un métal trace lié à des compartiments fonctionnels du sol. Cette approche a l'avantage d'indiquer en plus des classiques équilibres de distribution, la labilité relative des complexes formés entre les métaux et le matériau étudié. La littérature présente différents modèles essentiellement empiriques permettant de simuler efficacement les courbes d'extraction. Nous avons retenu le modèle cinétique du 1er ordre, développé par A. Bermond (1998), à compartiments multiples, permettant de déterminer des vitesses de dissociation métal-compartiment de sol, même si le nombre et la nature des ligands sont inconnus. L'ajustement des courbes expérimentales à l'aide du modèle à deux compartiments permettra de faire pour chaque polluant une discrimination en cation rapidement extrait et cation lentement extrait. Nous considèrerons par la suite que la fraction la plus rapidement extraite est une estimation de la quantité de cations mobilisables à court terme et donc potentiellement toxiques. Cette modélisation suppose un certain nombre d'hypothèses dont : la succession des réactions, et l'utilisation de l'extractant en large excès. Les résultats de cette approche couplés au fonctionnement du sol et à l'estimation des parts endogène et exogène de la pollution permet d'émettre des hypothèses quant à l'incorporation en fonction de l'origine de la pollution et de sa localisation dans les différents horizons.

Vérification de l'ensemble des conclusions par le biais de l'outil isotopique appliqué au plomb.

Dans le cas du plomb, l'utilisation de la composition isotopique de cet élément permet une discrimination qualitative et quantitative des parts endogènes et exogènes dans les sols. Le plomb possède quatre isotopes stables : ^{204}Pb, ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb. L'abondance en ^{204}Pb, élément non radiogénique, étant constante dans le temps à la différence des trois autres isotopes, les abondances relatives des isotopes de plomb exprimées par rapport à de l'isotope ^{204}Pb permettent une datation. Cependant la faible proportion de l'isotope non radiogénique

contraint à utiliser dans les études environnementales le plus souvent le rapport isotopique $^{206}Pb/^{207}Pb$. La composition isotopique du plomb d'un matériau varie donc en fonction de la composition isotopique initiale du Pb, du rapport U/Pb et de l'age du matériau. Ce qui confère aux différents matériaux une signature isotopique en plomb spécifique. Cette spécificité du signal en fonction du matériau peut alors permettre de supposer que le plomb endogène d'un système étudié aura un signal isotopique différent de celui du plomb exogène. Cette approche appliquée à nos deux systèmes et confrontée à l'historique de la pollution viendra donc confirmer ou infirmer nos différentes conclusions sur l'évaluation dynamique de l'incorporation des ETM dans les sols par le biais d'outils pédologiques tels que des facteurs physico-chimiques ou micro-morphologiques.

De plus une différenciation au sein du compartiment exogène des sources (essences, industrie, intrants) menée le long des solums a permis de souligner l'influence du mode d'occupation des sols sur la composition des stocks de plomb exogène. Ces différentes sources anthropiques aboutissent à une signature anthropique atmosphérique variable dans le temps en fonction de la proportion de chacune d'elles. Les signatures du sol se distribuent alors le long d'une droite de mélange entre un pool anthropique (essence + industrie+ intrants) et un pool naturel (endogène).

3. DESCRIPTION DU SITE DE MORTAGNE DU NORD

3.1. Localisation du site

Le site d'étude est localisé dans le département du Nord à la frontière Franco-belge, dans la plaine alluviale de la Scarpe et de l'Escaut, à la confluence des deux rivières, à une vingtaine de kilomètres au nord-est de Valenciennes. Il s'agit de la zone agricole périphérique d'un ancien complexe industriel qui se composait d'une zinguerie et d'une usine de production d'acide sulfurique.

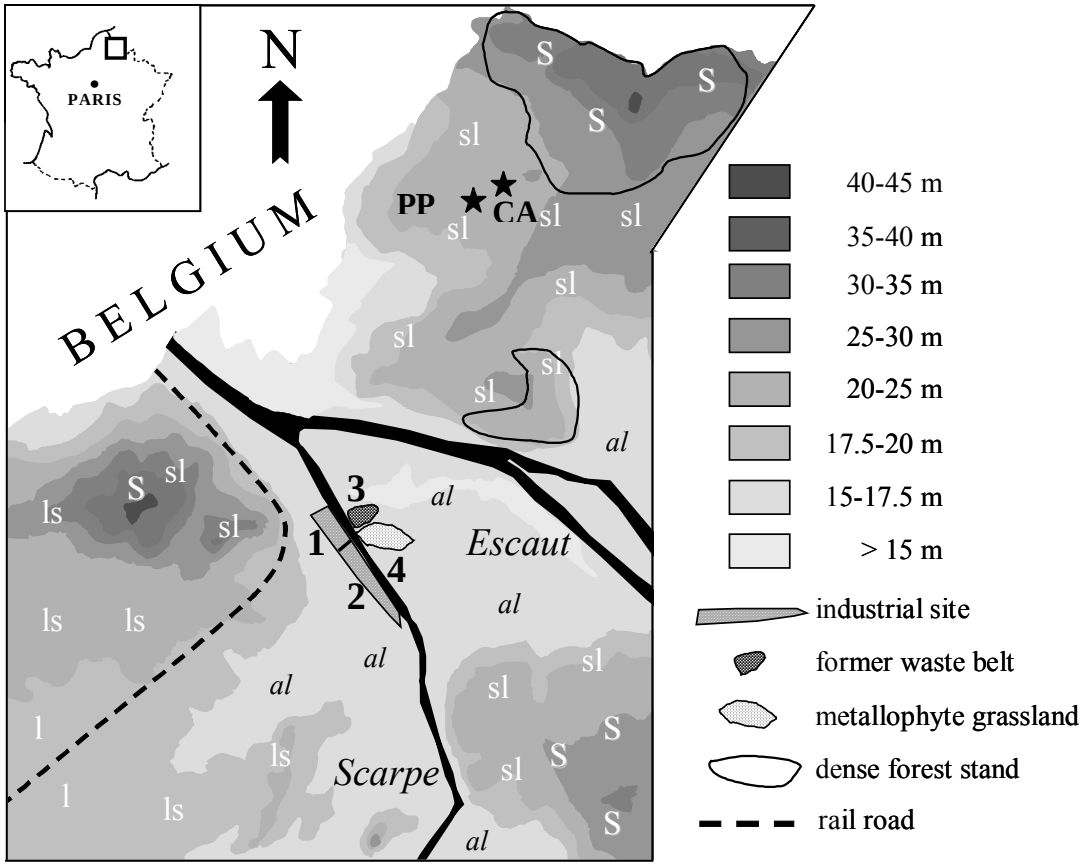


Figure 2.4. Carte topographique schématique de la zone d'étude avec la localisation de l'ancien complexe industriel comprenant la zinguerie (1), l'usine d'acide sulfurique (2), le terril (3), la pelouse métallicole (4), la prairie permanente (PP)et le sol de culture (CA). La texture des sols est notée : al matériau alluvial, l = sols limoneux, ls = sols limono-sableux, sl = sols sablo-limoneux, S = sols sableux

3.2. Historique de site

L'activité métallurgique débute en 1901 avec la zinguerie, l'usine de production d'acide sulfurique n'est construite qu'en 1924, et une usine de production de plomb est mise en fonctionnement après 1926 pour quelques années. Jusque dans les années 60, le complexe connaît une activité discontinue ponctuée par les guerres, les changements de direction, les modifications du mode et du type de production et le cours mondial du zinc. L'activité de la zinguerie cesse totalement en 1963 et l'usine d'acide sulfurique fonctionne jusqu'en 1968, date à laquelle le complexe industriel ferme définitivement (Hardy, 1970).

3.3. Présentation des unités du périmètre d'étude

Trois unités se distinguent sur le de Mortagne du Nord (Figure 2.4):

- La zone correspondant à l'ancienne usine de fonderie de zinc sur le secteur nord de la friche , en activité discontinue entre 1901 et 1963. La pollution du terrain résulte principalement des résidus de minerais, de scories, et de remblais divers. Depuis 1989 ce site a été réhabilité par la commune en détruisant le bâti puis en nivelant et recouvrant de 20 cm de terre calcaire le site.

- Les terrains correspondant à l'ancienne usine de production d'acide sulfurique sur la portion sud de la friche, en activité entre 1924 et 1968. Le sous-sol est constitué de remblais et de déchets de l'activité de transformation de la blende afin d'en extraire le soufre et de produire H_2SO_4 à partir de gaz sulfureux. Ce site fortement contaminé en sulfures de zinc, plomb et cadmium à été réhabilité en 1989 par les Voies Navigables et est utilisé comme zone de dépôts de boues de curage.

- La pelouse métallicole à l'est de l'ancienne zinguerie. Il s'agit d'un terrain d'alluvions fluviatiles relativement peu perturbé. Une végétation métallophyte très spécifique s'y est développée (*Armeria maritima ssp halleri, Cardaminopsis halleri* et *Agrostis tenuis*), en raison de la forte contamination due aux dépôts de poussières provenant du terril de l'usine situé à proximité, jusqu'au début des années 70.

- Le périmètre agricole s'étend sur une surface de plus de 3000 ha et présente des contaminations importantes en zinc, plomb et cadmium dues à la dispersion par voie atmosphérique de cendres et de poussières de scories lors de l'activité de l'usine, ainsi qu'à la réutilisation plus ponctuelle de scories et de divers déchets issus des procédés de fabrication mis en œuvre (Caulier, 1982; van Oort & Thiry, 1996; Espagnol, 1997;Thiry & van Oort, 1999).

Le site de Mortagne du Nord est représentatif des sols agricoles affectés par des " pollutions diffuses de proximité" : les émissions de poussières de sites industriels retombant à la surface des sols agricoles avoisinants. Au sein de ce site, plusieurs situations agro-pédologiques ont été identifiées avec des modes d'occupations contrastées et des historiques connus (van Oort *et al.*, 2001; van Oort *et al.*, 2002). Celles-ci garantissent l'homogénéité sur

le plan de la pollution métallique (distance et orientation similaires de la source d'émission), et sur celui de la nature des matériaux parentaux. Ce site réuni donc les conditions nécessaires pour l'étude du rôle de l'usage des sols sur le devenir des polluants métalliques.

3.4. Voies de communication

La zone d'étude est traversée par (Figure 2.5) :

- Des axes hydrologiques orientés nord-ouest/sud-est

  L'Escaut axe canalisé

  Le Décours : cours d'eau

  La Scarpe canalisée constituant la limite est de la friche industrielle

  La Trétoire affluent de la Scarpe

  Le Courant des Balles petit cours d'eau qui longue l'Escaut

- La voie ferrée Lille-Saint-Amand qui suit l'Escaut sur la partie nord du périmètre, puis le traverse suivant un axe nord/est- sud/ouest

- Des routes dont la D.28 qui traverse Thun St-Amand et Nivelle, rejoint la déviation de Saint-Amand, et permet ainsi de gagner l'autoroute Valenciennes-Lille (A.23).

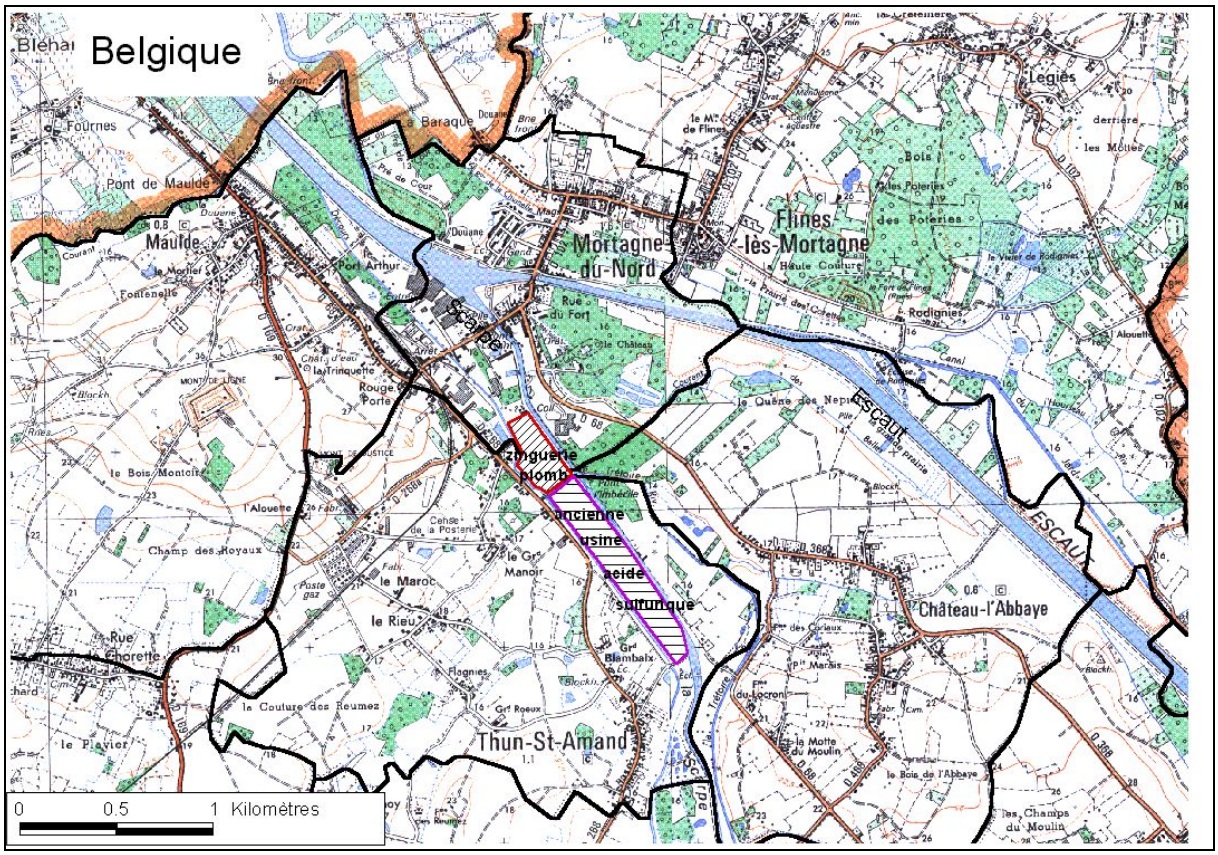


Figure 2.5. Fonds cartographiques : © IGN – BD CARTO ® SCAN 1/25000me®

3.5. Contexte pédologique

Le site de Mortagne du Nord est installé sur les alluvions de la Scarpe, décrites comme fines, sableuses, alors que celles de l'Escaut sont plus grossières. La topographie et la cartographie laissent supposer qu'une confluence de la Scarpe et de l'Escaut existait en amont du site. Les alluvions ont environ 10 à 15 m de profondeur.

De part et d'autre de la formation alluviale, les versants des vallées sont très adoucis, largement déblayés dans les sables paléocènes d'Ostricourt qui reposent sur des argiles de louvil. Les formations sont recouvertes par des limons éoliens Weichseliens dont l'épaisseur varie de 1 à 4 m : limons plus ou moins sableux de transition au sud-ouest de la vallée de l'Escaut, où ils sont relayés par des formations résiduelles à silex sur le même versant de la vallée.

Les sols sont en général peu ou moyennement évolués : brunisols et néoluvisols en grande partie ; dans l'ensemble les sols sont bien drainés à l'exception des sols situés dans les positions topographiques basses ou dans le cas de présence de dalles gréseuses à faible profondeur. Le périmètre agricole a ainsi été découpé en plusieurs unités "agro-pédo-géochimiques" homogènes.(Figure 2.6)

- Le secteur sud ouest représenté par des sols limono-sableux et sablo-limoneux de type brunisols et néoluvisols
- Le secteur sud-est divisé en deux unités : d'une part des sols sableux (brunisols) d'autre part des sols sablo-argileux sur sables d'Ostricourt ou argilo-sableux sur argile de Louvil.
- Le secteur nord composé essentiellement de sols sableux (brunisols) (et de quelques pozosols sous forêt en conditions acides
- Des sols d'alluvions (Rédoxisols) sont rencontrés localement le long des cours d'eau

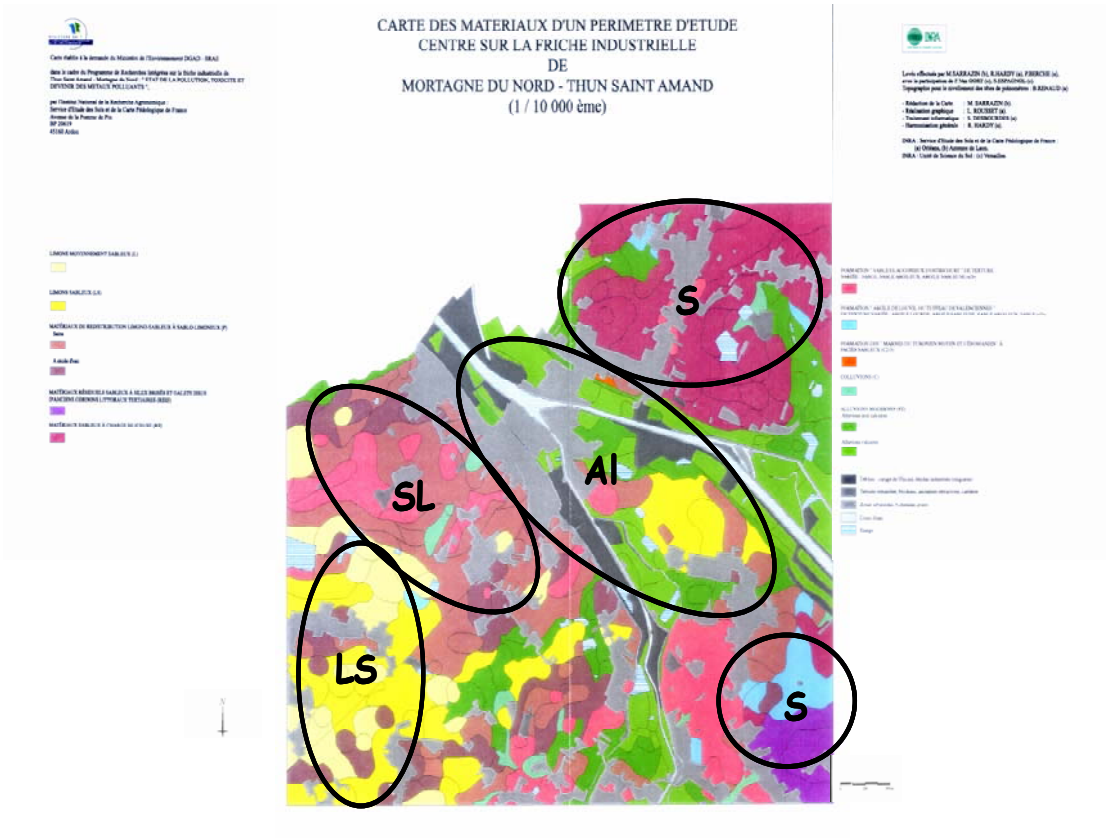


Figure 2.6. Carte des matériau de Mortagne du Nord (1/10000ème)

Chapitre 3 :

Influence de l'occupation des sols sur la distribution spatiale du Zn & du Pb à l'échelle d'un périmètre agricole.

Concentrations and ratios of Zn and Pb for assessing the fate of airborne metal pollution in soils as related to their land management.

Short title: fate of Zn and Pb in topsoils of metal polluted ecosystems

C. FERNANDEZ[a], F. VAN OORT[a]*, H. BOURENNANE[b] & P. CAMBIER[a]

[a]*INRA, UR 251 - Unité PESSAC, Physicochimie et Écotoxicologie des Sols d'Agrosystèmes Contaminés, RD 10, 78026 Versailles Cedex, France (former Unité de Science du Sol)*

[b]*INRA, UR 272 - Unité de Science du Sol, BP 20619 Ardon, 45166 Olivet cedex, France*

Article en cours de rédaction pour la revue : The European Journal of Soil Science

Concentrations and ratios of Zn and Pb for assessing the fate of airborne metal pollution in soils as related to their land management.

1. INTRODUCTION

Many studies have focussed on long-range diffuse, and short-range, anthropogenic atmospheric deposition of metal pollutants (Haygarth & Jones, 1992). These studies concluded that metal input fluxes strongly exceeded output fluxes, leading to significant accumulation of metal pollutants in surface horizons of many soils of agrosystems and forest land (Juste & Robert, 2000; Adriano, 2001; Semlali *et al*., 2004). Particularly in heavy-industry bearing regions, comprehensive study of metal soil contamination is complex because of *i*) diversity of pollutant sources and their different duration of their activity, (Davies, 1995), *ii*) complex geoclimatic conditions (von Steiger *et al.,* 1996; Zanini *et al.,* 1992), *iii*) widely varying human activities with time, related to historical socio-economical and industrial development (road constructions, land re-allocation, spreading of hydrographical sediments, organic waste amendments, sewage sludge, fertilisers, etc.), increasing local soil disturbance and variability of metal pollutant distributions. In addition, spatial distribution of metals in surface horizons of soils also may display a strong variability from the macroscale to the microscale, related to *i*) diversity of pollutant dissemination ways into the environment (Thiry & van Oort, 1999), *ii*) various land management and soil use practices (Blum et al., 1997; van Oort *et al*., 2001), or *iii*) specific *metal-soil constituent* affinities (Frassen *et al*., 1997, Paz-Gonzales *et al*., 2001; Leguédois *et al*., 2004). Hence, the study of the rates and the fate of metal pollutants derived from a given emission source requires good knowledge of industrial activity historic and of the nature and characteristics of soils.

Over the last decade, the role of land use was underlined as an important parameter involved with the complex interaction between pedogenesis, soil properties, and metal fate (Goulding & Blake, 1998; Hesterberg, 1998; Römkens & Salomons, 1998; Andersen *et al*., 2002). In particular, modifications in land use were invoked for changes in physical and physico-chemical (nature of clay minerals and organic matter, pH, Eh), hydrological (rain

event distribution, infiltration and drainage) and biological (decomposition of organic matter, aggregation, aeration) properties, with repercussions on the stability of metal-soil constituent associations. But heavy metals are distinctly affected by changes in physico-chemical soil conditions, according to their chemistry and specific affinities for reactive soil constituents. For instance, Zn in soils is often considered as a mobile metal element (McBride *et al*., 1997, Baize *et al*., 2002, Fernandez *et al*., 2006), responsive to pH fluctuations (Alloway, 1995; Davranche *et al*., 2003), present in the soil solution as free Zn^{++} ions (Citeau *et al*., 2003) with a high affinity for iron compounds and clay minerals (Manceau *et al*., 2000; van Oort *et al*., 2006). By contrast, Pb is mainly present in soils in a complexed form, preferentially bound to organic matter, to Fe and Mn compounds, and to phosphates (Alloway, 1995; Cotters-Howells, 1994; McBride *et al*., 1997; Bataillard *et al*., 2003), present predominantly in the soil solution in a colloidal form, bound to Fe-oxides (Citeau *et al*., 2003). The low mobility of Pb has been frequently stressed (Erel *et al*., 1997; Semlali *et al*., 2004), more responsive to reductive conditions (Charlatchka & Cambier, 2000; Davranche *et al*., 2003).

Agricultural and forest ecosystems surrounding industrial metallurgical complexes with present or past activities represent favourable study sites for examining spatial distribution of metals in surface horizons and their incorporation in soils (Davies *et al*., 1995; Vangronsveld *et al*., 1995; van Oort *et al*., 2002a, b). Firstly this is due to the central position of the emission source and a simple mathematical formalism for decreasing deposition rates of atmospheric dust in relation to dominant wind directions over few km distances (Godin, 1985; Meshalkina *et al*., 1996). Secondly, the local character of metal pollutant fallout promotes the homogeneity of the soil cover and land use, and consequently, the stability of natural local geochemical background levels (Baize, 1997). In such conditions, and with the aid of an adapted sampling strategy, the influence of intrinsically soil factors (soil type, land use, drainage conditions) on metal fate can be assessed.

This work was a contribution to a national research program supported by the French Ministry of Environment for improving general comprehension of impacts from local metallurgical activity on both the industrial site *sensu stricto* and on surrounding agrosystems. The aims were 1) to study the distribution of total Zn and Pb concentrations in surface horizons of agricultural and forest land in the proximity of a former zinc smelter complex over an area of approximately 35 km^2 using geostatistics, and 2) to assess the fate of metals in the surface layers of soils in relation to land-use by using the ratio of Zn and Pb concentrations and factorial discriminant analysis. The Zn/Pb ratio was revealed to be an integrating parameter for specific soil characteristics (texture, acidity, drainage, vegetation).

We focussed Zn and Pb since they were supposed representative for the behaviour of mobile and low- or non-mobile metal elements, respectively. In addition, Zn and Pb were the main atmospheric pollutants originated from the metallurgic plant and laid down to the cultivated horizons of this area (Fernandez *et al*., 2006), making possible relevant statistical comparison concentrations with respect to endogenous metal contents.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Historic.

The industrial plant, recorded by the Ministry of Environment as an orphan site (MATE, 1996), was active from 1901 to 1968 and composed of a zinc smelter and a sulphuric acid plant. In 1925 this major metallurgical complex provided up to 31% of the total national Zn-production in France (Hardy, 1979). Mineralogy, geochemistry and hydrochemistry of the industrial site were extensively studied (Thiry *et al*. 2002; Schmitt *et al*. 2002). Based on a large series of Zn and Pb analyses performed on different industrial slag samples collected at the former industrial site by Thiry *et al*. (2002), we hypothesised an average mass ratio of Zn and Pb contents in initial atmospheric dust particles in a range of 3-4 (van Oort *et al*., 2002a). On strong metal polluted surfaces adjacent to the former industrial waste-dump, specific metallophyte grassland developed including *Armeria maritima* ssp *halleri* and *Arabidopsis hallerii* (Van Haluwyn *et al*., 1987; Dahmani-Muller *et al*., 2000). The industrial site *sensus stricto* of approx. 25 ha was reclaimed and re-vegetated in 1989 and the waste-dump removed. Previous survey work of the 1980's reported a notable increase of heavy metal contents in topsoils of an area of about 2.5-km radius around the former metallurgy plant (Caulier, 1982), but little information on the nature of soils, land use, sample locations was available.

Field survey work carried out between 1996 and 1998 revealed that in addition to the industrial metal fallout deposition affecting surrounding agricultural land, more or less coarse industrial waste had been widely used for road construction, agriculture passage and forest lane maintenance, and occasionally for weed killing practices… Hence, locally point source pollution with clear visible impacts on plant growth may be observed in the middle of low-contaminated agricultural fields (Thiry & van Oort, 1999; Leguédois *et al*., 2004). As a consequence, for soil selection and sampling procedures, great attention was given to factors governing spatial variability of metal distribution at different study scales (van Oort *et al*., 2002a, b), such as land use, vegetation, soil composition, topography, etc.

2.2. Soils.

The study area, covering about 35 km^2, is located in the northern part of France, close to the Belgian border (Fig. 3.1).

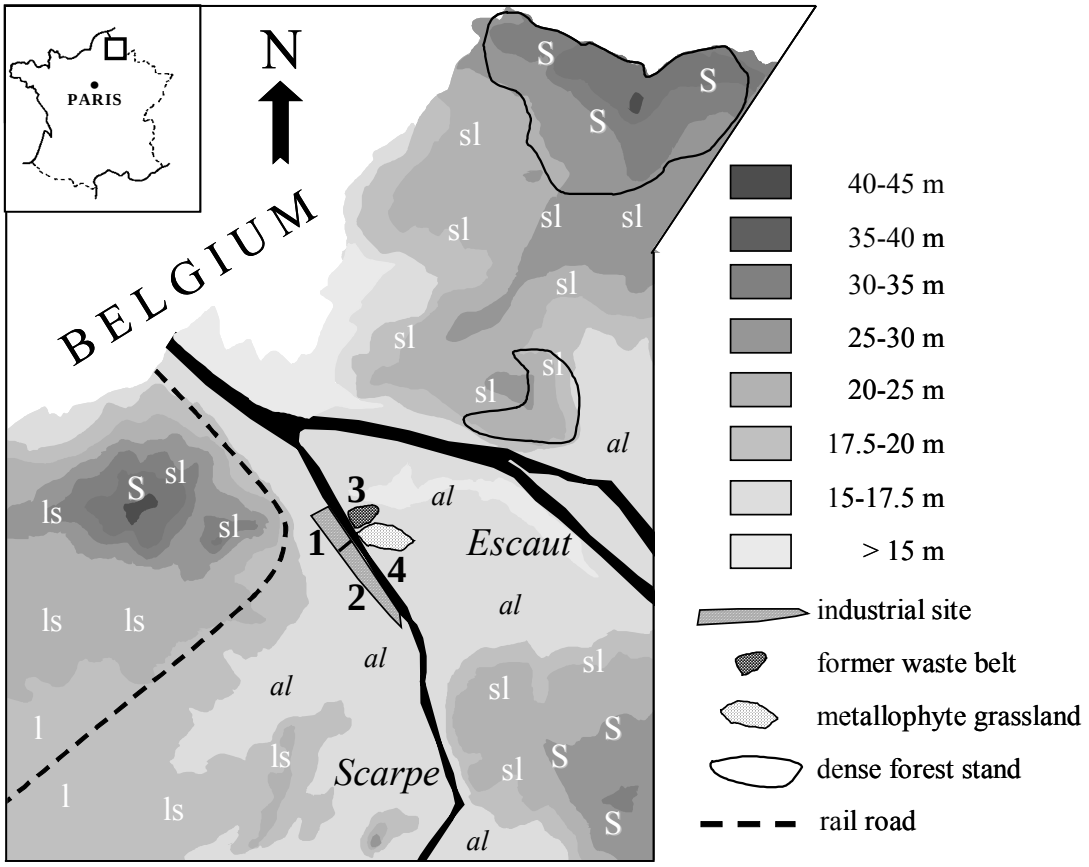


Figure 3.1: Schematic topographical map of the study area with location of the former metallurgical site including the zinc smelter complex (1), the sulphuric acid plant (2), extension of the former industrial waste belt (3) and its adjacent metallophyte grassland (4). Indication for main texture of parent materials for soils: al alluvial material (fine sandy to clayey textured) l = silt loam, ls = sandy loam, sl = loamy sand, S = sand.

The dominant wind directions are oriented SW-NE. In the central part, at the confluent of the Escaut and Scarpe rivers, lies the industrial waste land of approx. 25 ha. The soil cover of the agricultural land is to a large extent developed in Palaeocene glauconite-rich Ostricourt sand formation (Fourrier, 1989) and includes mainly (Sarrazin *et al*., 2002), Eutric Cambisols and Luvisols (FAO, 1989). These soils are often loamy-sand to sandy-loam textured, moderately acid ($5.5 < pH_{H2O} < 6.5$), with Cation Exchange Capacities ranging from 10 to 20 $cmol^+ kg^{-1}$ and a base saturation >50% (Espagnol, 1997). Mineralogical composition is dominated by quartz, with minor amounts of alkali-feldspars, glauconite and mica. The clay fraction contains mainly illite-smectite. On the gentle slopes of the Scarpe-Escaut valley, in

the south-western part, the Tertiary marine Ostricourt sands are covered by a variable thickness of silty-loam textured Weichselian loess deposits (Paepe & Sommé, 1970), in which Luvisols developed. In the north- and south-eastern part, Eutric Cambisols extensively occur under agricultural land, and Dystric Cambisols and poorly drained Podzols were observed under forest. In the most northern part, under oak-beech-pine forest stand and restricted to topographical summit positions corresponding to coarse-sand textured Pleistocene alluvial dune reliefs, ferric Podzols occur (Filipe, 1999). Soils of the alluvial plain show a wide variety of textures form sandy to clay, and the soils are mainly Fluvisols, Cambisols and Gleysols depending on internal drainage conditions. In the most strongly polluted areas, *i.e*. the industrial site and the metallophyte grassland (Fig. 3.1), the soils were described respectively as Anthrosols with accumulations of 1 to 2m of industrial waste, and humic Cambisols, with a 7 to 10 cm thick litter layer resulting from a slow decomposition and an absence of incorporation of plant debris in the organo-mineral soil horizons (Balabane *et al*, 1999; Dahmani *et al*., 2000).

2.3. Sampling strategy.

In the agricultural periphery of the ancient Zn-smelter complex, more than 150 soils were sampled during the 1996 - 1998 soil survey campaigns, selected after a regular grid of 6 x 6 kilometres, centred on the former industrial plant (approximately 1 sampling spot/20 ha.). Sampling was performed using an iron Edelman auger (Eijkelkamp Soil Equipment®, The Netherlands), free from heavy metals. Samples were collected in the 0 - 30 cm layer at the surface of the soils, corresponding to Ap (plough horizon in arable soils). Considering that this horizon is annually mixed by ploughing, and that atmospheric metalliferous dust is thus homogenized over 30 cm, we sampled grassland and forest soils in the same way, between 0 and 30 cm, in order to enhance the validity comparison of metal contents at the surface of soils of the agricultural periphery of the former industrial complex, ascribed to atmospheric fallout. These topsoil bulk samples represented an average specimen resulting from mixing of 5 auger samples selected according a 1-m cross-shaped pattern (Figure 2.2). An additional sampling campaign was carried out in 2003 focussing on forest land lying north-east of the former metallurgical plant, in the direction of dominant winds (Figure 3.1). This supplementary sampling resulted in about 60 surface samples. Since diffuse airborne metal pollution was preferentially looked for, some samples with remarkable metal concentrations indicating clear different sources of pollution or alternative dissemination ways were removed

from the data set. Finally, 209 samples of surface layers were selected for mapping Zn and Pb concentrations related to metal fallout

2.4. Chemical analyses.

About 1.5 kg of all collected soil samples of the surface 0-30-cm layer were air dried, sieved to 2 mm and homogenised and stored. Representative sub-samples were mineralised using hydrofluoric acid (AFNOR X31-151) (AFNOR, 1996) and total Zn, and Pb concentrations were respectively determined by ICP- AES and ICP-MS at INRA's laboratory for soil analyses (Laboratoire d'Analyses des Sols, Arras). For the second series of 60 soil surface samples, representative of the agriculture to forest transition, pH, and organic Carbon contents were also analysed. For 33 of these samples, additional Eh determinations were performed on soil suspensions or saturated soil pastes under vacuum conditions, according to Pansu & Gautheyrou, 2003).

2.5. Geostatistical mapping procedure.

Multi-Gaussian Kriging (MGK)

Multi-Gaussian Kriging (MGK) was used to reveal specific features of Zn and Pb contents such as skewness and high variability over short distances. The theory approach of this mapping procedure has been widely described (Goovaerts, 1997; Deutsch & Journel, 1998), we therefore summarize here the main steps. MGK capitalizes in the presence of spatial correlation between either the raw data or their transforms to make prediction (*e.g.* kriging) at non-sampled locations. The approach requires a prior normal score transform of data to ensure that at least the univariate distribution (histogram) is normal. The normal score transform is a graphical transform that allows one to normalize any distribution, regardless of its shape. It can be seen as a correspondence table between equal p-quantiles zp and yp of the z-cdf F(z) (cumulative distribution function) and the standard Gaussian cdf G(y). In practice, the normal score transform proceeds in three steps:

1. The n original data $z(\mathbf{u}_\alpha)$ are first ranked in ascending order.
2. The sample cumulative frequency of the datum $z(\mathbf{u}_\alpha)$ with rank k is then computed as $p_k^* = k/n - 0.5/n$
3. The normal score transform of the z-datum with rank k is matched to the p_k^*-quantile of the standard normal cdf

$$y(\mathbf{u}_\alpha) = \phi(z(\mathbf{u}_\alpha)) = G^{-1}\left[F(z(\mathbf{u}_\alpha))\right] = G^{-1}\left[p_k^*\right] \qquad \alpha = 1, \ldots, n \qquad (1)$$

The probability distribution of the normal score variable *Y* at location **u** is Gaussian, and its mean and standard deviation are the ordinary kriging (OK) estimate $y_{OK}^*(\mathbf{u})$ and simple kriging (SK) standard deviation $\sigma_{SK}^*(u)$ computed from the normal score data. $y_{OK}^*(\mathbf{u})$ are then back-transformed to original units by applying the inverse of the normal score transform (1) to the estimated *y* values

$$z\ (\mathbf{u}_\alpha) = F^{-1}\left[(G(y^*(\mathbf{u}_\alpha))\right] \qquad (2)$$

The obtained variograms for Zn and Pb were fitted with nested models. The validity of these models was checked using cross validation on the original data (prediction set), i.e. each known point was estimated by using a neighbourhood around it, but not itself. Having made such calculations, the mean error defined by

$$R = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[z*(\mathbf{u}_\alpha) - z(\mathbf{u}_\alpha)\right], \qquad (3)$$

should be close to zero. The ratio of the mean squared error to the kriging variance

$$S_R^2 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left[\left\{\frac{z*(\mathbf{u}_\alpha) - z(\mathbf{u}_\alpha)}{\sigma_k(\mathbf{u}_\alpha)}\right\}\right]^2, \qquad (4)$$

should be close to unity.

The results of the calculations using a moving neighbourhood were close to zero (between -0.01 for Cd and 0.01 for Pb). The variance ratios (between 0.96 for Pb and 1.28 for Zn) are close to 1. Based on such fitted variogram functions and the kriging equation system, Zn and Pb concentrations were estimated for the 3500 ha study area from punctual analyses of metal TE, respectively. These estimates were computed at the nodes of a 100 meters spacing grid to produce spatial distribution maps of Zn and Pb concentrations in the 0 – 30 cm surface horizons.

Factorial discriminant analysis (FDA)

FDA can be used to assign independent variables to a given class from which centroid it has the minimum distance (Carlier, 1994). This factorial statistical method was used as a discriminant exploratory tool to assess dependence relations between pedological, geochemical and geographical parameters for soils in the northern area of the studied region, *i.e*. the forest land - agricultural land transition. We tested as parameters Org. Carbon content, pH, total Zn and Pb concentrations of the 59 selected surface horizons. After a first principle component analysis on soil parameters including Eh determined on 33 surface horizons,

distinction could be made between agricultural and forest soils with well- drained and moderately to poorly-drainage conditions.

3. RESULTS

3.1. Mapping of Zn and Pb concentrations by MGK

Statistics from Multi-Gaussian Kriging (Table 3.1) showed that ranges of metal concentrations were large, and that data were strongly positively skewed. Well shaped variograms with clear spatial structures were obtained for Zn and Pb concentrations, following normal score transformation (Figure 3.2).

Table 3.1. Descriptive statistics of Zn and Pb concentration data of soil surface samples obtained by multi-gaussian kriging for metal mapping. SD: Standard error, CV: Coefficient of Variation

Variable	n	Min	Max	Mean	S.D.	CV	Skewness
			/mg kg^{-1}			/%	
Pb	*200*	*16.0*	493	78.8	81.1	103	3.3
Zn	*200*	*29.3*	3607	248	384	155	5.0

Nested models were fitted to these experimental variograms (Figure 3.2), indicating significant nuggets (0.38 and 0.21 (mg kg^{-1})^2 for Pb and Zn, respectively. Similar coefficient for the Range (about 3200 m) and Sills (about 1.0 (mg kg^{-1})^2) were observed, suggesting that spatial distributions of Zn and Pb were strongly correlated, and emitted by a same source.

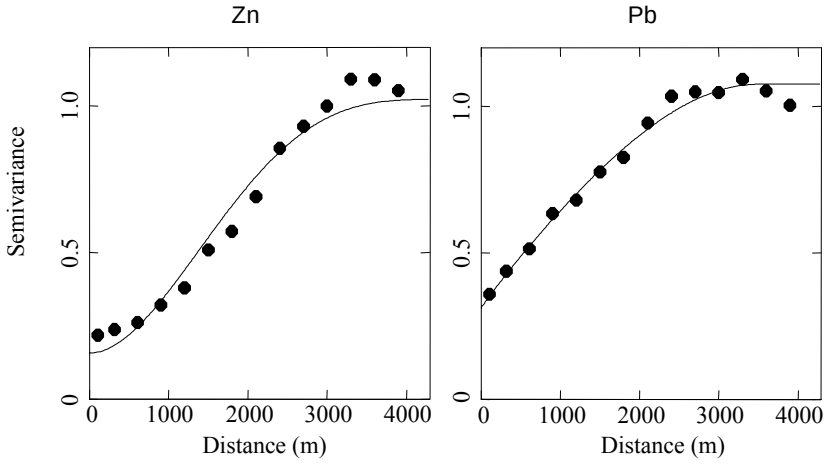


Fig. 3.2. Experimental variograms obtained by Multi-Gaussian Kriging for Zn and Pb (dots), and their theoretical models fit (solid lines).

3.2. Spatial distribution maps of Zn and Pb concentrations in topsoils

Spatial distribution maps of total Zn and Pb concentrations determined in the 0 – 30 cm surface layer of soils of the studied perimeter are presented in Figure 3.3. A general view of the maps shows a dominant concentric distribution pattern with a maximum metal pollution centred at the former zinc complex, rapidly decreasing with an increasing distance, in apparent agreement with atmospheric deposition models (Godin *et al*., 1985). However, clear dissymmetry due to the influence of dominant SW-NE wind directions is not observed. This can be explained by an important urbanisation in the area north-east of the metallurgical site, strongly limiting the sampling of agricultural fields in a range of about 1.5 km distance NE of the former site. In addition, increased metal contents were observed for areas bordering the Scarpe and Escaut rivers, ascribed to currently used practices of spreading of river sediments on agricultural land. Somewhat higher concentrations were also observed along the railway system, ascribed to metallurgical dust from transport of mine ores and industrial waste. Yet, substantial differences can be noted between the Zn and Pb distribution maps (Figure 3.3).

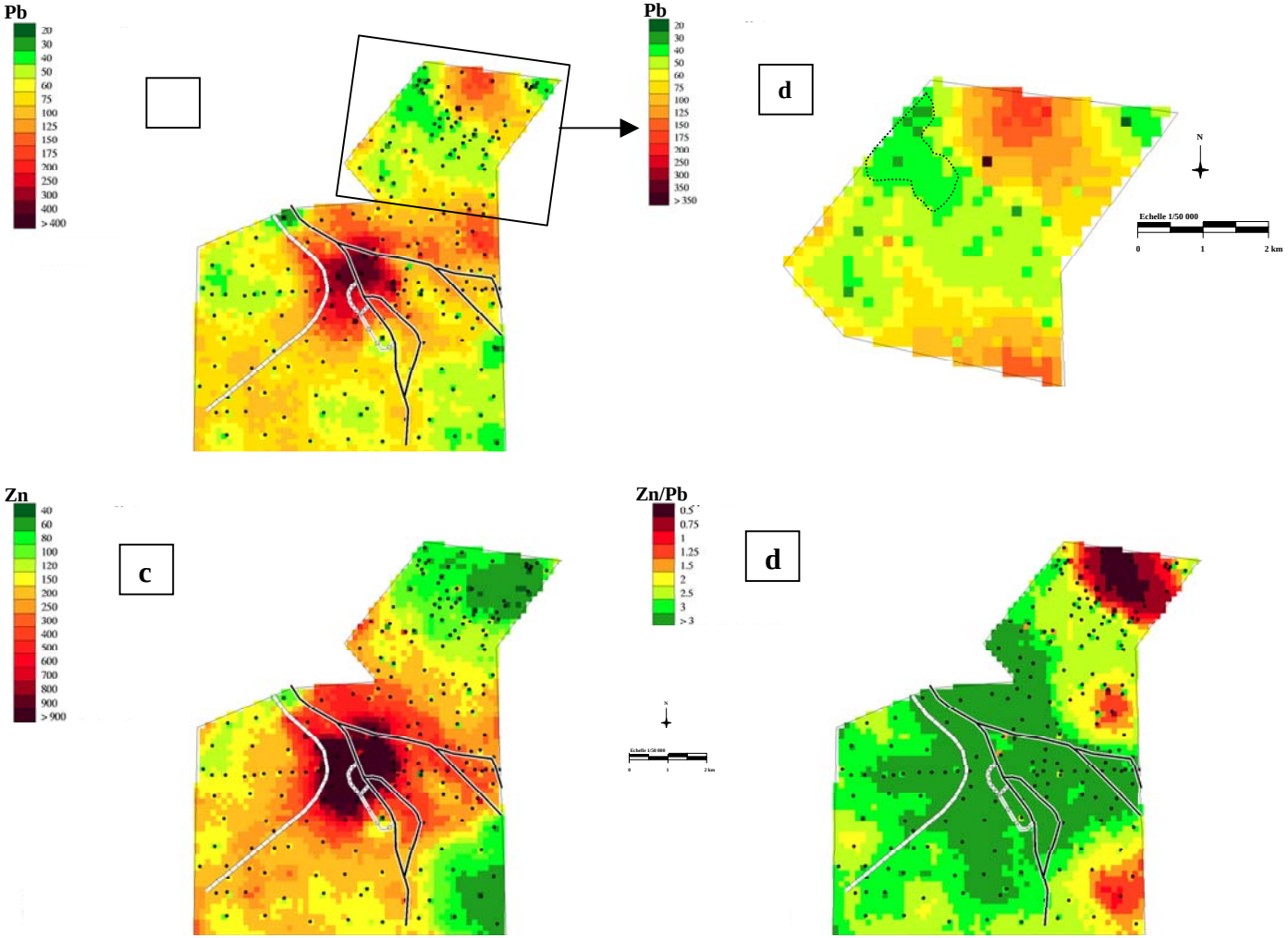


Figure 3.3: Spatial distribution maps of total Zn, Pb concentrations and Zn/Pb ratio determined in the 0 – 30 cm surface layer of soils of the studied perimeter

Zn concentration map.

For Zn, a marked area with large Zn concentrations >250 mg kg^{-1} was observed within a range of about 1.5 km around the former metallurgical complex (Figure 3.3c). This concentration was about 7 times higher than the value of the Usual agricultural concentration (UAC) for zinc, estimated at 35 mg kg^{-1} in surface horizons of soils under arable land (Fernandez *et al*., 2006). For a distance >2 – 2.5 km in NE and SE directions, Zn concentrations decreased to values <120 mg kg^{-1}, *i.e.* less than 3 times the LGCB. These zones coincided with agricultural land on sandy and loamy-sand textured soils. In SW directions, Zn concentrations varied between 150 and 250 mg kg^{-1} for more than 3 km distance from the former industrial complex, which coincided with more sandy-loam textured soils (cf. Figure 3.1).

Pb concentration map.

For Pb, a similar distribution pattern was observed with an area where Pb concentrations exceeded 150 mg kg^{-1} in a range of about 1.5 km around the former industrial complex (Figure 3.3a). This Pb concentration also was about 7 times higher than the estimated LGCB value for lead, 16 mg kg^{-1} in plough layers of cultivated soils (Fernandez *et al.*, 2006). With increasing distance from the former emission source, Pb concentrations decreased and reached values < 60 mg kg^{-1} at about 2 – 2.5 km in all directions, except for some isolated areas in the proximity of the hydrographical network and close to the railroad. However, two additional areas with clearly larger Pb concentrations were revealed in Figure 3.3a, one located ENE at about 2.5 km, the second located NNE at about 4 km distance from the former industrial site. These two zones with increased Pb concentrations were found to coincide with soils under forest stand (Figure 3.1), predominantly developed on sandy textured soils. When zooming on the northern area representing the transition from the agricultural land to the forest land, a small zone with low Pb concentrations was revealed (Figure 3.3b, dotted line), coinciding with soils with temporary water excess, dominantly used for grassland, and to a lesser extend for arable land.

Zn/Pb concentration map.

Mapping of the ratio of Zn and Pb concentrations (Figure 3.3d) revealed a large area with Zn/Pb values ranging between 2.5 and 3.5, covering about 75% of the studied territory. This area is mainly used for arable land, with periodically rotation in grassland. In addition, three distinct areas with much lower ratios were observed. Two areas numbered (1) and (2) in Figure 3.3 coincided with forest stand on sandy soils. The third area (3) located SE of the former industrial complex coincided with arable land on Tertiary marine sand deposits.

Relating metal fate and land use by FDA

In Table 2, the mean values of Zn and Pb concentrations and of their ratio, as well as of total organic carbon content and soil pH are presented for soils under agricultural and forest land use, grouped according to well drained or moderately to poorly drainage conditions.

Table 3.2. Description of classes of soil parameters (mean values of Zn and Pb concentrations and ratios, organic carbon content and soil pH) and main types of land use and drainage conditions. Classification for 59 surface samples of the agricultural → forest land transition area. n: number of soil samples in each class.

drainage conditions	dominant land use	n	Zn	Pb	Zn/Pb	Organic Carbon	pH
			/mg kg^{-1}			/g kg^{-1}	
well-drained	arable land	26	119	41.9	2.71	10.9	6.7
moderately drained	grassland	9	85.2	36. 6	2.28	19.1	6.4
well-drained	pine, beech forest	14	56.3	100	0.68	41.0	4.4
poorly drained	poplar stand, low, humid forest	10	41.63	40.8	0.99	24.7	4.6

Although marked differences were observed for mean values of these metal contents, ratios and soil parameters, between the 4 soil groups, a multivariate analysis of variance (MANOVA) test showed low Wilk's lambda values (0.158). This indicated that variation of a given parameter within one soil group was low. Statistical classification performed on these data to check the accuracy of discrimination the soil groups on the base of Zn and Pb contents, their ratio and two major soil characteristics (Org. C and pH) produced a confusion matrix shown in Table 3.3. By using a cross-validation procedure, to estimate the apparent error of classification, we explained more than 90% of the well-drained soils under arable land and dry forest, and about 70% for moderately drained sol groups. This lesser accuracy for classifying humid grassland and forest land may be explained by changing land management in the past, as was confirmed by observation of aerial photographs from the last decades.

Tableau 3.3. Confusion matrix after cross-validation statistical classification of metal concentrations and soil parameters in groups of land use and drainage conditions. (apparent error rate < 14%).

	arable land, (WD)	grassland, (MD)	dry forest (WD)	humid forest (PD)	***Sum***	Accuracy /%
arable land, WD	24	2	-	-	*26*	**92**
grassland, MD	3	6	-	-	*9*	**67**
dry Forest, WD	1	-	15	-	*16*	**94**
humid forest, PD	-	1	1	6	*8*	**75**
Sum	*28*	*9*	*16*	*6*	*59*	**86**

4. DISCUSSION.

4.1. Spatial distribution patterns of Zn and Pb concentrations in top soils

In order to study distribution patterns of Zn and Pb concentrations in surface horizons of soils under different land use in the proximity of a former zinc-smelter plant, an adapted sampling strategy was chosen. Sampling of soils was reasoned with respect to effects of annual ploughing in arable land on metal incorporation in the first 30 cm, and consequently, a similar 'anthropogenic effect of metal dilution' was also performed for soils of non-disturbed ecosystems (permanent grassland, forest land). In addition, all zones suspected to be affected by punctual concentrated metal pollutions were excluded from the sampling scheme. Such a sampling strategy enhanced mapping of metal pollution derived from metallurgical atmospheric deposition. The produced maps of Zn and Pb concentrations in the 0-30cm surface layers, after kriging of analytical data on about 200 sampled sites (Figure 3.3) suggested that more than 40 years after cessation of industrial metallurgical activity, the observed spatial distribution patterns were not in full agreement with distributions predicted by atmospheric deposition models. Such modelling generally shows logarithmic decreasing metal rates from the emission sources (Godin *et al*., 1985), often dissymmetrical according to dominant wind directions. In our maps, particularly for distances > 1.5 – 2 km away from the former industrial site, in areas where the amounts of metal pollutants were only a few times higher than the estimated values of the local geochemical background values, several distinct spatial structures were observed with remarkable metal concentrations, either for Zn or for Pb, of for both and corresponding to specific land use and soil characteristics.

4.2. Fate of Zn and Pb pollutants in relation to land use

Well-drained forest soils.

Remarkable differences were observed for spatial structures of Zn and Pb concentrations in dense forest stands (cf. Figure 3.3), occurring in the NE of the study region in the direction of dominant winds. Two distinct spots of increased Pb concentrations, one located ENE at 2.5 km and the other NNE at about 4 km of the former zinc-smelter complex (Figure 3.3a), indicated higher atmospheric deposition rates in forest soils. Similar finding were reported by Jensen & Svensmark (1989) and Blum *et al*. (1997) and attributed to the filter action of canopies of trees, favouring the intercepting of atmospheric dust particles. Once arriving at the soil's surface, such airborne lead is strongly bound to organic components, and accumulates in the first cm of podzolic soils, *i.e*. in the litter horizon, and in the organo-mineral A1 horizon (Filipe, 1999; van Oort *et al*., 2002). Nonetheless, limited migration of Pb in colloidal form, associated to organic chelating complexes, was observed in the gravitational soil solution of acid forest soils (Citeau *et al*., 2003), as well as its accumulation in the podsolic humus-B horizon (Filipe, 1999). Following the hypothesis of a concomitant arrival of Zn and Pb pollutants derived from metallurgical activity, with an initial Zn/Pb ratio between 3 and 4, the actual concentration of Zn in the surface horizon should reach about 300 to 400 mg kg^{-1}, in stead of the observed 56.3 mg kg^{-1} (Table 3.2). This means that for Zn, in strongly acid soil conditions of well-drained soils under pine and beech stand, up to 80% of Zn was leached out of the surface horizons towards depth, corroborating findings of Filipe (1999) and van Oort *et al*. (2001). These well-drained forest areas were characterised by very low Zn/Pb ratios: $0.25<Zn/Pb< 0.7$ (Figure 3.3d).

Well-drained soils under arable land.

This area, occupying the main part of the study area, showed a rather constant high Zn/Pb ratio: $2.5<Zn/Pb<4$. The high ratio indicated low mobility of metals, mainly ascribed to current agricultural practices known for limiting soil acidification, including periodically liming and N-P-K fertilisation which immobilizes Pb and Zn in surface horizons (Cotter-Howells *et al*., 1994; Hettiarachchi & Pierzynski, 2003). This well-drained arable land was to a large extent situated on sandy substrates influenced by aerial loess deposits, located W and S of the former zinc-smelter complex, showing notably higher clay contents than the soils developed on Ostricourt sand formation. Such higher amounts of phyllosilicates generally associated with iron oxihydroxides also favour metal retention (Manceau *et al*., 2000, van Oort *et al*., 2006). On the contrary, soils under arable land developed on Ostricourt sands,

particularly occurring in the SE part of the study region, displayed clearly lower Zn/Pb ratios, around 1.5 (Figure 3.3d). These sandy textured soils were supposed more sensitive at long term to soil acidification than the more silty-loam and sandy-loam textured soils of the W and S parts. In preliminary soil survey work in the region, lower average pH values were noted for these sandy soils: pH 5 - 5.5 (compare to pH 6 - 6.5 for the more loamy textured soil (Espagnol, 1997, Sarrazin *et al*., 2002), enhancing Zn migration towards depth and, consequently, a decreasing Zn/Pb ratio.

Moderately-and poorly drained soils under agriculture, poplar stand or humid forest.

These imperfectly drainage conditions were particularly observed and studied for soils in the NE part of the region, occupying a relative narrow land strip which forms the transition from agricultural land to the topographically higher dense pine and beech forest. The area with clear evidences for periodically water excess and soil hydromorphism features is predominantly under grazing and hay-land, occasionally under maize production or under poplar stand and humid forest.

Alternating aerobic and anaerobic soil conditions lead to changes in both pH and redox potential, affecting the speciation of most metal elements in soils and their mobility (Brown, *et al.,* 1989; Bourg & Loch, 1995; Charlatchka & Cambier, 2000; Davranche & Bollinger, 2000; Davranche *et al*., 2003). Oxidation/reduction processes in soils may lead to ferrolyse of mineral soil components (Brinkman, 1979), the reduction of Fe and Mn oxides and induce the release of divalent metals in the soil solution (Cambier & Charlatchka, 1999; Charlatchka & Cambier, 2000). However, whereas temporary hydromorphic conditions may give rise to increased metal mobility, recurrent flooding periods at the contrary may lead to immobilization of metals by favouring re-adsorption or precipitation as insoluble sulphides (Brown *et al.*, 1989; Cambier & Charlatchka 1999). If soil acidification generally favours an increased mobility of Zn (and Cd) and less systematically for Pb, under anaerobic conditions, Zn and Cd are partly immobilized, related to an increased reactivity of Fe and Mn oxide surfaces (Iu *et al.*, 1981, 1982; Ghanem & Mikkelsen, 1987; Cambier & Charlatchka 1999). However, in moderately or strong acid (pH 2-5), but reduced conditions, Pb mobility was found increased (Davranche & Bollinger, 2000). Overall effects of reductic conditions is the decrease of Pb and Zn concentration in surface layerss. The Pb diminution, unlike in well-drained soils induces the decrease of Zn/Pb ratio.

These findings may explain a special fate of Zn and Pb in the moderately and poorly drained, sandy textured, acidified soils. In these conditions, alternating oxidation/reduction processes in association with soil acidification will affect seasonally the mobility of Zn and

Pb, and explain the soil area with lowest Pb concentrations indicated in Figure 3b. Hydromorphic soils under grassland, slightly acid (pH 6.7) displayed values for Zn/Pb ratios between 1.5 and 2.5, whereas poorly drained soils under poplar or humid forest stand, strongly acid (pH < 5) showed 0.7<Zn/Pb<1.5.

5. CONCLUSION.

The fate of metal pollutants in contaminated soils depends on different factors; some are soil intrinsic, other external. Ranking of the main factors involved in metal incorporation, redistribution and downward migration is difficult, because of complexity of soil constitution and properties, the diversity of land use and human practices, and wide spatial heterogeneity inherent to anthropogenic pollution. By performing detailed soil survey on soils and metal concentrations in soils of a relatively small area (3500ha), thus limiting the diversity of soil substrates and pedogenic variation, we stressed main soil factors governing the fate of a mobile (Zn) and a non-mobile (Pb) metal pollutant in soils under different land use. The main factors were pH and Eh, influencing the mobility of Zn, and Pb, respectively, as well as soil texture. Land use appeared as an integrative factor, since forest is often located on special substrates (sand) or situations (depressions) unfavourable for agricultural use. Based on geostatistical and discriminant processing of geochemical, pedological and environmental data, 4 great areas with remarkable concentrations of Zn and Pb and distinct Zn/Pb ratios were distinguished:

1) 2.5<Zn/Pb<4: well-drained, slightly acidified or neutral, sandy loam textured soils under conventional arable land,
2) 1.5<Zn/Pb<2.5: moderately drained, slightly acidified, sandy textured soils predominantly under grazed grass and hay-land,
3) 0.7<Zn/Pb<1.5: poorly drained, acidified, sandy textured soils under poplar or humid forest stand,
4) 0.25<Zn/Pb<0.7: well-drained, strongly acidified, sandy textured soils under pine-beech forest.

This work showed that, in addition to the study of total metal concentrations in soils, the use of ratios of metal elements, in particular of mobile/non-mobile metals, may represent a useful indicator for differential metal fate in soils. Finally, this work also showed that for assessing risks of metal pollution in soils at a given time, after cessation of industrial polluting activity, no straightforward comparison of total metal concentrations in samples from surface horizons can be made without information on land use, soil properties and on metal pollution.

For example, Zn losses to depth may reach >80% in forest land due to strong acid soils conditions, about 60% in soils under permanent grassland, to a large extent due to earthworm activity and incorporation to great depth, and about 40 % in arable land due to lixiviation via the soil solution (van Oort *et al*., 2001; Fernandez *et a*l., 2006).

Acknowledgements.

This work was initially supported by the French Ministry of National Development and Environment (MATE – SRAE-95245). We thank many students and colleagues for their help in sampling campaigns in the field between 1996 and 2003, in analytical work and data processing, in particular: Sandrine Espagnol, Delphine Philipe, Yves Le Mot, Michel Sarrazin, Raymond Hardy, Jean Pierre Gaultier, and Jean-Pierre Leydecker, as well as Médard Thiry and André Raulo from the Ecole des Mines; we address our special gratitude to Pierre Hoyiez, patron of the Auberge "Le Val en Thun" settled in the former Office of the zinc-smelter complex in Mortagne-du-Nord, for providing sleeping, eating, drinking facilities as well as technical and storage assistance during the numerous field survey periods; we are grateful to all farmers in the study region for their kind reception, answering questionnaires and helping to unravel the long and complex historic of the 'great' industrial epoch. Christelle Fernandez acknowledges a grant from the French Ministry of Research, and financial support from a National Inter-Organism Research program "ToxNuc-E".

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Adriano, D.C. 2001. *Trace elements in terrestrial environments, Biogeochemistry, bioavailability and risk of metals*. 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin.

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Recueil des normes Françaises*. AFNOR, Paris.

Alloway, B. J. 1995. Soil processes and the behaviour of metals. In *Heavy metals in soils*. (Ed.B. J. Allowa, Blackie academic and professional**,** London.

Andersen, M. K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B. & Strobel, W. 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science,* **53**, 491-502.

Baize, D. 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). (Eds INRA), Paris.

Baize, D. 2002. Examen critique des valeurs limites "sols" de la réglementation française. In *Un point sur...Les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales*. (Eds.INRA), Paris.

Balabane, M., Faivre, D., van Oort, F. & Dahmani-Muller, H. 1999. Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution,* **105**, 45-54.

Bataillard, P. 2002. Evolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. (France), Doctoral Thesis, ENGREF, Paris.

Blum, W.E.H., Brandstetter, A. & Wenzel, W.W. 1997. Trace element distribution in soil as affected by land use. In: *Biogeochemistry of trace metals. Collection "Advances In Environmental Science*", (eds D.C. Adriano, Z-S. Chen, S-S. Yang, & I-K. Iskandar), pp. 61-73. Science Reviews, Northwood.

Bourg, A. C. M. & Loch, J. P. G. 1995. Mobilization of Heavy Metals as affected by pH and Redox Conditions. In: *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments.* pp 87-102, Springer Verlag, Berlin.

Brinkman, R. 1979. Ferrolysis, a soil forming process in hydromorphic conditions. *Agricultural Research Reports 887*: vi + 106p. PUDOC, Wageningen, The Netherlands.

Brown, P. H., L. Dunemann, Schulz, R. & Marschner, H. 1989. Influence of redox potential and plant species on the uptake of Nickel and Cadmium from soils. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **152**, 85-91.

Cambier, P. & Charlatchka, R. 1999. Influence of Reducing Conditions on the mobility of Divalent Trace Metals in Soils. In: *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone.* H. Magdi Selim and I. Iskandar K, Lewis Publishers,

Carlier, A. & Gueguen, A. 1994. Etude de cas. In *Analyse discriminante sur variable qualitative*. (Eds G. Celeux & J.P. Natache) pp227-253, Polytechnica, France.

Caulier, P. 1982. Friches et terrains environnants l'ancienne usine de la CRAM à Mortagne du Nord, Flines les Mortagne, Château de l'Abbaye, Thun St Amand, Maulde (Nord). *Ministère de la recherche et de l'industrie rapport BRGM,* Lille, France.

Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F. & Elsass, F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces,* **217**, 11-19.

Charlatchka, R. & Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution,* **118**, 143-167.

Cotter-Howells, J.D., Champness, P.E., Charnock, J.M., & Pattrick, R.A.D. 1994. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *European Journal of Soil Science*, **45**, 393-402.

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. *Environmental Pollution,* **109**, 231-238.

Davies, B. E. 1995. Heavy metal contaminated soils in an old industrial area of Wales, Great Britain: source identification through statistical data interpretation. *Water, Air, and Soil Pollution,* **94**, 85-98.

Davranche, M. &. Bollinger, J.C. 2000. Heavy Metals desorption from synthesized and natural Iron and Manganese oxihydroxides: effect of reductive conditions. *Journal of Colloids and Interface science,* **227**, 531-539.

Davranche, M., Bollinger, J.C. & Bril, H. 2003. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry,* **18**, 383-394.

Deutsch, C. & Journel, A. 1998. *GSLIB: Geostatistical Software Library and User's Guide*. Oxford University Press, Oxford, UK

Espagnol, S. 1997. Etude de la distribution spatiale des teneurs en métaux lourds d'origine atmosphérique dans le périmètre agricole d'une friche industrielle. Rapport de DEA, ENSA Rennes, France.

Erel, Y., Veron, A. & Halicz, L. 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochimica & Cosmochimica Acta,* **61**, 4495-4505.

FAO-Unesco-ISRIC. 1989. Revised legend of the FAO-Unesco soil map of the world. World Resources Report n° 60. FAO, Rome.

Fernandez, C., Labanowski, J., Cambier, P., Jongmans, A.G. & van Oort, F. 2006. Fate of airborne metal pollution is soils as related to agricultural management: Zn & Pb in soil profiles. *European Journal of Soil Science, on-line,* doi: 10.1111/j.1365-2389.2006.00827.x

Filipe, D. 1999. Étude de la localisation et essai de spéciation des métaux (Pb, Zn, Cu, Cd) dans un sol podzolique sous forêt acide. Rapport de DEA, ENSA, Rennes, France.

Fourrier, F. 1989. La plaine de la Scarpe et ses bordures (Nord de la France). (France), Doctoral dissertation, Université S & T, Lille.

Frassen, H. J. W. M. H., A., van Eijnsbergen, C. & Stein, A. 1997. Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. *Geoderma*, **77**, 243-262.

Ghanem, S. A. & Mikkelsen, D. S. 1987. Effect of organic matter on changes in soil zinc fractions found in wetland soils. *Communications in Soil Science & Plant Analyses*, **18**, 1217-1234.

Godin, P. M., Feinberg, M. H. & Ducauze, C.J. 1985. Modelling of soil contamination by airborne Lead and Cadmium around several emission sources. *Environmental pollution***,** **10**, 97-114.

Goovaerts, P. 1997. *Geostatistics for Natural resources Evaluation*. Oxford University Press, Oxford, UK

Goulding, K. W. T. & Blake, L. 1998. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture Ecosystems & Environment,* **67**, 135-144.

Hardy, O. 1979. Croissance et déclin d'une implantation industrielle au XX^{ème} siècle: le zinc dans le pays de St Amand. La Compagnie Métallurgique Franco-Belge de Mortagne 1905-1948. *Revue du Nord*, 95.

Haygarth, P.M & Jones, K.C. 1992. Atmospheric deposition of metals to agricultural surfaces: emphasis on principals and processes with case studies from the UK. In: Biogeochemistry of trace metals. (Eds. Adriano, D.C), pp.259-276, Lewis Publishing Company, Chelsea MI.

Hesterberg, D. 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agriculture Ecosystems & Environment,* **67**, 121-133.

Hettiarachchi, G. M. & Pierzynski, G. M. 2002. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality,* **31**, 564-572.

Iu, K.L., Pulford, I. D. & Duncan, H.J. 1981. Influence of water logging and lime or organic matter additions on the distribution of trace metals in an acid soil. II. Zinc and Copper. *Plant and Soil*, **59**, 327-333.

Iu, K.L, Pulford, I.D. & Duncan, H.J. 1982. Influence of soil water logging on subsequent plant growth and trace metal content. *Plant and Soil*, **66**, 423-427.

Jensen, N. P. & Svensmark, B. 1989. Distribution and concentration of Pb and Cd in two adjacent Luvisols under grassland and forest in Denmark. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde,* **152**, 121-124.

Juste, C. & Robert, M. 2000. Origin and deposition of trace contaminants. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture Française,* **86**, 13-24.

Leguédois, S., van Oort, F., Jongmans, T. & Chevallier, P. 2004. Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution*, **130**, 135-148.

Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eyberhard-Bérard, L., Hazemann, J.L., Chateigner, D. & Lamble, G.M. 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, **300**, 289-343.

McBride, M., Sauvé, S. & Hendershot, W.H. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science,* **48**, 337-346.

Meshalkina, J. L., Stein, A. & Makarov, O.A. 1996. Spatial variability of soil contamination around a sulphurous acid producing factory in Russia. *Water, Air, and Soil Pollution,* **92**, 289-313.

Ministère de l'Environnement. 1996. Recensement des sites et sols pollués. 272p.

van Oort, F., Gaultier, J., Hardy, R. & Bourenanne, H. 2001. Dissemination and spatial variability of metal pollutants generated by past metallurgical activity of zinc smelter in surrounding agricultural land (Mortagne-du-Nord, Northern France). *ENSMP Mémoires des Sciences de la Terre,* **40**, 157-160.

van Oort, F., Gaultier, J.P, Hardy, R. & Bourennane, H. 2002. Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In: *Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 281-297. INRA-Editions, Versailles.

van Oort, F., Balabane, M., Dhamani-Muller, H., Jongmans, T. & Nahmani, J. 2002. Approche intégrée du fonctionnement d'une pelouse métallicole. In: *Les Elément métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 313-329. INRA-Editions, Versailles.

van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I. & Chevallier, P. 2006. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*, **57**, 154-166.

Paepa, R. & Sommé, J. 1970. Les loess et la stratigraphie du Pléistocène récent dans le Nord de la France et en Belgique. *Annales de la Société Géologique du Nord*, **90**, 191-201.

Pansu, M. & Gautheyrou, J. 2003. Analyse du sol, minéralogique, organique et minérale. (Eds Springer-Verlag) pp 579-589, Paris.

Paz-Gonzalez, A., Taboada Castro, M. T. & Vieira, S.R. 2001. Geostatistical analysis of heavy metals in a one-hectare plot under natural vegetation in a serpentine area. *Canadian Journal of soil Science*, **81**, 469-479.

Römkens, P. F. A. M. & Salomons, W. 1998. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science,* **163**, 859-871.

Sarrazin, M., Desbourdes, S., Rousset, L. & Hardy, R. 2002. *Carte des sols d'un périmètre d'étude centré sur la friche industrielle de Mortagne-du-nord - Thun Saint Amant*. 1:10.000ème SESCPF, INRA, Unité de Science du Sol, Orléans.

Semlali, R.M., Dessogne, J.B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Denaix, L., Loubet, M. & van Oort, F. 2004. Modelling lead input and output in soils by using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **38**, 1513-1521.

Schmitt, J.M., Huet-Taillanter, S. & Thiry, M. 2002. La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59), -II- Altération oxydante des scories, hydrochimie, modélisation géochimique, essais de lixiviation et proposition de remédiation, *Bulletin de la Société Géologique de France*, **173**, 383-393.

von Steiger B., Webster R., Schulin, R, & Lehman, R. 1996. Mapping heavy metals in polluted soil by disjunctive kriging. *Environmental Pollution*, **94**, 205-215.

Thiry, M. & van Oort, F. 1999. De l'échantillonnage à la spéciation : pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X dans les sites et sols pollués par des métaux. In *Spéciation des métaux dans le sol.* (Ed Ecrin) pp 96-107, Ministère de l'Environnement**,** Paris.

Thiry, M., Huet-Taillanter, S. & Schmitt, J.M. 2002. La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) –I- Prospection du site, composition des scories, hydrologie et estimation des flux. *Bulletin de la Société Géologique de Franc*e, **173**, 369-381.

Vangronsveld, J., Van Assche F. & Clijsters H. 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: *in situ* metal immobilization and revegetation. *Environmental Pollution*, **87**, 51-59.

Van Haluwyn, C., Petit, D. & Mérian, J.-L. 1987. Végétation métallicole dans la région Nord-Pas-de-Calais. *Bulletin de la Société Botanique du Nord de la France*, **40**, 7-15.

Zanini, E., Bonifacio, E. & Cuttica G.C. 1992. Heavy metals in soils near a steel-making industry: a case study in a complex valley situation in Italy. *Journal of Environmental Sciences and Health*, **A27**, 2019-2036.

Chapitre 4 :

Influence de l'occupation des sols sur le profil de teneurs en Zn & Pb à l'échelle du solum.

Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management: Zn & Pb distributions in soil profiles.

Short title: Airborne Zn and Pb pollution in soil profiles

C. FERNANDEZ[a], J. LABANOWSKI[a], P. CAMBIER[a], A.G. JONGMANS[b] & F. VAN OORT[a]

[a]*INRA, UR 251-Unité de Science du Sol, RD-10, 78026 Versailles Cedex, France*

[b]*WUR, Laboratory of Soil Science and Geology, PO Box 37, 6700 AA Wageningen, The Netherlands*

Article accepté le 13 Mars 2006 dans la revue : The European Journal of Soil Science

Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn & Pb distributions in soil profiles.

1. SUMMARY

The fate of airborne metal pollutants in soils is still relatively unknown. We studied the incorporation of such airborne metal pollution in two soils under long-term permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA). Both soils were located at an almost equal distance from a former zinc smelter complex and developed under comparable pedogenetic conditions. Profiles of total concentrations of Zn, chosen as a mobile, and Pb as a low- or non-mobile element were examined, and compared with macro- and micro-morphological soil characteristics (soil colour, biological activity). The two soils showed different profiles of total Zn and Pb concentrations, with a marked decrease of concentrations of both elements under the plough layer in CA, whereas the decrease was more progressive in PP. However, the stocks of Zn and Pb for the 1-m soil profiles of CA and PP were comparable. Correlation of Zn and Pb concentration at different depths with total Fe contents and comparison with estimated data for the local geochemical background (LGCB), suggests transport of Zn from the surface to depth in CA and PP, and Pb movement in PP. In CA, 53% of Zn and 92.5% of Pb stocks derived from airborne metal pollution were located at depths < 26 cm. In PP, only 40% of Zn and 82% of Pb, derived from airborne pollution were found in the A11 and A12 horizons (< 26cm), the remaining 18 % of the Pb stock being incorporated until 50cm depth; one-third of total Zn stock ascribed to airborne pollution was found at depths > 50cm. Studies of the composition of gravitational water collected in soils from the same study area suggest two mechanisms for metal movement. First, mobile metal ions (Zn^{2+}) move in the soil solution and are intercepted by iron-clay complexes in deeper soil horizons. Second, observed only in PP, simultaneous movement of Zn and Pb is ascribed to bioturbation by earthworms.

2. INTRODUCTION

Soil pollution by heavy metals is a worldwide subject of environmental research with concern for bioavailability and migration towards groundwater. It has become generally accepted that total metal concentrations are unsuitable as an indicator for risk assessment of metal pollution. *In situ* assessment of downward mobility of metals, frequently based on analyses of total metal concentrations in different soil layers, is often hampered by the selection of arbitrary soil depths (Alloway, 1995; Adriano, 2001). More detailed

investigations on metal movement in soil solution and leachate were conducted in column experiments, in controlled laboratory conditions (Gray *et al*., 2003; McLaren *et al*., 2004). But most often neither precise scientific criteria for sample selection, nor clear delimitations of pedological horizons or characteristic soil properties are mentioned in these studies, which limits the interpretation of results in terms of soil behaviour. In addition, the contribution of the natural endogenous metals to the distribution of total metal contents within the soil profile is generally lacking. A static examination of total metal contents in top soils only, therefore, is fairly inadequate for pertinent risk assessment of metal pollution. However, detailed study of metal distributions in soils in relation to soil organisation and dynamics may provide insight into mechanisms of metal mobility (Leguédois *et al*., 2004; van Oort *et al*., 2006; Lamy *et al*., 2006).

Metal pollutant inputs in soils may derive from different sources: atmospheric dust, spreading of metal-containing waste, metallurgical activity, or fertilizing practices. Once incorporated in soil, the fate of metals depends on several factors such as soil texture, nature of soil constituents *(i.e*. phyllosilicates, organic matter, oxy-hydroxides) (McBride *et al*., 1997; Venditti *et al*., 2000), and physico-chemical conditions such as pH and Eh (Charlatchka & Cambier, 2000; Davranche *et al*., 2003). In surface horizons, metals are accumulating with time, mainly ascribed to strong sorbing by soil organic matter. Zinc and cadmium are generally considered as rather mobile metals, migrating to depth in soil solution as free ions (Citeau *et al*., 2003) but easily intercepted in subsurface horizons by clay-iron fabrics (van Oort *et al*., 2006). Lead is considered as a low- or non-mobile element (Semlali *et al*., 2004), strongly accumulating at the soil's surface due to complexation with organic matter. However, evidence was given for migration in soils of Pb associated to Fe-colloids (Citeau *et al*., 2003) and for a localised occurrence in neoformed iron coatings at depth (van Oort *et al*., 2006).

The role of land use on the fate of metal pollutants in soils is less often stressed. Land use may be of key importance for enhanced metal trapping of atmospheric dust by tree canopies, in particular in forest land (Blum *et al*., 1997; van Oort *et al*., 2001), but also by governing metal cycling in soils *via* the addition of highly reactive metal trapping phases (phosphates, organic matter), or modification of physicochemical conditions and biological activity (type of cultivated crops, liming, spreading of organic residues). Metal pollution may show heterogeneous distribution patterns in soils in relation to the physicochemistry, biochemistry of element cycling and soil behaviour induced by land use (Goulding & Blake, 1998; Römkens & Salomons, 1998; Andersen *et al*., 2002). However, most often the comparison of data obtained is complicated, due to the great diversity of pollutants studied, of

physical or chemical soil characteristics (texture, pH, Eh), or external factors (topography, vegetation). Currently, very little information exists on detailed distribution patterns of metal pollutants in soils developed on the same parent material under comparable topo-climatic conditions, with comparable metal pollution rates, but under distinctly different land use.

In the present paper, we studied the distribution of total metal concentrations in soils affected by former metallurgical activity, by considering soil characteristics, properties and land management. For this study, we selected a paired soil plot with comparable site conditions, but under different long-term (≈ 100 years) land use (permanent grassland, conventional arable land). We focussed on Zn and Pb since they were (1) representative for mobile and non-mobile metals and (2) the dominating metal elements in surface and subsurface horizons, allowing statistical comparison of total stocks in the two soils. After a comprehensive study of macroscopical and microscopical characteristics of the selected soils in relation to their agricultural management, we compared the distribution of total Zn and Pb concentrations with a major pedological characteristic (Fe), well-correlated with endogenous metals (Baize, 1997; Lamy *et al*., 2006). From these data we assessed the incorporation mechanisms of Zn and Pb and estimated the contribution of atmospheric pollution to the total metal amounts.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Site conditions and selection of soils

Both study sites were located in agricultural land surrounding a former metallurgical plant in northern France, north-west of Valenciennes (Figure 4.1).

From 1901 to the early 1960's the activity of a Zn-smelter complex generated atmospheric dust particles containing Zn, Pb, Cd, and to a lesser extend Cu. The results of an exhaustive mineralogical and geochemical study on the industrial site by Thiry *et al*. (2002) suggest that the dominant form of emitted metals was as sulphides (sphalerite-ZnS, galena-PbS), highly unstable in oxidized soil conditions. In addition, coarse sand-sized grains of industrial waste fragments were occasionally identified in the surface horizons (van Oort *et al*., 2002, Leguédois *et al*., 2004) and containing secondary metal-bearing phases such as a high-temperature silicate (hardystonite $(Ca_2Zn)Si_2O_7$), and secondary spinels (franklinite $(Zn,Mn)(Fe)_2O_4$, gahnite $(Zn)Al_2O_4$).

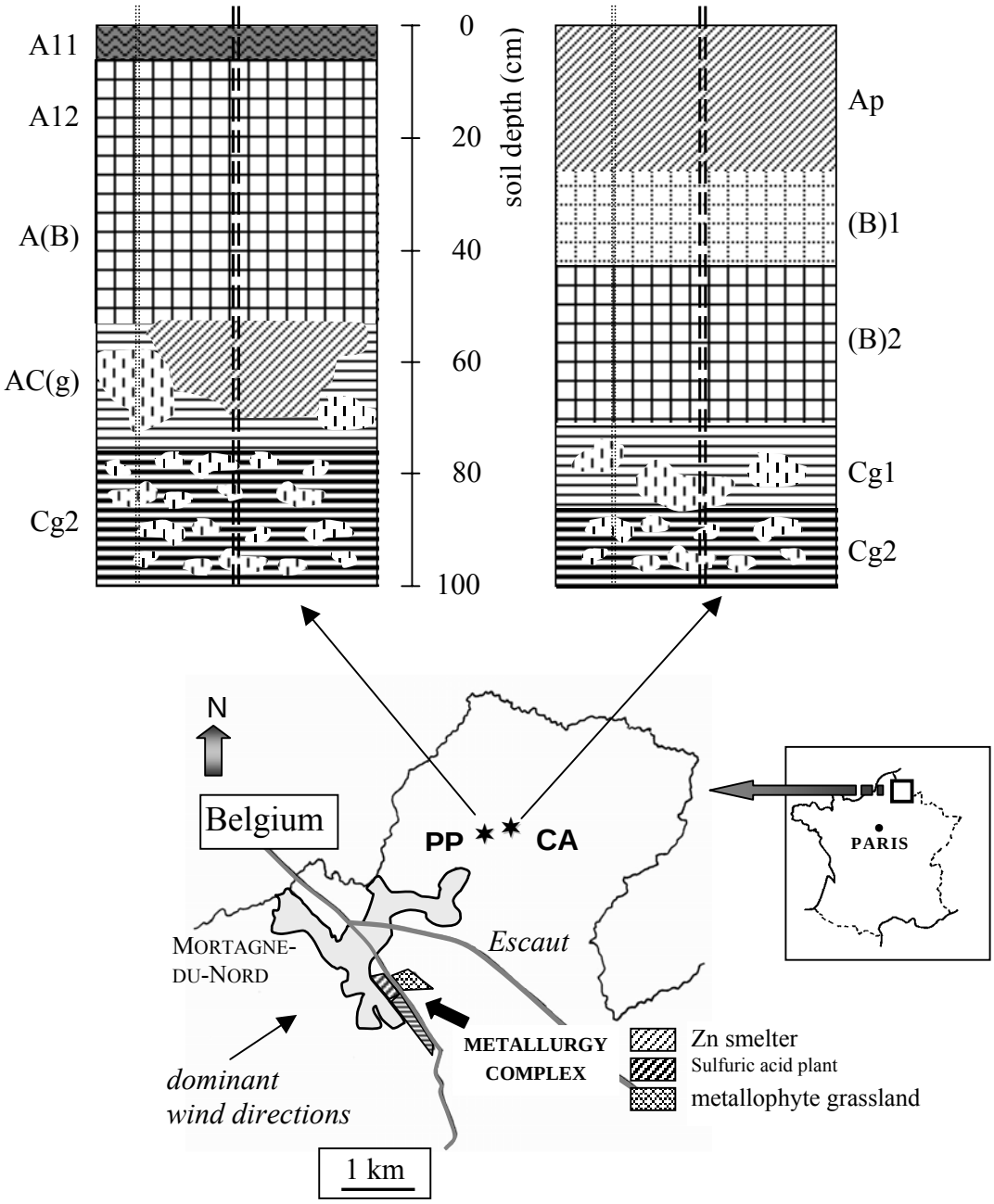


Figure 4.1. Schematic map of the study region, with localisation of the study sites under permanent grassland (PP) and conventional arable land (CA) and schematic presentation of soil horizons. = = = position of bulk sampling in horizons; - - - position of 5-cm interval sampling; ▭ iron mottling.

An extensive pedological and geochemical soil survey was performed in the framework of a broader French national research program (Cambier, 2001) for the establishment of metal spatial distribution maps. These maps revealed that airborne fallout

contaminated the surrounding agricultural land over several kilometres (van Oort *et al*., 2002). A more detailed interpretation of these metal distribution maps suggested that land use and major soil characteristics played key roles in the fate of metal pollutants in surface horizons. After additional questioning of farmers on actual and past land use, and considering results of previous pedological and analytical work (van Oort *et al*., 2002), a paired study site was selected with one soil under permanent pasture (PP), unploughed since the beginning of the 20th century with little mineral fertilizing, and one soil under conventional arable (CA) land, with annual mechanical ploughing to about 25 – 28 cm depth, and receiving both organic manure and mineral fertilizers, and subject to periodical liming.

Current main agricultural use of the area studied consisted of a maize-wheat-rye rotation. Since we did not observe differences in topography, stoniness or drainage conditions between the two soils, we supposed that in the past both soils were cultivated under the same local agricultural practices. Therefore, the PP plot under study may be considered as an exceptional curiosity in modern mechanized agriculture, both from an agronomical and pedological viewpoint. Consequently, we hypothesize that differences in morphology and physico-chemical characteristics of the two study profiles were due to progressive soil evolution from a common genoform into two phenoforms (Jongmans *et al*., 2003). In addition, the study site was located downwind of the former pollutant emission source, at 2650m distance for PP and 3100m for CA (Figure 4.1). We therefore assumed that both soils received similar rates of metal pollutants during the time of metallurgical activity. This assumption was corroborated by data for total stocks of metals in successive horizons from the surface down to 1m depth, obtained on soils under permanent grassland and cultivated land by van Oort *et al*. (2001), i.e. 33 *vs*. 31 g m^{-3} for Pb and 79 *vs*. 93.5 g m^{-3} for Zn, respectively.

The soils developed in a Tertiary Ostricourt sand formation, mainly composed of quartz, with minor amounts of feldspars, glauconite and chert, and overlying a more clay-iron rich layer at > 75 cm depth. X-ray diffraction work (not shown here) revealed a comparable composition of the clay fraction in both soils: kaolinite, illite, smectite, and interstratified smectite-illite. Quantification of XRD spectra with DECOMPXR (Lanson, 1997) accounted for comparable proportions: 12-15% illite, 87-76% smectite, and 9-10% kaolinite for the C horizons of PP and CA, respectively, which confirms the same origin of their parent material.

In the field, both profiles were classified as brown soils (Sarrazin *et al*., 2002), although their description revealed remarkable differences in the sequence of horizons and soil colour with depth.

3.2. Soil sampling and analyses

Field characteristics were examined using Guidelines for soil description from FAO (1998). Bulk samples of some kilograms were collected in all soil horizons for analyses of the main physico-chemical characteristics. Soils were air-dried, ground, and sieved to < 2 mm. Subsamples were dried at 105°C in order to express all results on an oven dry-weight basis. Soil pH, grain-size distribution, organic carbon content, cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations were determined at INRA's national Soil Analysis Laboratory according to current international and French standardized methods (AFNOR, 1996). Free iron contents (Fe_{MJ}) were determined using dithionite-citrate-bicarbonate (DCB, Mehra & Jackson, 1960). Total element concentrations (M_{TOT}) were determined after HF and HNO_3 digestion of sub-samples (NF X 31-147 AFNOR, 1996). Concentrations of Fe, Ca, Pb, Mn, Zn, and Cu were determined by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, depending on concentrations (VARIAN AAS-220, GTA 110). For quality control, a certified reference soil was included (CRM 7001, CMI, Prague, Czech Republic). The Zn and Pb results obtained were in the range of reference values. Additional sampling (Figure 4.1) was performed with systematic 5-cm depth increments, from the surface down to the C horizons, in order to reveal possible short-range variation of total metal contents near horizon limits, likely to be overlooked by bulk sampling. The latter samples were analyzed for their total Zn, Pb, Fe, and organic carbon contents.

Bulk densities were determined using 1-litre and 2-litre steel rings, dependent on the horizon thickness. The rings were gently driven into the soil horizons, accessible in a large soil-pit, and all measurements were performed as two or three replicates. Calculation of metal stocks allows a comparison of total amounts of endo- and exogenous metals for soils with different profiles of metal concentrations by removing differences in horizon thickness or bulk density. Stocks of Zn and Pb were calculated for each soil horizon and cumulated to 1-m depth. Statistical analyses of these data were performed using Student's *t*-test ($P<0.01$).

For micromorphology, undisturbed samples of different soil horizons were collected in cardboard boxes (7 cm × 7 cm) and impregnated under vacuum with polyester resin. One thin section of 30-µm thickness was prepared for each horizon, according to the methods of FitzPatrick (1970), with a polyester resin 'Synolith 544' (Euroresins Benelux BV, The Netherlands)**.** The nature, morphology and microfabrics of soil constituents were studied with

a petrographic polarizing light microscope on covered thin sections and described using the terminology of Bullock *et al*. (1985).

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Major morphological and chemical soil characteristics

Macromorphology and physicochemical data.

Soil colour was the most pronounced morphological factor differentiating the two soil profiles studied. For PP a progressive increase of value and chroma was observed from the surface towards depth: 10 YR 4/2, 4/3 and 5/3 at 5, 30 and 50 cm, respectively (Table 4.1) whereas for CA, a strong contrast was observed between the dark colour of the sharply bounded Ap horizon and brighter colours in lower horizons.

Table 4.1. Selected macro-morphological data of soil horizons under permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA). Groundmass colours according to the Munsell colour chart; in italic: colours of spots due to bioturbation or iron mottling. LS: loamy sand; SCL: sandy clay loam

Horizon	Depth /cm	Groundmass colour	Texture	Main characteristics
PP				
A11	0-6	10 YR 4/2, *2.5 Y 7/1*	LS	dense root system, lamellar soil structure, macro-faunal activity
A12	6-26	10 YR 4/3, *2.5 Y 7/1*	LS	many fine roots, fine granular aggregates, intense macro-faunal activity
A(B)	26-53	10 YR 5/3, *2.5 Y 4/2*	LS	common fine roots, weak granular structure, many earthworm channels and crotovinas
AC(g)	53-76	10 YR 6/3.5, *2.5 Y 4/2, 2.5 Y 6/2*	LS	few fine roots, very weak granular structure, many earthworm channels in darker parts; zones with reddish mottling due to free iron oxide
Cg2	> 76	5 Y 6.2, *10 YR 6/8,*	SCL	few fine roots, weak granular structure, non sticky and slightly plastic, common earthworm channels, many iron mottles due to oxidation and reduction
CA				
Ap	0-26	10 YR 4/4	LS	well homogenized plough layer, some potsherds, large maize residues, abrupt and regular horizon boundary
(B)1	26-44	10 YR 5/4	LS	very few roots, single grain structure
(B)2	44-72	10 YR 5/6	LS	very few roots, granular and single grain structure, few traces of earthworm channels
Cg1	72-87	10 YR 6/4, *7.5 YR 5/8*	LS	granular and single grain structure, many mottles due to iron oxidation and reduction
Cg2	> 87	7.5 YR 5/8, *2.5 Y 7/3*	SCL	weak granular structure, non sticky and slightly plastic, many iron mottles due to oxidation and reduction

Table 4.2. Selected physico-chemical data for horizons of the PP and CA soils. CEC = cation exchange capacity determined by cobaltihexamine extraction, Fe_{TOT} = total iron content, Fe_{MJ} = iron extracted by dithionite-citrate-bicarbonate. Bulk density expressed in Mg m^{-3} ± *standard error*)

		Texture				Organic matter			Exchange capacity		Iron			Metal contents		Metal stocks	
Soil horizon	Thickness	Clay	Silt	Sand	Bulk density (± SE)	Org. C	C/N	pH	CEC	Ca^{2+}	Fe_{TOT}	Fe_{MJ}	Fe_{MJ}/Fe_{TOT}	Zn	Pb	Zn	Pb
	/ m	/g kg^{-1}			/Mg m^{-3}	/g kg^{-1}			/cmol^{+} kg^{-1}		/g 100g^{-1}		/%	/mg kg^{-1}		/g m^{-2}	
PP																	
A11	0.06	89	209	702	1.15 (± 0.09)	22.3	10.5	5.6	4.2	3.1	1.0	0.30	29	74.0	45.7	5.1	3.2
A12	0.20	86	213	701	1.48 (± 0.04)	14.3	10.7	5.3	2.7	2.1	1.2	0.30	27	79.9	54.9	23.6	16.3
A/(B)	0.27	67	214	719	1.45 (± 0.02)	4.5	9.6	5.7	2.2	1.7	1.1	0.27	24	58.8	17.7	23.8	7.2
AC(g)	0.23	64	201	735	1.46 (± 0.03)	1.4	-	5.9	2.1	2.0	1.1	0.23	20	55.7	8.2	19.9	2.9
Cg2	0.24	184	118	698	1.65	2.2	-	6.3	8.3	7.1	3.1	0.62	20	43.7	4.4	17.8	1.8
Total	1.00														Total	90.2	31.3
CA																	
Ap	0.26	59	179	762	1.43 (± 0.05)	9.5	11	6.4	2.9	2.5	1.0	0.34	34	109.9	59.7	40.2	21.9
(B)1	0.18	57	206	737	1.68 (± 0.03)	2.6	8.1	6.3	2.3	2.0	0.9	0.31	34	63.3	12.2	18.8	3.6
(B)2	0.28	45	188	767	1.55 (± 0.02)	1.7	-	6.6	2.2	1.9	0.9	0.30	32	37.6	10.3	16.3	3.8
Cg1	0.15	52	202	746	1.64 (± 0.02)	1.2	-	6.7	2.5	2.2	1.3	0.34	27	26.6	9.0	6.6	2.6
Cg2	0.13	280	103	618	1.78	1.6	-	6.7	13.6	11.8	4.7	0.88	19	40.1	9.7	9.3	2.1
Total	***1.00***														***Total***	***91.2***	***34.0***

In PP, the A11 horizon showed a dense root system and a weakly-developed lamellar structure. In the A12 horizon, a weakly-developed granular structure was noted. In addition, abundant biological features such as worm casts and crotovinas were observed in the first 75 cm and evidence for earthworm activity was found until 1-m depth. In the A, A(B) and AC(g) horizons, light coloured mottles (2.5 Y 7.1 to 6.2) were observed and ascribed to upward removal of C horizon material by earthworms. No evidence of a plough limit was observed which corroborates a long-term management under permanent pasture. Finally, this grassland soil did not show chroma > 3 between the A and the C1 horizon, a characteristic requirement for mollic epipedons, and indicative of the presence of small amounts of free iron. This was confirmed by analyses which showed a Fe_{MJ}/Fe_{Tot} ratio clearly lower in the PP profile than at comparable depth in the CA profile (Table 4.2). Considering the extent of bioturbation to great depth, we interpreted the soil layer between 53 and 76 cm as an intergrade AC(g) horizon. The dark greyish yellow (2.5 Y 6/2) coloured parts of this horizon clearly marked by earthworm activity are included by bulk sampling per horizon (Figure 4.1), whereas 5-cm interval systematic sampling focussed on more iron-oxide rich, dull yellow-orange (10 YR 6/3.5) coloured zones (Figure 4.1).

In the CA profile, for deeper horizons, particularly for the (B)2 and Cg1, chroma were often > 3.5. Free iron oxides were well expressed. They resulted from oxidation-reduction processes favoured by the underlying less permeable, clay-rich Cg2 horizon. Isolated mottles of dark material indicated substantial past earthworm activity.

The remarkable differences in soil colour were mainly attributed to different incorporation of organic matter, predominantly restricted to the plough layer in the CA soil, and ranging over much greater depth in the PP soil, as a result of intense earthworm activity (Table 4.1). This different observed earthworm activity was confirmed by data from Nahmani *et al*. (2003) which determined a total earthworm density of 392 (± 12) individuals per m^2 in the PP soil including 45 adult endogeic individuals (*Aporrectodea caliginosa*) and 13 epigeic individuals, which belonged to 5 species (*Lumbricus* and *Allolobophora*). In the CA soil, 52 (± 5) individuals per m^2 were determined including 9 adult endogeic worms (*A. caliginosa*) and 2 epigeic worms (*Allolobophora chlorotica*). Juvenile endogeic worms accounted for 119 *vs* 10, juvenile epigeic worms for 215 *vs* 31 individuals per m^2 in the PP and CA soils, respectively. As stressed by Evans (1948), only 11 years are needed in pasture soils under temperate climatic condition for earthworm activity to consume and digest the first 10 cm of the soil, contrary to 80 years in cultivated soils. This different earthworm activity and number

of endogeic worms was in agreement with the different organic carbon profiles in the PP and CA soils.

The textural similarity between the two soils, noted in the field, was confirmed by more detailed analyses (Table 4.1 & 4.2). Total iron contents were also comparable, around 1 % in the A11-A12, Ap, A(B), B, AC(g) and Cg1 horizon before a strong increase in the Cg2 horizons. The soils had rather small CEC values, except in the clay-rich Cg2 horizons. The cation exchange complex was dominated by Ca^{2+}, and base saturation was close to 100%, except for the surface horizons of PP (≈ 90%) due to a slightly lower pH. Bulk densities were clearly less in PP (Table 4.2) explained by the substantial biological activity in comparison to CA where repetitive ploughing leads to compaction of the (B)1 horizon.

Micromorphology

In the Cg2 horizons of both soils, the fine groundmass showed numerous features ascribed to pedoturbation as well as cracking and moulding of soil fabrics cross-striated b-fabrics (Figure 4.2g (1)) ascribed to periglacial activity. Clay-illuviation coatings were widely present, but also clay degradation due to ferrolysis: depletion, decolouration and micro-granular structure phenomena in inter-skeleton grain pores (Brinkman *et al*., 1973) (Figure 4.2h (2)). Iron impregnation features cover both clay coatings and parts of the groundmass (Figure 4.2i) indicating that excess water conditions and consequent iron re-distribution is a more recent soil forming process than clay illuviation. The more recent oxidation-reduction process is related to rising of the seawater level during the Holocene, which results in general rising of the groundwater level. The overlying horizons were dominantly sandy textured, comprising coarse and fine skeleton grains of quartz, feldspar, chert, and moderately altered yellowish-green to orange-brown glauconite. In the first decimetre of horizons overlying the Cg2, evidence of alluvial sedimentary stratification in the form of banded areas with coarse and fine bands, was observed. In the Cg1 horizon of CA, the soil matrix was composed of zones with reddish coloured clay-iron coated zones (1) and more pale greyish iron-poor zones (2) (Figure 4.2f), due to groundwater movement. In PP, the same zones of more iron-rich and iron-poor zones were observed, but less clearly expressed. They were partially mixed and stained by organic matter as a result of biological activity (Figure 4.2e).

In surface horizons of both soils, the organic matter was found intimately mixed with fine silt and clay. However, significant differences were observed between the two soils, with respect to the amounts of organic components, their morphology and their characteristic distribution patterns (micro-structure, Table 4.3). In the surface horizons of CA, organic matter was present predominantly as thin irregular coatings around skeleton grains, due to

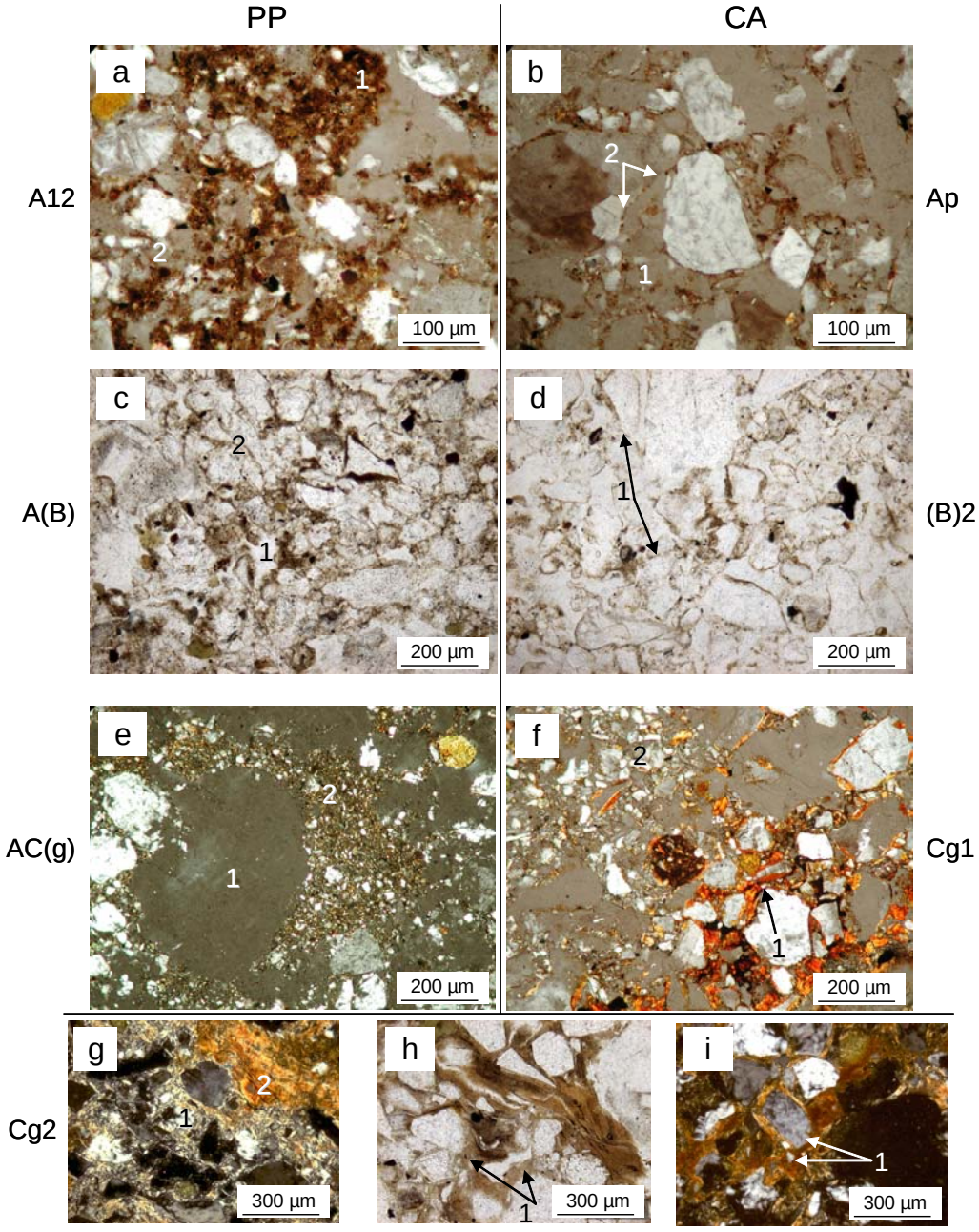


Figure 4.2. Micromorphological images of soil fabrics in different horizons of CA and PP. a) crumb (1) and intergrain (2) micro-structure of OM in A12 horizon of PP; b) intergrain (1) and pellicular (2) distribution pattern of OM in Ap horizon of CA; c) crumb (1) and intergrain (2) micro-structure of OM in A(B) horizon of PP; d) pellicular (1) micro-structure of OM in (B)2 horizon of CA; e) biopore with fine organic matter in the pore-wall (2) in AC(g) horizon of PP; f) iron mottling zones with iron clay coatings (1) and pale coloured zones with few iron (2), characteristics for Cg1 horizon of CA and AC(g) horizon of PP; g) groundmass of Cg2 with cross-striated b-fabrics (1) and iron-clay illuviation coatings (2) in CA and PP; h) detail of clay degradation due to ferrolysis; i) iron impregnation covering both clay coatings and adjacent groundmass. Photos a, b, e, and f in half cross-polarised light, photos g and i in cross-polarised light, photos c and d in plain polarised light.

alternating drying and wetting (pellicular grain micro-structure, (Figure 4.2d), and also as an intergrain micro-structure in the Ap horizon (Figure 4.2b). In PP, significantly more organic matter was incorporated in A11, A12 and A(B) horizons. In the A(B) horizon at 35 to 50 cm depth, organic matter was distributed in an intergrain fabric (Figure 4.2c) and aggregates (worm casts) were visible in biopores. In the A11 and A12 horizons (Figure 4.2a), dominant distribution patterns of organic matter were intergrain micro-structure to a crumb structure.

Table 4.3. Selected micromorphological characteristics of organic matter distribution patterns in horizons of the PP and CA soils. Frequency range: common: 30-50%, frequent: 15-30%, few: 5-15%, very few: < 5%

Horizon	Micro structure	Frequency	Horizon	Micro structure	Frequency
PP			CA		
A11	crumb, intergrain	common	Ap	intergrain, pellicular	frequent
A12	crumb, intergrain	common	(B)1	pellicular	few
A(B)	intergrain	frequent	(B)2	pellicular	very few
AC(g)	intergrain	few	Cg1	-	-
Cg2	-	-	Cg2	-	-

4.2. Distribution of metal elements in soils

Profiles of Zn and Pb concentrations.

Vertical distribution of Zn and Pb concentrations in CA pointed to a clear accumulation of both metals in the plough layer, in contrast with their contents in underlying horizons (Figure 4.3a). For Pb, the concentration decreased rapidly below the Ap horizon to reach a value of about 12 mg kg^{-1} in (B)1 and < 10 mg kg^{-1} at greater depth. This abrupt decrease of Pb concentrations directly below the plough layer is confirmed by data obtained from the 5-cm increment sampling. The decrease in Zn concentrations was also marked between the Ap to the (B)1 horizon, but more progressive to the Cg1 horizon (Figure 4.3a). The different trends of Zn and Pb concentration profiles in the CA soil are well-illustrated by the Zn/Pb curve (Figure 4.3c), showing an increase from a ratio of about 2 in the Ap to about

5 in the (B)1 and decreasing progressively to Cg1. This may suggest migration of Zn from the surface into deeper soil horizons by percolating soil water.

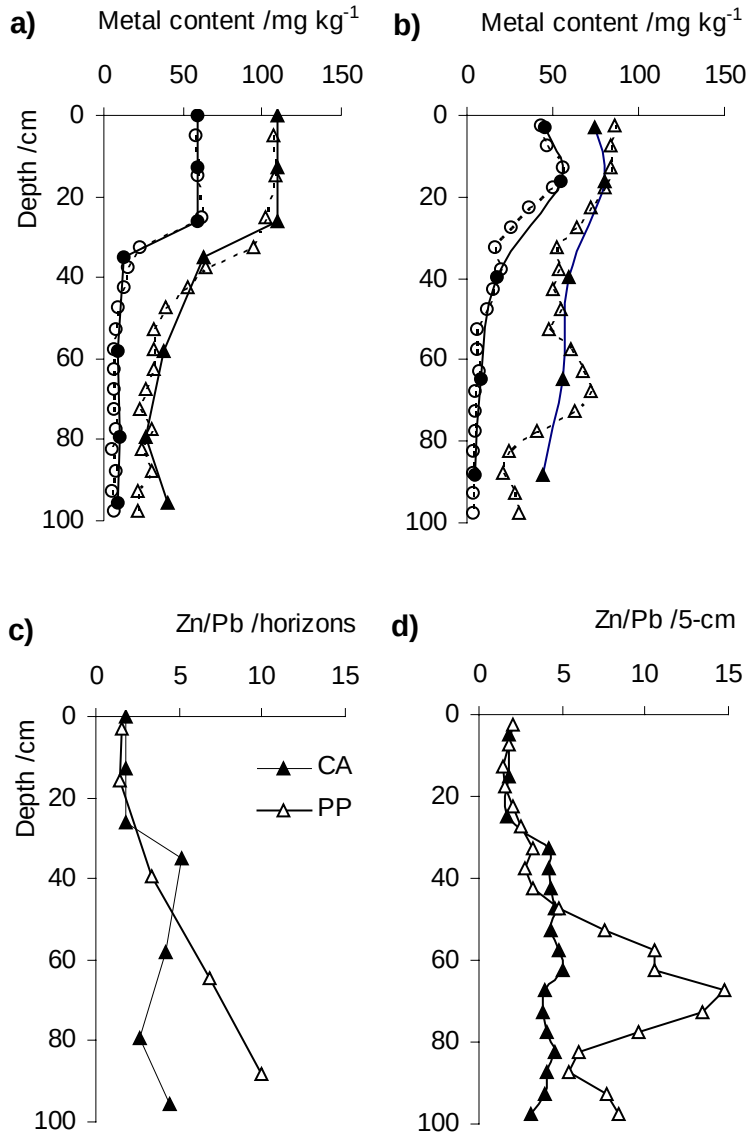


Figure 4.3. Distribution of total Zn and Pb contents and Zn-Pb content ratios in CA (a) and PP (b): ▲ Zn, ● Pb on bulk samples, △ Zn, ○ Pb on 5 cm-interval samples; Zn/Pb ratios calculated for total metal contents on bulk samples from horizons (c) and on 5-cm interval samples (d).

In the PP soil, curves of Zn and Pb concentrations with depth determined on bulk samples from horizons revealed fairly progressive decreasing trends (Figure 4.3b). For Pb, data from horizons were in good agreement with those obtained on 5-cm increment samples. For Zn however, some obvious differences between the two sampling procedures were noted below 50-cm depth. Although Zn concentrations from horizons decreased with depth,

sampling per 5-cm interval gave evidence for a significant accumulation at depths between 55 and 75 cm (Figure 4.3b). This depth coincided with a more reddish colour of the groundmass (Figure 4.1: iron mottling) due to the presence of iron oxides. At greater depth, Zn concentrations determined on bulk samples were larger than those observed for 5-cm increment samples. The Zn/Pb ratio in the PP soils was continually increasing between the A and C horizons (Figure 4.3c), thus indicating movement of Zn towards depth.

Zn/Pb ratio curves for CA and PP obtained on 5-cm increment samples (Figure 4.3d) showed comparable results as for the bulk samples. However, for the PP soil, the observed Zn accumulation in more reddish iron-mottled zones between 55 and 75 cm (AC(g) horizon) coincided with a strong increase of Zn/Pb to almost 15, before decreasing to values close to 5 - 6 at > 85 cm depth, less than the value observed in the Cg2 horizon.

This difference in Zn/Pb pattern in PP suggests that in parts where bioturbation affects the upper part of the C horizon (sequence A11, A12, A(B), AC, subject of bulk sampling, (Figure 4.1), interception of Zn occurred mainly in the Cg2 horizon. But, in parts where iron mottles were present (AC(g) horizon, subject to 5 cm-interval sampling, (Figure 4.1), dissolved Zn was intercepted by free iron compounds, which explains smaller contents of Zn in the underlying Cg2 horizon.

Assessing incorporation of Zn and Pb with soil depth

The different profiles of Zn and Pb concentrations in the profiles may be ascribed to different incorporation dynamics of metals derived from atmospheric small-sized metalliferous dust particles under specific physico-chemical conditions. In the CA soil, pollutants are incorporated into the first 25 to 30 cm due to annual ploughing. The chemical alteration and redistribution of metals is governed by liming practices and fertilizer amendments, which add strong metal binding mineral phases such as carbonates and phosphates (Cotter-Howells *et al*., 1994; Hettiarachchi & Pierzynski, 2003). The markedly increasing Zn/Pb ratio in the (B)1 horizon (Figure 4.3c) indicates migration of Zn and its interception by negatively charged constituents. Migration of Zn as free metal ions in the soil solution in such sandy, slightly acid soils was demonstrated by Citeau *et al*. (2003) in *in situ* lysimeter experiments in similar soils in the same area. Its immobilization by iron and clay rich soil fabrics in such sandy soils was demonstrated by Leguédois *et al*. (2004) and van Oort *et al*. (2006).

In the PP soil, pollutants accumulate in the first centimetres of the intensively rooted A horizon and are exposed to moderately acid soil conditions (pH< 5.5). Hence, chemical alteration of dust particles will lead to liberation of metals and their redistribution to reactive

soil constituents, like finely divided humified organic matter (McBride *et al*., 1997; Sauvé *et al*., 1997). Comparing the variations of Zn and Pb concentrations with depth (Figure 4.3c), their ratio remains fairly constant in the first 40 to 50 cm, which can be ascribed to incorporation of metal pollutants associated with organic matter from the soil's surface into deeper layers due to earthworm activity (Doelman, 1995; Devliegher & Verstraete, 1997; Abollino *et al*., 2002; Zorn *et al*., 2005). With increasing depth, the increasing proportion of Zn with regard to Pb suggests that Zn migration also occurred, likely with percolating soil water.

Metal stocks.

Total metal stocks reached 91 and 90 g m^{-3} of Zn for CA and PP, respectively, and 34 and 31 g m^{-3} of Pb. Similar data were obtained by van Oort *et al*. (2001), *i.e*. 93 and 79 g m^{-3} of Zn for CA and PP, respectively, and 31 and 33 g m^{-3} of Pb, during field survey on comparable soils in the same agricultural plots. In addition, when attributing values of bulk density determined on soil horizons to the 5-cm interval samples of comparable depth, a third data set of metal stocks is compiled, *i.e*. 85 and 87 g m^{-3} of Zn for CA and PP, respectively, and 33 and 27 g m^{-3} of Pb. The mean values of the three series of total metal stocks (Figure 4.4) reached 89 and 85 g m^{-3} of Zn for CA and PP, respectively, and 32 and 30 g m^{-3} of Pb.

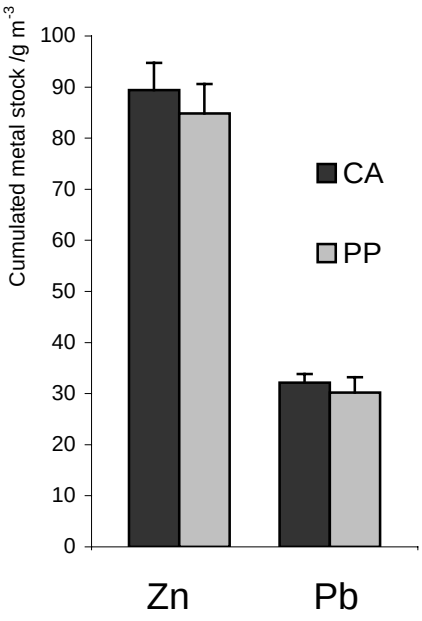


Figure 4.4. Comparison of estimated Zn and Pb stocks cumulated over 1-m soil depth in CA and PP. Mean values of three replicates, $P < 0.01$; bars are ± SE.

Values of calculated errors for the three replicates were small (Figure 4.4). These three data sets of Zn and Pb stocks for each profile were statistically analysed using Student's *t*-test ($P<0.01$). Data were not significantly different, indicating that metals originating from about 60 years of industrial activity have been incorporated in the soils with a different vertical distribution pattern, but that within 1-m depth the amounts of Zn and Pb are roughly the same.

4.3. Mechanisms of metal mobility and quantification of metal pollution

Premise and estimation of local geochemical background values.

Relating concentrations with major soil properties, such as clay content or total Fe concentration for comparable soil horizons has been shown to be a valid tool for establishing the local geochemical background values of metal elements (Baize, 1997). Applying this approach to metal-contaminated soils for assessing possible metal migration to depth (Lamy *et al*., 2006) was shown to be a more sensitive approach than straightforward graphical examination of total metal concentrations, if one assumes that the soils of study belonged to a same soil series. In Figure 4.5, Zn and Pb *vs* Fe contents are presented for bulk samples of horizons and 5-cm intervals samples from CA and PP. The assessment is based on correlation between endogenous metal contents and total iron contents, established in unpolluted reference soils of the same series. In our study, airborne metal pollution arrived at the surface of all soils over an area of several kilometres, the amounts depending on the distance to the former industrial complex and the dominant wind directions. In the absence of clearly identified unpolluted reference soils, we selected Zn, Pb, and Fe data from the global data base (Gaultier *et al*., 2002) produced during field survey of deep soil horizons with comparable iron and clay contents to those observed in the first 80 cm of CA and PP. Focussing on Zn - Fe and Pb - Fe couples which form the base line and hence can be ascribed to the local geochemical background (LGCB), we obtained 21 ± 6 mg kg^{-1} for Zn and 7 ± 2 mg kg^{-1} for Pb in B and C horizons within the range of 0.5 – 1.5 % Fe and 5 – 13% clay. These results are in good agreement with current values cited for such sandy soils (Kabata-Pendias *et al*., 1996; Baize, 1997). For the clay-rich Cg2 horizons, we estimated endogenous Zn and Pb concentrations, by extrapolating the base line of Zn/Fe and Pb/Fe correlations from deep soil layers in the data base in the corresponding total iron content range (3-4.5% Fe), to be 32 and 12 mg kg^{-1} for Zn and Pb, respectively. Similar values were obtained when plotting Zn and Pb versus the clay contents in the range of 20-25% < 2µm of the Cg2 horizons. Finally, for the surface horizons (A11, A12 in PP, Ap in CA), minimum data observed in

agricultural soils were selected in the global data base and estimated at 35 mg Zn kg^{-1} and 16 mg Pb kg^{-1}.

Zn – Fe and Pb – Fe relationships in CA and PP.

In Figure 4.5, Zn – Fe and Pb – Fe data are plotted for CA, PP, and the LGBC ± standard error (SE). Horizons (A, B, and C) and 5-cm interval samples taken at layer-depths corresponding to the different horizons were both numbered from 1 to 5 (A → Cg2 horizons). All Zn and Pb values lying above the LGCB + SE line are likely to include exogenous metals either resulting from atmospherical input, or due to downward migration.

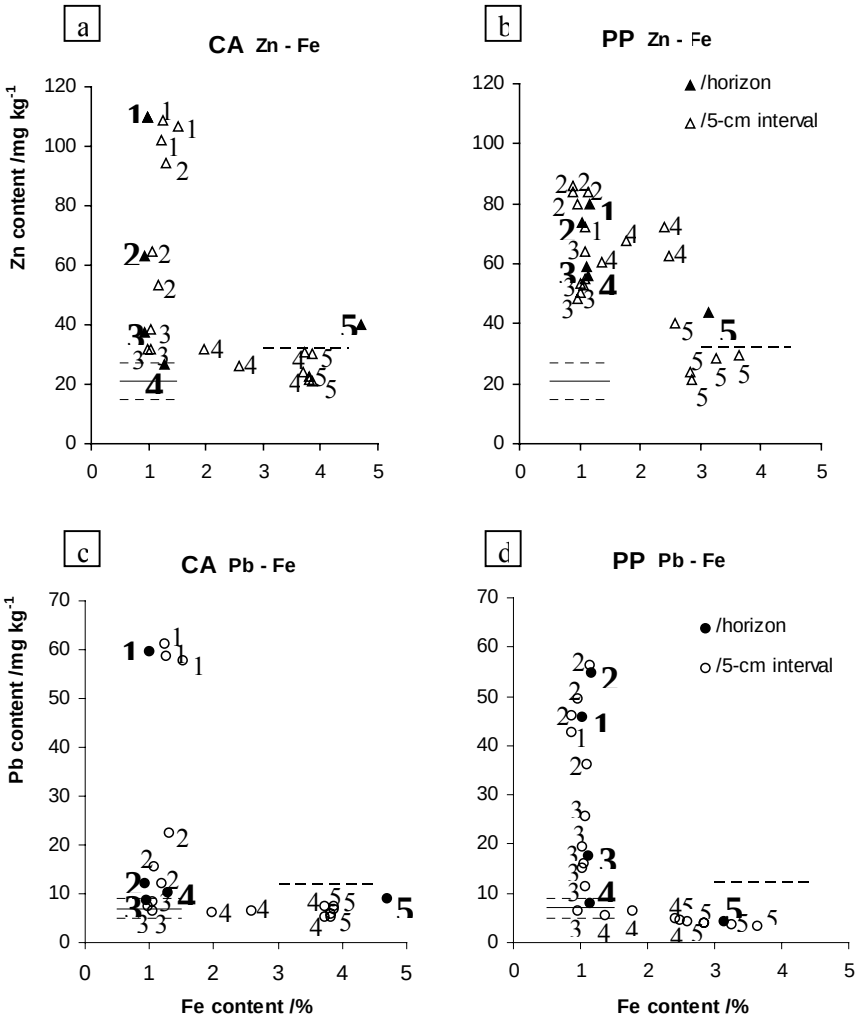


Figure 4.5. Zn - Fe and Pb - Fe relationships in CA (a, c) and PP (b, d) for bulk samples in horizons (solid symbols, bold characters) and for 5-cm interval samples (open symbols, normal characters). 1, 2, 3, 4, 5 stand for Ap, (B)1, (B)2, Cg1, Cg2 in CA and for A11, A12, A(B), AC(g), Cg2 in PP, respectively. ——: mean value of estimated local geochemical background (LGCB) for the range 0.5 – 1.5% Fe (± standard error - - - -); — — —: estimated LGCB for the range 3.0 – 4.5% Fe.

For Zn in CA (Figure 4.5a), data were well-ordered from the polluted Ap horizon towards depth, with Zn values exceeding LGCB + SE until approximately 70-cm depth, which suggests migration of Zn from the surface into the (B)2 horizon and possibly in the top of the Cg1 horizon. The bulk sample of the Cg2 horizon showed a Zn concentration above the LGCB line (estimated at 32 mg kg^{-1}). Considering the large clay and iron contents in the Cg2 horizon (28 and 4.7 g 100 g^{-1}, respectively) Zn accumulation may be ascribed to interception of exogenous Zn by reactive clay-iron complexes (Manceau *et al*., 2000; van Oort *et al*., 2006).

For Zn in PP (Figure 4.5b), a series of progressively decreasing values were observed, between the A and AC(g) (numbered 1 – 4) for bulk samples from horizons, and between A and A/(B) for 5-cm interval samples (numbered 1 – 3). The data of the upper 4 horizons clearly exceed the LGCB values and seem enriched by Zn-migration. In the AC(g) horizon, the 5-cm interval samples (numbered 4) displayed both larger Zn and Fe concentrations, thus producing a shift to the upper right side in Figure 4.5b. This particular distribution pattern points to Zn accumulation by iron oxides in zones with iron mottling, which was not observed in zones subject to bulk sampling with more bioturbation of the AC(g) horizon at the same depth (Figure 4.1). On the contrary, bulk samples of Cg2 horizons clearly showed a larger Zn concentration than 5-cm interval samples (numbered 5). This difference is explained by interception of dissolved Zn by iron oxides in the mottling zone of the overlying AC(g) from a downward percolating soil solution, whereas this Zn accumulation occurs in the Cg2 horizon in parts overlain by bioturbated zones with a small free iron amount (cf. Table 4.2).

For Pb in the CA soil (Figure 4.5c), values in the Ap horizon (numbered 1) were distinctly different in comparison with Pb data observed for all underlying horizons. Data of the $(B)_1$ horizon (numbered 2) were lying close to, but above the LGCB + SE line, which suggests some migration of Pb between 26 and 44 cm depth. This distribution pattern highlights a general immobilization of Pb in the plough layer with only restricted migration towards the underlying (B)1 horizon. This pattern contrasts strongly with Pb data in the PP soil (Figure 4.5d), where a continuously decreasing series of Pb values were observed between the A and A(B) horizons (numbers 1 – 3), for a constant Fe content. For the AC(g) and Cg2 horizons (numbers 4 and 5), the Fe content increased with constant Pb concentrations, thus causing a clear shift of data to the right. This typical 'L' form of the Pb – Fe distribution pattern is compatible with incorporation of Pb in the surface horizons due to intense earthworm activity, with a notable effect until 50-cm depth (numbers 1 – 3). This interpretation is strengthened by punctual analyses of dark surface horizon material found in

worm casts in the Cg2 horizon at 80cm depth, which accounts for 51.7 mg Zn kg^{-1} and 22.1 mg Pb kg^{-1}. However, such isolated spots of large metal concentration due to highly localized accumulation are not enough to increase significantly the average concentration measured on bulk samples. Similar observations on localized Pb accumulation in Fe-coatings in deep soil horizons, not visible on total Pb concentrations determined on bulk samples from horizons, were already mentioned by van Oort *et al*. (2006) in more strongly metal-contaminated situations. Finally, the abrupt right-shift of data in C horizons (numbered 4 and 5) within the LGCB ± SE range indicated that no evidence was found for Pb migration at depths > 50 cm.

Distribution of metal pollutants with depth.

From the results presented in Figure 5, estimates were made of the amounts of Zn and Pb originating from atmospheric pollution (Zn_{poll}, Pb_{poll}) for subsurface horizons with concentrations exceeding LGCB + SE base values, including the Cg2 horizons, on the basis of: $[Zn, Pb]_{Poll} = [Zn, Pb]_{Total} - [Zn, Pb]_{LGCB + SE}$

For the A11 and A12 horizons in PP, and the Ap in CA values of 35 mg kg^{-1} for Zn and 16 mg kg^{-1} for Pb, as detailed in the previous section were taken. After multiplying the concentrations of Zn_{poll} and Pb_{poll} by the bulk density and horizon thickness, pollutant stocks were calculated and compared to total Zn and Pb stocks in the horizons (Figure 4.6).

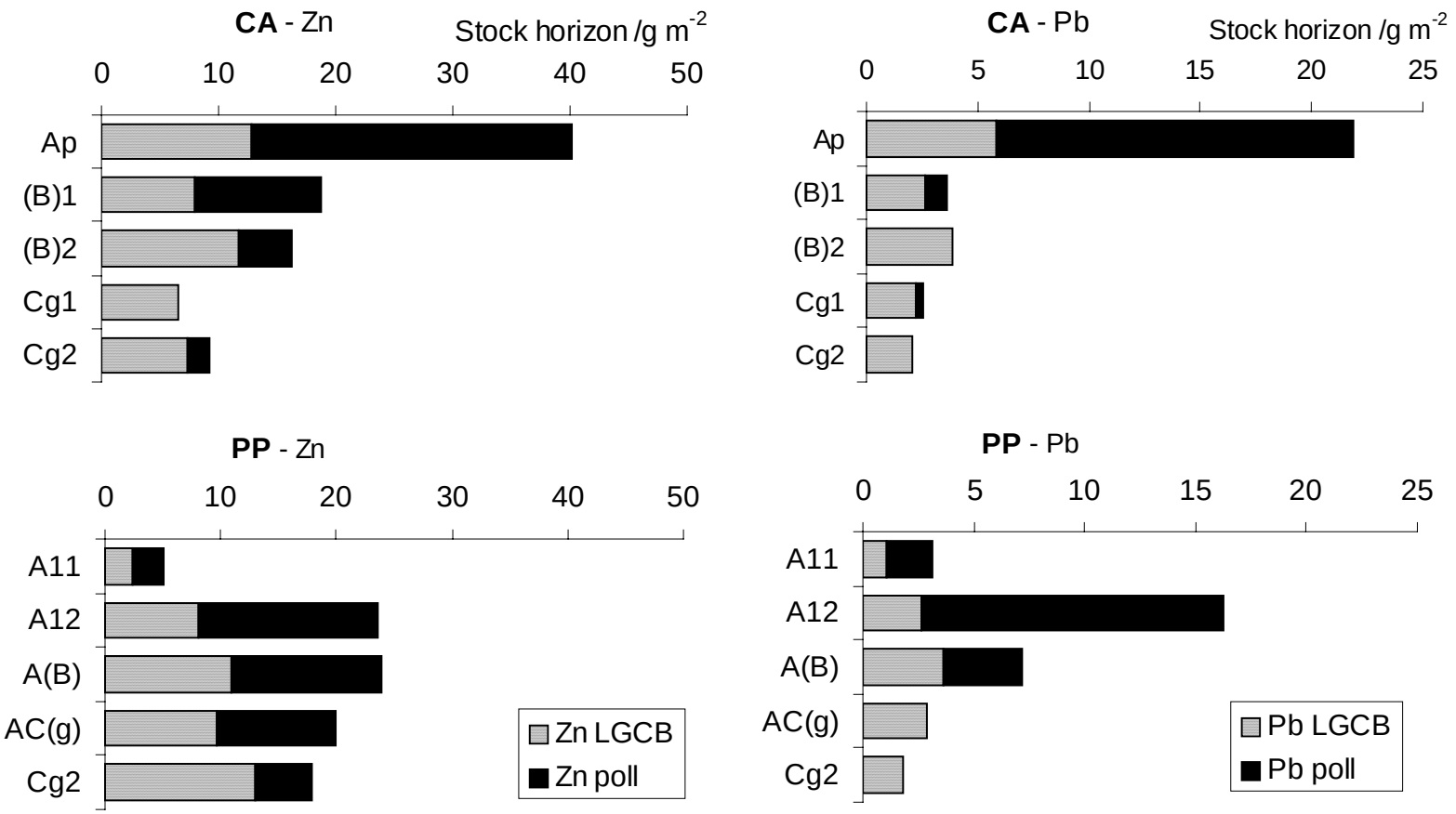


Figure 4.6. Estimation of stocks of Zn and Pb originating from atmospheric pollution (poll) in comparison to Zn and Pb stocks ascribed to the local geochemical background (LGCB) in horizons of the CA and PP soils.

In CA, the stock of Zn derived from pollution was dominantly restricted to the Ap horizon (> 60% of the total stock) and about 24% in the underlying (B)1 horizon. By contrast, in PP, Zn pollutants were more deeply incorporated in the soil: more than 60% of the Zn pollutant stock was present below the A12 horizon, with 28% in A(B), 22% in AC(g), and 10% in the Cg2 horizon. In CA, 92.5% of the stock of Pb derived from pollution was present in the Ap horizon and about 6% in the (B)1, clearly stressing its poorly mobile character. In PP, almost 82% of Pb derived from pollution was found in the A11 and A12 horizons, the remaining 18% being incorporated to 50-cm depth.

The total metal stocks to 1-m soil depth, derived from pollution, reached 44.6 and 46.3 g m^{-3} for Zn in CA and PP, respectively and 17.3 and 19.1 g m^{-3} for Pb. These estimates indicate that about 50% of total metal stocks in both soils, located at about 3-km distance from the former metallurgical plant, can be ascribed to pollution by industrial activity.

5. CONCLUSIONS

Almost one hundred years of distinct, continuous different agricultural practices have lead to significantly different soil phenoforms derived from a supposed common genoform. The difference between the CA and PP phenoforms was predominantly related to the intensity of biological activity, in particular of earthworms. As a result, biogeochemical cycling processes in these soils enhanced a clearly different incorporation of metal pollution. Metals derived form atmospheric pollution were incorporated in a much greater soil volume in the PP soil than in CA, where element cycling was predominantly restricted to the plough horizon. However, considering the generally limited uptake of heavy metals by cultivated crops and restricted leaching to great soil depth under the moderately acid conditions of agricultural soils, the total amounts of metals derived form atmospheric pollution in these soils was found to be comparable. Hence, in many areas affected by atmospheric fallout pollution, where unpolluted reference soils are virtually absent, the comparison of total metal stocks cumulated from the A to the C horizon will provide helpful data for quantifying metal accumulation and movements in soils. For unravelling the metal distribution in CA and PP in terms of mechanisms of metal movement, a minor/major element correlation approach was used. In cultivated arable land, the main mechanism for downward movement of mobile elements, like Zn, was migration of dissolved Zn^{2+} in the soil solution, and interception by reactive, negatively charged soil constituents such as phyllosilicates and iron oxihydroxides. In permanent grassland, the mixing of contaminated surface material into deeper soil horizons by earthworm activity enhances both mobile Zn and non-mobile Pb movement to depth.

Additional metal accumulation in iron rich spots was ascribed to migration of Zn^{2+} *via* the soil solution. Finally, the genoform → phenoform transformation, in particular for the PP soil, is a long term soil process, affecting the deeper soil horizons progressively.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge Sebastien Breuil, Miguel Pernes and Anne Jaulin of INRA of Versailles, for help with soil sampling and sample preparation, X-ray diffraction, and for assistance with AAS, respectively; Johanne Nahmani for providing data on the earthworm community in the study sites; Mr. Arie van Dijk of the Laboratory of Soil Science and Geology of the Wageningen University for sample impregnation and thin section preparation; Mr. Marcel Delzenne for providing valuable historical information and field-sampling facilities of the studied agricultural plots. A part of this work was financially supported by a grant of the French National Research program ToxNuc-E.

6. REFERENCES

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C. & Barbaris, R. 2002. Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*, **119,** 177-193.

Adriano, D. C. 2001. Biogeochimical processes regulating metal behavior. In: *Trace Elements in Terrestrial Environments- Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals-* (ed. D.C. Adriano), pp. 29-59. Springer-Verlag Publishers, New York.

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Recueil des normes Françaises*. AFNOR, Paris.

Alloway, B. J. 1995. Soil processes and the behaviour of metals. In: *Heavy metals in soils.* (ed. B. J. Alloway), pp. 11-37. Blackie Academic and Professional Publishers, Glasgow, UK.

Andersen, M. K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B. & Strobel, W. 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science,* **53,** 491-502.

Baize, D. 1997. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA Éditions, Paris.

Blum, W.E.H., Brandstetter, A. & Wenzel, W.W. 1997. Trace element distribution in soil as affected by land use. In: *Biogeochemistry of trace metals. Collection "Advances In Environmental Science*", (eds D.C. Adriano, Z-S. Chen, S-S. Yang, & I-K. Iskandar), pp. 61-73. Science Reviews, Northwood.

Brinkman, R., Jongmans, A.G., Miedema, R. & Maaskant, P. 1973. Clay decomposition in seasonally wet, acid soils : micromorphological, chemical and mineralogical evidence of individual argillans. *Geoderma*, **10**, 259-270.

Bullock, P.N., Fédoroff, N., Jongerius, A., Stoops, G. & Tursina, T. 1985. *Handbook for Soil Thin Section Description*. Waine Research, Albrighton, UK.

Cambier, P. 2001. *Synthèse de travaux portant sur la pollution environnementale autour de la friche industrielle de Mortagne-du-nord*. Rapport de contrat n° 95245. INRA, Unité de Science du Sol, Versailles.

Charlatchka, R. & Cambier, P. 2000. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, **118**,143-167.

Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F. & Elsass, F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A*, **217**, 11-19.

Cotter-Howells, J.D., Champness, P.E., Charnock, J.M., & Pattrick, R.A.D. 1994. Identification of pyromorphite in mine-waste contaminated soils by ATEM and EXAFS. *European Journal of Soil Science*, **45**, 393-402.

Davranche, M., Bollinger, J.-C. & Bril, H. 2003. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry*, **18**, 383-394.

Devliegher, W. & Verstraete, W. 1997. Microorganisms and soil physico-chemical conditions in the drilosphere of *Lumbricus terrestris*. *Soil Biology and Biochemistry* **29**, 1721-1729.

Doelman, P. 1995. Microbiology of soil and sediments. In: *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments - risk assessment of delayed and non linear responses*. E. S. W. Collection Environmental Science, (ed. W.M. Stigliani), pp. 30-49. Springer Verlag, Berlin.

Evans, A.C. 1948. Studies on the relationships between earthworms and soil fertility. II - Some effects of earthworms on soil structure. *Analytical Applied Biology*, **35**, 1-13.

FAO, 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. World Soil Resources Reports, **38**. FAO-ISRIC-ISSS, Rome.

FitzPatrick, E. 1970. A technique for the preparation of large thin sections of soils and unconsolidated material. In: *Micromorphological Techniques and Applications (*eds D. A. Osmond & P. Bullock), pp. 3-13, Technical Monograph 2, Soil Survey of England and Wales, Harpenden.

Gaultier, J.P., Leydecker, J.P., Isambert, M., Nahmani, J. & van Oort, F. 2002. Mise en place de bases de données géoréférencées pour l'étude du devenir et de l'influence des métaux traces dans les sols. In: *Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 299-313. INRA-Editions. Versailles.

Goulding, K. W. T. & Blake, L. 1998. Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agriculture Ecosystems & Environment,* **67,** 135-144.

Gray, C.W., McLaren, R.G. & Roberts, A.H.C. 2003. Cadmium leaching from some New Zealand pasture soils. *European Journal of Soil Science*, **54**, 159-166.

Hettiarachchi, G.M. & Pierzynski, G.M. 2003. In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *Journal of Environmental Quality*, **31**, 564-572.

Jongmans, A.G., Pulleman, M.M., Balabane, M., van Oort, F., & Marinissen, J.C.Y. 2003. Soil structure and characteristics of organic matter in two orchards differing in earthworm activity. *Applied Soil Ecology*, **24**, 219-232.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1996. *Trace elements in soils and plants*. 2nd edition. CRC Press, Boca Raton, FL.

Lamy, I., van Oort, F., Dère, C. & Baize, D. 2006. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science,* on-line.

Lanson, B. 1997. Decomposition of experimental X-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay mineral. *Clays and Clay Minerals*, **45**, 132-146.

Leguédois, S., van Oort, F., Jongmans, T. & Chevallier, P. 2004. Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution,* **130,** 135-148.

Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eyberhard-Bérard, L., Hazemann, J.L., Chateigner, D. & Lamble, G.M. 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, **300**, 289-343.

McBride, M., Sauvé, S. & Hendershot, W.H. 1997. Solubility control of Cu, Zn, Cd, and Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science*, **48**, 337-346.

McLaren, R.G., Clucas, L.M., Taylor, M.D. & Hendry, T. 2004. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. 2. Leaching of metals. *Australian Journal of Soil Research*, **42**, 459-471.

Mehra, O.P. & Jackson, M.L. 1960. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, **7**, 317-327.

Nahmani, J., Lavelle, P., Lapied, E. & van Oort, F. 2003. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia*, **47**, 663-669.

Römkens, P. F. A. M. & Salomons, W. 1998. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Science,* **163**, 859-871.

Sarrazin, M., Desbourdes, S., Rousset, L. & Hardy, R. 2002. *Carte des sols d'un périmètre d'étude centré sur la friche industrielle de Mortagne-du-nord - Thun Saint Amant*. 1:10.000ème SESCPF, INRA, Unité de Science du Sol, Orléans.

Sauvé, S., McBride, M. & Hendershot, W.H. 1997. Speciation of lead in contaminated soils. *Environmental Pollution*, **98**, 149-155.

Semlali, R.M., Dessogne, J.B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Denaix, L., Loubet, M. & van Oort, F. 2004. Modelling lead input and output in soils by using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **38**, 1513-1521.

Thiry, M., Huet-Taillanter, S. & Schmitt, J.M. 2002. La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) – I – Prospection du site, composition des scories, hydrologie et estimation des flux. *Bulletin de la Société Géologique de France*, **173**, 369-381.

van Oort, F., Balabane, M., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourenanne, H. 2001. Dissemination and spatial variability of metal pollutants generated by past metallurgical activity of a zinc smelter complex in surrounding agricultural land (Mortagne-du-Nord, northern France). *Mémoires des Sciences de la Terre*, **40**, 157-160.

van Oort, F., Gaultier, J.P, Hardy, R. & Bourennane, H. 2002. Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In: *Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 281-297. INRA-Editions, Versailles.

van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I. & Chevallier, P. 2006. Metal transport dynamics in soils as revealed by microscale zinc and lead distribution patterns in subsurface horizons. *European Journal of Soil Science,* **57**, 154-166.

Venditti, D., Durécu, S. & Berthelin, J. 2000. A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: chemical and physical properties of metals and leaching ability. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*, **38**, 411-420.

Zorn, M.I., van Gestel, C.A.M. & Eijsackers, H. 2005. The effect of two endogeic earthworm species on zinc distribution and availability in artificial soil columns. *Soil Biology & Biochemistry*, **37**, 917-925.

Chapitre 5 :

Influence de l'occupation des sols sur la distribution et la mobilité de Zn & Pb à l'échelle des fractions granulométriques de sol.

Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. distribution and mobility of Zn & Pb in size fractions.

Short title: dynamics of Zn and Pb in soil profiles under permanent grassland and arable land

C. FERNANDEZ[a], J. LABANOWSKI[a], A. BERMOND[b], P. CAMBIER[a], I. LAMY[a] & F. VAN OORT[a]

[a]*INRA, UR 251-Unité Physicochimie et Écotoxicologie des Sols d'Agrosystèmes Contaminés, RD-10, 78026 Versailles cedex, France (former Unité de Science du Sol)*

[b]*Institut National Agronomique, Laboratoire de Chimie Analytique, 16, rue Claude Bernard, 75261 Paris cedex, France*

Article soumis à la revue the European Journal of Soil Science

Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. distribution and mobility of Zn & Pb in size fractions.

1. SUMMARY

Relationships between land use and the fate of airborne metal pollutants in soil profiles have not been clearly established. We examined the distribution and mobility of such airborne metals in size fractions of A, B, and C horizons of two soils under long-term permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA). The two sites were comparable from a topographical, geographical and pedogenetic viewpoint. Although the distribution of size fractions obtained from physical fractionation in water were fairly alike between the two soils, the distribution of Zn, Pb, and organic C stocks in comparable size fractions were different. Main contributions of Zn and Pb stocks were observed in the 2-20-µm fraction of the Ap horizon, but in <2-µm fraction of subsurface horizons of the CA soil. In the PP soil, a distinct bimodal metal distribution pattern was observed with major contributions of the 50-100 and 2-20-µm fractions in A, A(B) and ACg horizons, down to >75-cm depth. These findings pointed to different micro- and macro-biological activity generating water-stable aggregates related to endogeic earthworm activity in the PP soil. The mobility of Zn and Pb, mimed by EDTA kinetic extractions was markedly affected by soil aggregation, and increased when large amounts of Zn and Pb were present in the 50-100-µm fraction. This was observed in particular for samples from the A, B, and C horizons of the PP soil, thus highlighting an effect of homogenisation by earthworm activity on metal dynamics. Zn and Pb were found mainly bound to the clay-iron-humus complex, either precipitated on mineral grains or incorporated in water-stable aggregates by biological activity from roots, micro-organisms and/or earthworms. Hence, agricultural management was shown to affect metal distribution and mobility to great depth in soil profiles via *biological activity and micro-structure.*

2. INTRODUCTION

Risk of contamination of agricultural land with heavy metals is a persistent problem in many industrialised countries. Deposited on soils *via* the atmosphere, fertilizers, organic residues and various wastes, metals are not degradable and accumulate with time in the surface horizon (Gleyzes *et al.,* 2002; Lestan *et al*., 2005). Once incorporated by mechanical

practices or biological activity, metals are translocated from the atmospheric particle towards reactive soil constituents or soil fractions (Leguédois *et al.*, 2004; van Oort *et al*., 2006). The resulting distribution patterns of heavy metals may be fairly different in soils under marked different agricultural management. Indeed, different types of land use and environmental conditions (acidity, hydromorphism) give rise to specific physico-chemical conditions in soils, but also specific biological activity and soil aggregation. These parameters control the mobilisation of metals from the solid to the liquid phase and with time lead to clear different metal distributions in soils having received comparable contaminations but with different soil behaviour (Gleyzes *et al.,* 2002; Citeau *et al*., 2003; Fernandez *et al.* 2006). However, the hierarchy of these parameters affecting metal dynamics in soils is still unclear.

Toxicity, mobility and bioavailability of metal pollutants cannot be assessed by measuring the total metal concentrations only. Environmental effects of metal pollution strongly depend on their chemical forms, binding state and localisation. Both physical and chemical fractionation techniques have been developed to provide more detailed information on the localisation association of metals and soil constituents and fractions (Bermond, 1998; Lamy *et al*., 2002; Gleyzes *et al,* 2002; Fangueiro *et al.,* 2002; Bacon *et al.,*. 2005) in order to unravel processes and mechanisms metal dynamics in sols.

Physical fractionation techniques aim at a separation of soil particles in relation to their size and density (Balesdent *et al*., 1991; Christensen, 1992). However, using water and no chemical dispersive agent in order to limit metal re-distributions during extraction in complex, heterogeneous soil media, separation of specific mineral or organic soil phases by dispersion in water only is rather unusual. This physical approach to speciation emphasizes the localisation of metals in specific soil compartments such as micro-aggregates or pedofeatures (Semlali *et al*., 2001; Elsass *et al*., 2002), which are characteristic micro-structures related to *in situ* soil behaviour. Applied on metal contaminated soils (Ducaroir *et al*., 1990), these fractionation techniques stressed the relations between organic or mineral components and metal pollutants (Ducaroir & Lamy, 1995; Balabane *et al*., 1999; Balabane & van Oort, 2002). Most often, the water-dispersed size fractions are heterogeneous and comparison of total concentrations of metals and major elements point to complex multiple metal-constituent associations. Complementary study using X-ray diffraction, analytical electron microscopy, optical microscopy and elemental mapping by X-ray spectroscopy (Leguédois *et al*., 2004, van Oort *et al*., 2006), provide more insight on the nature of constituents, fractions and microstructures involved in metal retention.

Chemical fractionation using sequential extraction procedures is an operational defined approach for metal speciation of heavy metals, widely applied on soils, sediments, and sludge (Tessier *et al*., 1979; Berti & Jacobs, 1996). They consist in using a series of chemical reagents for the extraction of trace elements ascribed to different soil compartments (exchangeable, bound to carbonates, to Fe- and Mn oxides, to organic matter, and residual, Tessier *et al*., 1979). However, no fractionation scheme has been found fully satisfactory mainly because the interpretation of results is frequently hampered by experimental difficulties such as metal removal from other than the target compartment during extraction (Berti & Jacobs, 1996; Dong *et al.,* 2000; Sutherland, 2002). A single scheme using ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) has been proposed (Ghestem & Bermond, 1998). EDTA extractions have been widely used in agronomy and soil science for assessing the status oligo-element bio-availability. EDTA is known to be a strong metal chelatant, sometimes added in extraction procedures for limiting relocation phenomena. The advantage of EDTA extraction, used in a kinetic approach (Fangueiro *et al*., 2002, 2005), is to distinguish three mobility fractions: labile, less-labile and non-labile. It may be a useful tool for assessing the metal extractability in soils, in default of specifying characteristic constituent-metal associations.

In the present work, we examined the distribution and mobility of metal pollutants in different size fractions of two loamy-sand textured soils in relation to their long-term agricultural management, the first under permanent pasture (PP) and the second under conventional arable (CA) land. The aim was to highlight (1) the effects of land management on micro-structure in such sandy materials and (2) to assess relationships between soil aggregation, metal distribution and metal mobility. We compared a mobile metal element (Zn) and a low-mobile element (Pb). The two selected contaminated soils were located at comparable distance from a former metallurgical complex (van Oort *et al*., 2002, Fernandez *et al*., 2006). Metal distributions and extractability were studied using physical granulometric fractionation and kinetic chemical extraction techniques on bulk samples from characteristic A, B, and C horizons in the two soils, considered at comparable depth. Results of a physical and chemical approach to speciation were compared in order to unravel the role of agricultural land management and induced specific soil properties on metal dynamics.

3. MATERIALS AND METHODS

3.1. Site

Soils from two agricultural fields located NE of the alluvial plain of Scarpe-Escault in northern France were studied. This area was affected by metalliferous fallout of Zn, Pb, Cd, and to a lesser extent Cu generated by major industrial activity of a Zn smelter complex between 1902 and the 1960's. The metallurgical activity caused strong metal pollution of the industrial site (Thiry *et al*., 2002), but also a significant contamination of agricultural soils of the surrounding area (van Oort *et al*., 2002). Based on detailed previous soil survey, a paired study site was selected at almost equal distance (ca. 3000 m) from the former industrial site (Figure 5.1), shown to have comparable metal stocks (van Oort *et al*., 2001; Fernandez *et al*., 2006). Macro- and micromorphological characteristics, soil physicochemical data and metal distribution in these soils were extensively studied by Fernandez *et al*. (2006). The main findings on characteristic soil differentiation in the PP and CA soils induced by long term land use, and essential for discussion of the present work are summarized hereafter.

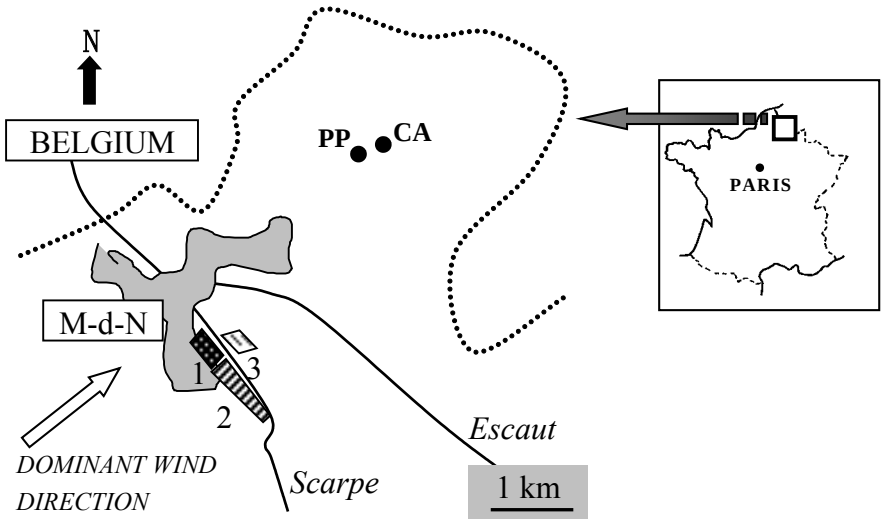


Figure 5.1. Schematic map of the study region in northern France, and location of selected soils under permanent grassland (PP) and arable land (CA). M-d-N: Mortagne-du-Nord; 1: former zinc-smelter complex; 2: former sulphuric acid plant and lead-refinery; 3: actual metallophyte grassland developed next to former industrial waste dump.

3.2. Major soil characteristics

Soil formation at the end of the Pleistocene and during the Holocene gave rise to brown soils in loamy sand textured material overlying a clay-iron illuviated Cg2 horizon, occurring at 76 cm depth in the PP soil, and at 87cm in the CA soil. Developed under strongly comparable topographical and drainage conditions, located about 450 m one from another (Figure 5.1), both soils were supposed to have been used under similar local agricultural practices until the end of the 19th century, thus representing a unique genoform (Jongmans *et al*., 2003). Since the beginning of the 20th century, coinciding with starting activity of the Zn-smelter activity at about 2750 m distance, the soils were under continuous land use, one under permanent pasture, the second under conventional arable land. This long-term use led to the individualisation of two phenoforms with some distinctive soil characteristics. Main physico-chemical characteristics of both soils are presented in Table 5.1. Although the PP and CA soils showed large similarities with respect to texture, total iron content (about 1%) and CEC (2 - 4 $cmol^{+}$ kg^{-1}) in the 4 upper horizons, marked differences were observed regarding soil colour, free iron contents, bulk density, and biological activity (Fernandez *et al*., 2006). In the PP soil, a progressive incorporation of organic carbon with depth, and lower bulk densities towards depth were related to a significant higher earthworm activity dominated by endogeic species (Nahmani *et al*., 2003). In contrast, in the CA soil, organic matter was strongly restricted to the plough horizon, and bulk densities were found higher, related to a significant lower earthworm activity, dominated by epigeic species. The permanent grassland was unploughed since the beginning of the 20th century with little mineral fertilizing. The arable land, under maize-wheat-rye rotation was annually ploughed to about 25-28 cm depth. It received both organic manure and mineral fertilizers, and was subject to periodic liming.

Table 5.1. Selected physico-chemical soil data in soil horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and arable land (CA).

		Texture						Organic matter			Exchange capacity		Metal contents		Metal stocks	
Soil horizon	Depth /cm	< 2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-200 µm	200-2000 µm	Bulk density /Mg m^{-3}	Org. Carbon /g kg^{-1}	C/N	pH	CEC /$cmol^{+}$ kg^{-1}	Fe /g $100g^{-1}$	Zn /mg kg^{-1}	Pb /mg kg^{-1}	Zn /g m^{-2}	Pb /g m^{-2}
		/g kg^{-1}														
Permanent Pasture																
A11	0-6	89	74	135	567	135	1.15	22.3	10.5	5.6	4.2	1.0	74.0	45.7	5.1	3.2
A12	6-26	86	78	135	567	134	1.48	14.3	10.7	5.3	2.7	1.2	79.8	54.9	23.6	16.3
A(B)	26-53	67	70	144	597	122	1.45	4.5	9.6	5.7	2.2	1.1	58.8	17.7	23.8	7.2
AC(g)	53-76	64	70	131	612	123	1.46	1.4	-	5.9	2.1	1.1	55.7	8.2	19.9	2.9
Cg2	> 76	184	62	56	626	72	1.65	2.2	-	6.3	8.3	3.1	43.7	4.4	17.8	1.8
Conventional Arable land																
Ap	0-26	59	60	119	460	302	1.43	9.5	11	6.4	2.9	1.0	109.9	59.7	40.2	21.9
(B)1	26-44	57	69	137	451	286	1.68	2.6	8.1	6.3	2.3	0.9	63.3	12.2	18.8	3.6
(B)2	44-72	45	58	130	491	276	1.55	1.7	-	6.6	2.2	0.9	37.6	10.3	16.3	3.8
Cg1	72-87	52	53	149	492	254	1.64	1.2	-	6.7	2.5	1.3	26.6	9.0	6.6	2.6
Cg2	> 87	280	41	61	376	242	1.78	1.6	-	6.7	13.6	4.7	40.1	9.7	9.3	2.1

At a microscale, characteristic micro-structures of organic matter in relation to biological activity were observed in horizons of the CA and PP soil (Fernandez et al, 2006), which are summarized in Figure 5.2.

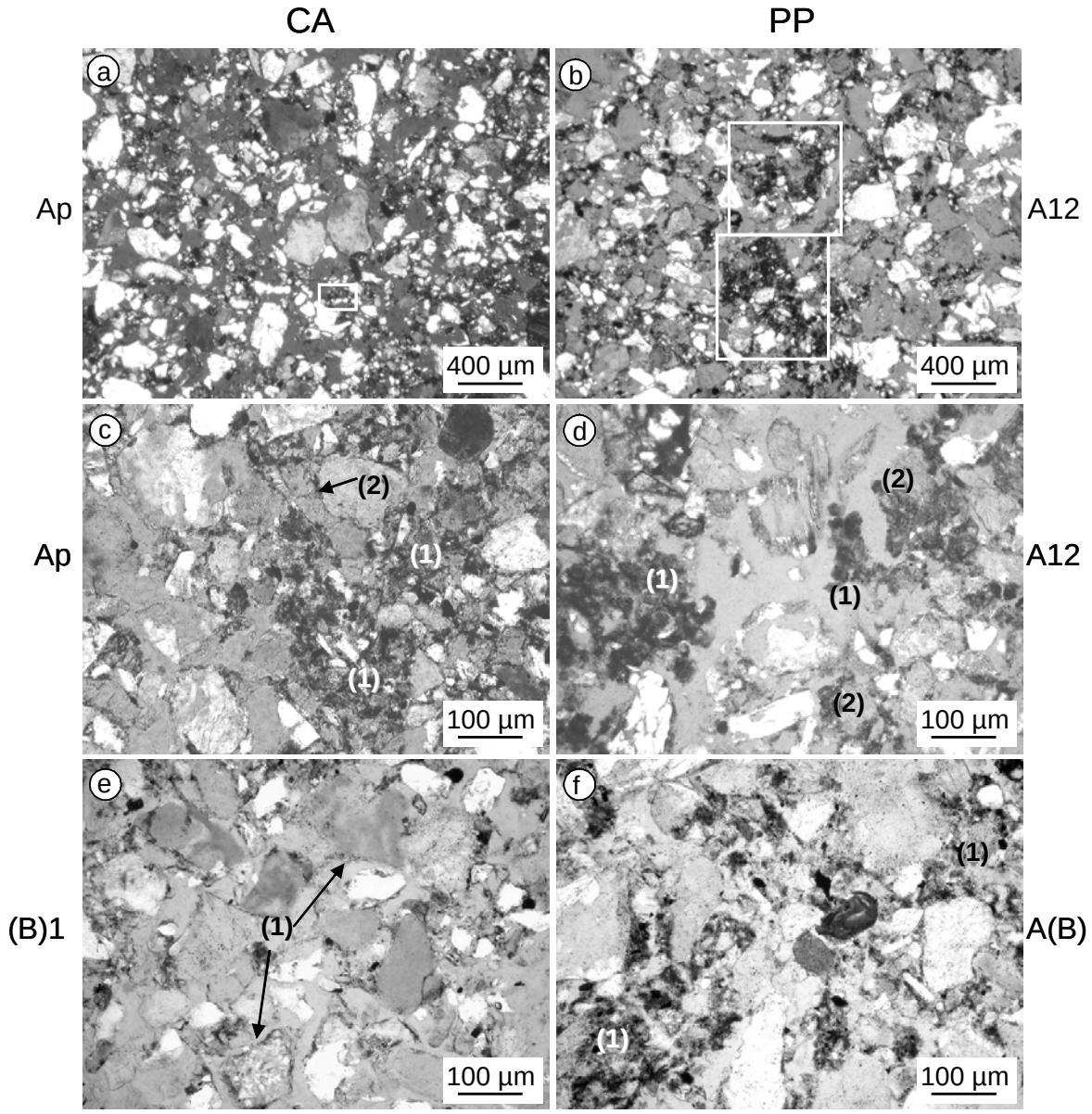


Figure 5.2. Micromorphological images of soil aggregation and characteristic micro-structures of incorporated organic matter in A and B horizons of the CA and PP soils. a) delimitation of a micro-aggregates (white frame) in the Ap horizon of CA; b) presence of two coarse micro-aggregates (white frames) in the A12 horizon of PP; c) intergrain (1) and pellicular grain (2) micro-structures in the Ap horizon of CA; d) crumb (1) and intergrain (2) micro-structures in the A12 horizon of PP; e) pellicular grain micro-structure in the (B)1 horizon of CA; f) intergrain micro-structure observed in the AC(g) horizon of PP. All photographs were taken in half cross-polarised light and at a magnification × 100.

At low magnification, different sizes of micro-aggregates were observed for the Ap horizon in CA (Figure 5.2a), about some tenth of µm, whereas aggregates in the A12 horizon in the PP soil (Figure 5.2b) reached about some hundreds of µm. In the Ap horizon of CA, both intergrain and pellicular micro-structures occurred (Figure 5.2c), whereas in subsurface horizons only pellicular microstructures were observed (Figure 5.2e). In A, B, and C horizons of the PP soil, significantly more organic matter was observed in comparison to horizons at the same depth in CA. This more deeply incorporated organic matter occurred as crumb and intergrain micro-structures in the A11 and A12 horizons (Figure 5.2d), and mainly as intergrain micro-structures in the A(B) and AC(g) horizons (Figure 5.2f).

3.3. Soil sampling and main physico-chemical analysis

Bulk samples were collected in all soil horizons of the two sites for analyses of main physico-chemical characteristics. They were air-dried, ground and sieve to <2 mm. Soil pH, grain-size distribution, organic carbon content, cation exchange capacity (CEC) and exchangeable cations were determined following current French standardized methods (AFNOR, 1996). The mineralogical composition was determined on oriented deposit of 50-100 µm, 20-50 µm, 2-20 µm, and <2-µm fraction before and after ultrasonic treatment by X-ray diffraction (Siemens D5000® θ/2θ).

Total element concentrations were determined after HF and HNO_3 digestion (NF X 31-147) of soil samples under microwave heating (CEM MarsX). Concentrations of Fe, Zn, and Pb were determined by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, depending on concentrations (VARIAN AAS-220, GTA 110). For quality control, a certified reference soil was included (CRM 7001, CMI, Prague, Czech Republic). The obtained Zn and Pb results were in the range of reference values.

3.4. Physical fractionation

Particle size fractionation was carried out, modified after Balesdent *et al.* (1991) in three replicates on soil samples of the A12, A(B) and AC(g) horizons of the PP soil, and of the Ap, (B)1, and Cg1 horizons of the CA soil. For this, 50 g of air dried soil <2 mm was stirred in water (125 ml) with glass beads (10) during 16 h in Poly Ethylene bottles on a rotated shaker leading to dispersion of soil material. Different sand and silt sized fractions >50 µm were separated by wet sieving, while the < 50 µm suspension was fractionated by

centrifugation. The final obtained particle size fractions were 200-2000, 100-200, 50-100, 20-50, 2-20, and <2 μm. Some selected soil fractions from the surface horizons, expected to include significant amounts of aggregate particles were additionally submitted to ultrasonic treatment, using a Sonics 500W generator working at 28 KHz and 300W during 10 minutes. All fractions were analysed for Zn, Pb, and organic carbon contents as indicated before. Then, stocks of Zn and Pb were calculated for each soil fraction and expressed as a percentage of the metal stock of bulk samples from each horizon.

3.5. Kinetic extraction of Zn and Pb with EDTA

EDTA extractions were carried out on samples from the same characteristic soil horizons using a 0.05 M EDTA with a soil :solution ratio of 1:10. Extractions were conducted at a pH of 6.6, shown to minimize pH variations during extraction and preventing competitive extraction by H^+ (Fangueiro *et al*., 2002). These conditions were found optimal for maximizing metal extractability. Total metal extractability was determined after 24h. For kinetic study of metal extraction, the same procedure was used with contact-times of 5', 15', 30', 60', 120', 8h, 16h and 24h. Samples were filtered through a 0.45 μm cellulose acetate membrane (Millipore). The obtained solutions were analysed for Zn and Pb by flame AAS.

The kinetic model of two first-order reactions, successfully applied for metal contaminated soils by Bermond *et al*. (1998) was used here for interpreting the extraction data. This model is based on the hypotheses that metals are bound to specific soil compartments and that different first-order reactions can be attributed to these discrete types of binding sites. The resulting equation of this model expresses the amount of metal extracted (Q) as a function of time (t) (Figure 5.3):

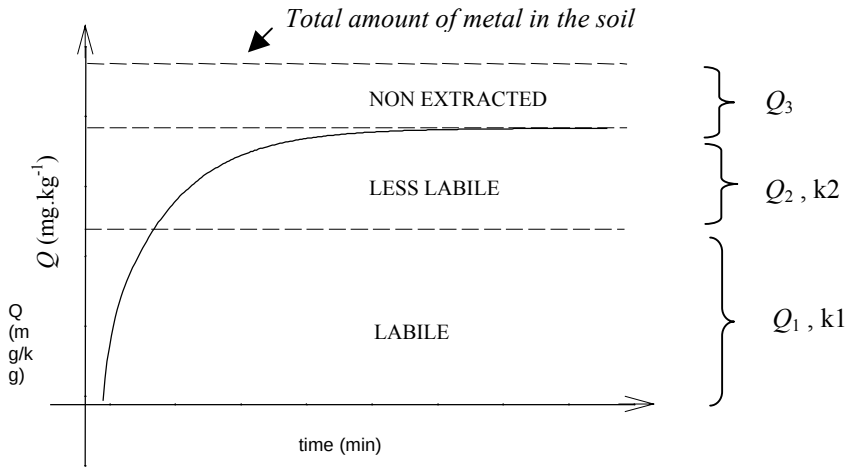


Figure 5.3. Pools of extractible metals defined by the two first-order reactions model (after Fangueiro *et al*. (2005), modified).

$$Q\ (mg\ kg^{-1}) = Q_1 \times (1 - \exp^{-k1 \cdot t}) + Q_2 \times (1 - \exp^{-k2 \cdot t}) \qquad (1)$$

Application of the former equation to a metal extraction kinetic allows the definition of three pools of metals (Fangueiro *et al*., 2005):

• Q_1 = the readily extractable metal fraction, called Labile, associated to the rate constant $k1$.

• Q_2 = the less readily extractable metal fraction, called Less Labile, associated to the rate constant $k2$.

• Q_3 = the non extractable metal fraction.

Q_3 is obtained by difference between the total concentration of metal in soil (Q_{tot}) and the concentration extracted at equilibrium, as $Q_3 = Q_{tot} - Q_2 - Q_1$ (2)

Modelling and fitting of kinetic extraction data according to this two first-order reaction model, was performed using Sigma-Plot software. Quality and validity of the modelling were tested by a statistical parameter: the coefficient of fitting (R^2).

4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1. Distributions of Zn and Pb concentrations in horizons of PP and CA

Total Zn and Pb concentrations measured on bulk samples from characteristic A, B, and C horizons of the PP and CA soils are presented in Table 5.1, and their profiles in Figure 5.4. Metal concentrations of Zn and Pb were smaller in the upper 26 cm of PP (A11 + A12 horizons), in comparison to CA (Ap horizon). Below the A horizons in PP, total Zn and Pb concentrations showed an almost parallel decrease towards depth (Figure 5.4a).

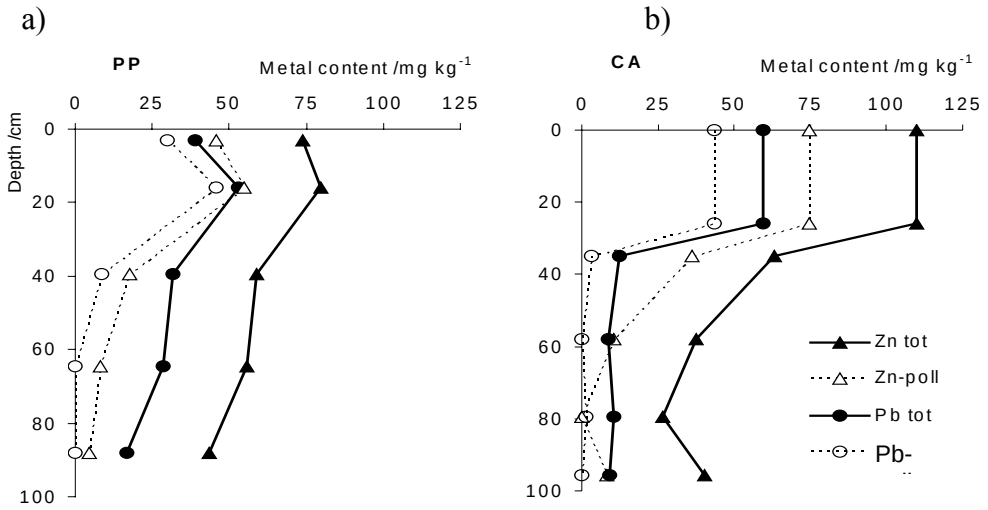


Figure 5.4. Profiles of total concentrations of Zn (▲) and Pb (●) and estimated concentration of Zn (△) and Pb (○) originating from industrial atmospheric fallout in the CA and PP soils (after Fernandez *et al*., 2006).

In CA, Pb concentrations decreased abruptly to approximately 10 mg kg^{-1} down to the Cg2 horizon, whereas Zn decreased more progressively to about 25 mg kg^{-1} in the Cg1 and increased to more than 43 mg kg^{-1} in the Cg2 horizon (Figure 5.4b). In spite of these different profiles of Zn and Pb concentration, the total metal stocks until 1-m soil depth were found comparable, reaching 85 and 89 g m^{-3} of Zn in PP and CA, respectively, and 30 and 32 g m^{-3} for Pb (Fernandez *et al*., 2006). Using Zn/Fe and Pb/Fe correlations and the estimated local geochemical background values for Zn and Pb we calculated the concentrations of Zn and Pb derived from atmospheric deposition (Fernandez *et al*., 2006), according to a minor/major elemental approach (Lamy *et al*., 2006). The profiles of the calculated concentrations of Zn and Pb derived form industrial pollution are also presented in Figure 5.4 (dashed lines). Transforming these concentrations into stocks of metals showed that in PP 60% of Zn was located below the A11 and A12 horizons, and even 10% in the Cg2 horizon, whereas Pb pollution stocks were found for 82% in the A11 and A12 horizons and 18% incorporated between 26 and 50 cm depth. In CA, 92.5% of Pb was in the Ap horizon, and 6% in the (B)1 horizon, whereas for Zn more than 60% was found in the Ap horizon, 24% in the (B)1, 10% in (B)2 and about 5% in the Cg2 horizon. This distribution was related to the deep incorporation of Zn and Pb by earthworm bioturbation in the PP soil and downward movement of Zn^{2+} by migration in the soil solution of the CA soil, corroborated by *in situ* lysimeter work of Citeau *et al*. (2003) in other agricultural soils from the same study area. Migration of Zn via the soil solution was also supposed in the PP soil. The total metal stocks

derived from industrial origin, summed to 1m soil depth, reached 46.3 and 44.6 g m^{-3} for Zn in PP and CA, respectively, and 19.1 and 17.3 g m^{-3} for Pb (Fernandez *et al*., 2006).

4.2. Physical fractionation and distribution of Zn and Pb

Particle size fractionation.

Size distributions obtained after fractionation in water of bulk samples of characteristic horizons of the PP and the CA soil are presented in Table 5.2. Total recovery after fractionation in all samples and replicates reached between 98.5 and 101% (± 1.5%) of the initial sample mass. The fine sand fraction (50-200 µm) was the dominant particle size fraction, representing about 60% in PP and 50% in the samples of CA. The clay fraction (<2 µm) was low, between 2.5 and 5% regarding the results of soil texture analysed using chemical dispersive agents (ranging from 4.5 to 9% in comparable horizons, (Table 5.1).

Table 5.2. Comparison of size fractionation performed on bulk samples of characteristic horizons in PP and CA (mean values of 3 replicates,95% conf mean). In italic the 50-200-µm fraction is the sum of 50-100 and 100-200-µm fractions can be compared with the fine sand fraction in Table 1.

	<2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-100 µm	100-200 µm	*50-200 µm*	200-2000 µm
	/ g kg^{-1}						
PP soil							
A12	24 ± 4	85 ±4	126 ±3	247 ±11	361 ±32	*608*	154 ±12
A(B)	39 ± 1	83 ±5	122 ±14	251 ±11	344 ±2	*595*	141 ±24
AC(g)	47 ± 1	78 ±5	123 ±1	255 ±11	369 ±10	*624*	120 ±16
CA soil							
Ap	25 ± 2	75 ±4	126 ±5	262 ±5	246 ±10	*509*	262 ±5
(B)1	24 ± 2	58 ±2	145 ±1	252 ±7	233 ±10	*485*	286 ±5
Cg1	29 ± 2	62 ±2	133 ±9	242 ±5	231 ±5	*473*	288 ±8

This difference was ascribed to the presence of fine soil material in coarser sized fractions as micro-aggregates, not dispersed under the experimental conditions of the used physical fractionation procedure. But the overall distribution of the different size fractions was fairly similar, both between corresponding horizons in the two soils and between surface and subsurface horizons of the same soil.

Total Zn and Pb concentrations and stocks in size fractions.

Comparison of total metal concentrations of Zn, Pb, and organic C contents determined on size fractions of characteristic A, B, and C horizons of the PP and CA soils are presented in Table 5.3. The contents of Zn, Pb, and organic C were found generally higher in corresponding fractions of surface horizons compared to B and C horizons. In each horizon of both soils, the concentrations of the three elements increased with decreasing size fractions and were highest in the <2-µm fraction. The Zn and Pb concentrations of these <2-µm fractions were almost twofold higher in the A, B, and C horizons of the CA soil in comparison with those of the PP soil.

Table 5.3. Total Zn and Pb and organic carbon (C) concentrations measured in characteristic A, B, and C horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and conventional arable land (CA).

	Zn / mg kg^{-1}	Pb / mg kg^{-1}	C / g kg^{-1}	Zn / mg kg^{-1}	Pb / mg kg^{-1}	C / g kg^{-1}	Zn / mg kg^{-1}	Pb / mg kg^{-1}	C / g kg^{-1}
CA soil									
	Ap horizon			(B)1 horizon			Cg1 horizon		
200-2000 µm	31.9	15.2	*3.6*	13.6	2.0	*0.9*	4.0	2.8	*0.6*
10-200 µm	40.7	23.6	*4.9*	20.5	3.2	*1.2*	9.0	4.1	*0.9*
50-100 µm	57.5	32.6	*5.3*	30.0	3.9	*1.3*	13.2	4.5	*1.1*
20-50 µm	119	67.8	*12.1*	51.0	7.8	*2.9*	24.5	19.6	*2.3*
2-20 µm	385	210	*32.7*	216	60.6	*7.3*	109	42.8	*5.2*
<2 µm	**984**	**587**	***65.0***	**871**	**250**	***18.0***	**336**	**158**	***14.5***
PP soil									
	A12 horizon			A(B) horizon			AC(g) horizon		
200-2000 µm	25.3	20.0	*5.2*	14.9	4.8	*1.3*	6.4	12.0	*0.5*
100-200 µm	23.6	11.3	*6.2*	26.9	8.2	*1.8*	17.4	3.0	*0.4*
50-100 µm	70.7	51.0	*13.3*	39.9	14.1	*3.8*	39.3	7.0	*1.2*
20-50 µm	97.5	67.7	*25.9*	53.6	15.7	*9.5*	60.8	8.0	*1.5*
2-20 µm	264	163	*39.5*	137	35.2	*14.9*	61.5	19.5	*6.7*
<2 µm	**475**	**341**	***82.2***	**550**	**146**	***19.6***	**120**	**68.4**	***15.7***

In the fine sand fractions of A and B horizons in the PP soil, Zn and Pb concentrations were found only slightly higher than for comparable horizons in CA. But when taking into account the weight of each size fraction and calculating the metal stocks, a much more distinct distribution pattern was obtained. In Figure 5.5, the stocks of Zn, Pb, and organic C are expressed as the percentage of the total element stocks in bulk samples of A, B, and C horizons in CA and PP. In the Ap horizon of the CA soil, contributions to the total stocks of Zn, Pb, and organic C were highest for the 2-20-µm fraction, then for the <2-µm fraction. In the A12 horizon in PP, two distinct size fractions contributed most to the total element stocks, the first was also the 2-20-µm fraction, but a second was the 50-100-µm fraction (Figure 5.5a, d, g). In the B and C horizons of the CA profile, the dominant contribution to the total stocks of Zn and Pb were found for the <2-µm fractions (Figure 5.5b, c, e, f), whereas for organic C the contributions of the size fractions increased more progressively with decreasing size of the fraction. They were also highest for the <2-µm fraction. By contrast, in the PP soil a clear bimodal distribution pattern for Zn, Pb, and organic C was observed, with contributions of the 2-20-µm fraction on one hand, and the fine sand fraction on the other hand (50-100 µm, and to a lesser extent the 100-200-µm fraction) in the A(B) and Cg1 horizons.

Relating distribution patterns of Zn, Pb, and organic C contents and stocks in size fractions with the characteristic micro-structures in the different soil horizons suggests aggregation phenomena, in particular in the 2-20 µm and in the 50-100-µm fractions of A, B, and C horizons in the PP soil, and in the 2-20-µm fraction of the Ap horizon of the CA soil (Figure 5.5). In order to check such an effect of aggregation, we selected some characteristic fractions in the Ap horizon of CA and the A12 horizon of PP and examined aggregation stability by submitting the fractions to ultrasonic probe sonification. Ratios of contribution of metal stocks in size fractions after and before ultrasonic dispersion are presented in Table 5.4.

Table 5.4. Ratio of contributions of stocks of Zn, Pb, and organic carbon to the total element stocks after ultrasonic dispersion in comparison to before US. Selected size fractions from the A12 horizon of the PP soil and the Ap horizon of the CA soil.

	PP 2-20µm fraction		CA 2-20µm fraction		PP 50-100µm fraction		
	2-20µm	< 2µm	2-20µm	< 2µm	50-100µm	20-50µm	< 20µm
Zn	0.5	1.9	0.6	1.6	0.5	0.7	1.5
Pb	0.6	1.9	0.5	1.7	0.3	0.6	1.5
Org. C	0.9	1.5	0.6	1.5	0.1	1.0	1.3

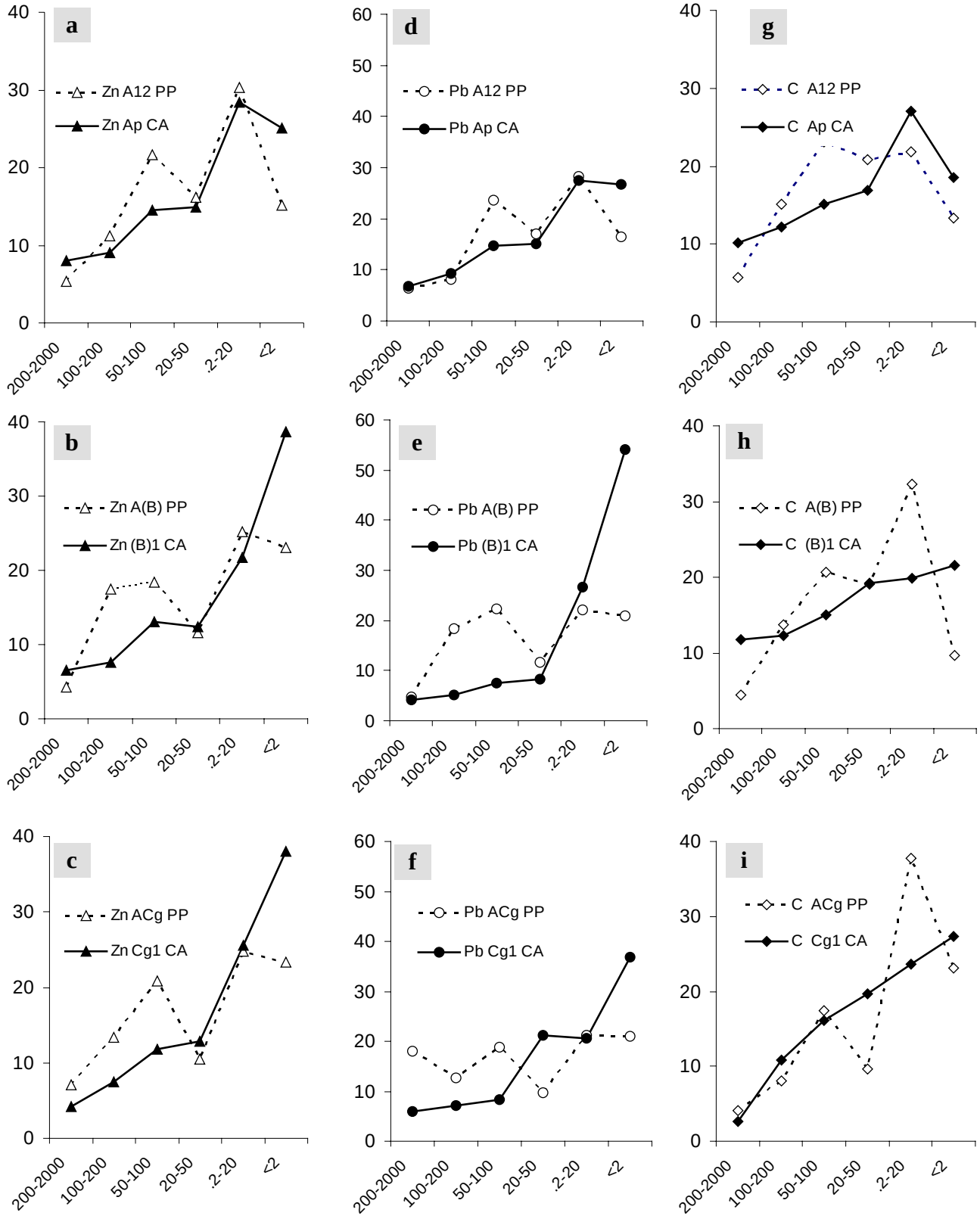


Figure 5.5. Contribution of Zn (△,▲), Pb (○,●) and organic C (◇,◆) stocks of size fractions to the total elements stocks in each horizon, established on characteristic A, B, and C horizons in the CA soil (full line) and the PP soil (dashed line).

For the 2-20-µm fraction of the PP and the CA surface horizon, US treatment caused a loss of Zn and Pb of about 50%, at the benefit of dispersed <2-µm fractions. For the 50-100-µm fraction of the A12 horizon of the PP soil, sonification resulted in strong decreasing amounts of Zn, Pb, and particularly of organic C (-50, -70, and –90%, respectively) with respect to the same fraction without ultrasonic treatment. The resulting 20-50-µm fraction also showed lower Zn and Pb amounts in comparison to the untreated 20-50-µm fraction. The recovered finest fraction <20 µm, including 2-20 and <2-µm fractions, displayed a marked increase of the amounts of Zn, Pb, and organic C regarding the untreated <20-µm fraction (×1.5, ×1.5, ×1.3, respectively). These data suggest aggregation of fine groundmass material into coarser sized particles, likely with organic matter as the main ligand.

4.3. EDTA extractability of Zn and Pb

Results of 24 hours extractions with EDTA for Zn and Pb, performed on bulk samples from the three main horizons in each soil, are presented in Figure 5.6. In the surface horizon of the PP soil about 45% of Zn (Figure 5.6a) but more than 90% of Pb (Figure 5.6b) was extracted. These rates of extractability varied little with depth in the upper first 4 horizons, remaining within a range of 40 to 50% for Zn and of 80 to 90% for Pb. In the clay-iron rich Cg2 horizon, the extraction rates decreased to 20% for Zn and to 30% for Pb. In the Ap of the CA soil about 45% of Zn (Figure 5.6a) was extracted after 24h. In the underlying horizons, the extractability of Zn first slightly increased to about 50% in (B)1 and then decreased continuously, to 35% in (B)2, 25 % in Cg1, and finally reached 5% in the clay-iron rich Cg2 horizon. For Pb, the extraction rate decreased from about 55% in the Ap horizon to 30-35% in the (B)1, (B)2, and Cg1 horizons, and to about 10% in the Cg2 horizon (Figure 5.6b).

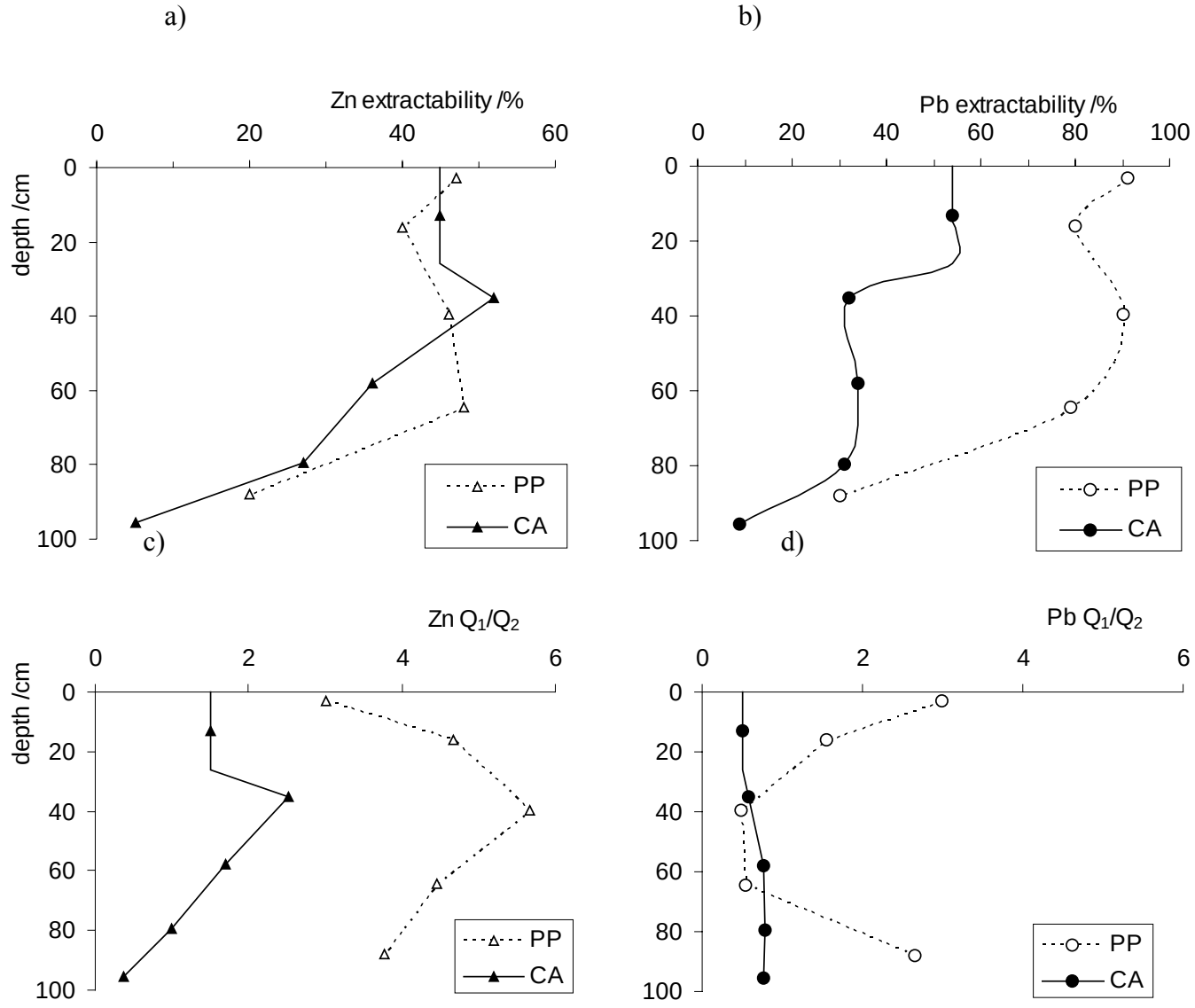


Figure 5.6. Concentrations of total EDTA extractable Zn and Pb (a, b) and ratios of readily Labile (Q_1) and Less Labile (Q_2) Zn and Pb (c, d) in different soil horizons of the PP and CA soils. △: Zn in PP, ▲: Zn in CA, ○: Pb in PP, ●: Pb in CA

Table 5.5. Repartition of Labile (Q_1), Less Labile (Q_2) and non-Labile (Q_3) fractions in horizons of the CA and PP soil, and fitting coefficients (R^2).

	Q_1	Q_2	Q_3	Q	R^2	Q_1/Q	Q_1	Q_2	Q_3	Q	R^2	Q_1/Q
	Zn / mg kg^{-1}					/ %	Pb / mg kg^{-1}					/%
PP soil												
A11	26.6	8.8	38.5	74.0	0.997	*36*	30.9	10.4	4.4	45.7	0.975	*68*
A12	26.1	5.6	47.9	79.6	0.984	*33*	26.5	17.1	11.3	54.9	0.977	*48*
A(B)	22.7	4.0	32.1	58.8	0.982	*39*	5.0	10.6	2.1	17.7	0.974	*29*
AC(g)	21.5	4.8	29.4	55.7	0.970	*39*	2.2	4.1	2.1	8.4	0.997	*26*
Cg2	6.9	1.8	34.9	43.7	0.995	*16*	1.0	0.4	3.1	4.4	0.967	*22*
CA soil												
Ap	29.3	19.6	60.7	109.7	0.987	*27*	10.6	21.3	27.7	59.7	0.999	*18*
(B)1	22.7	9.0	31.5	63.3	0.987	*36*	1.4	2.4	8.5	12.2	0.982	*11*
(B)2	8.4	4.9	24.3	37.6	0.991	*22*	1.3	1.7	5.9	8.8	0.997	*15*
Cg1	3.6	3.6	19.5	26.6	0.992	*13*	1.4	1.8	7.1	10.3	0.992	*14*
Cg2	0.5	1.4	38.2	40.1	0.951	*1*	0.4	0.5	8.1	9.0	0.996	*4*

Modelling the kinetics extraction curves by the two first-order model of Fangueiro et al. (2005) resulted in distinction of Labile (Q_1), Less Labile (Q_2), non Labile metal fractions and the coefficient of fitting (R^2) for A, B, and C horizons of the PP and CA soils (Table V5). The readily extractible Zn fraction represented about 30% in the Ap and 35% in the (B)1 horizons of the CA soil, decreasing to <20% in deeper horizons. In the PP soil, this Q_1 fraction represented about 30-40% all along the soil profile, until 75 cm depth (A11-A12-A(B)-AC(g) horizons). The proportions of Labile Zn compared to Less Labile Zn (Q_1/Q_2) were much higher for PP than for CA for all horizons (Figure 5.6c). The readily extractible Pb fraction in the PP soil represented about 70, 50, 30, and 25% for A11, A12, A(B), and AC(g) horizons, respectively, but reached <20% in all soil horizons of the CA soil. The proportion of Q_1/Q_2 was <1 in all horizons of CA, but reached 3 and 1.5 in the A11 and A12 horizons of the PP soil (Figure 5.6d), indicating a much higher mobilisation potential of Pb in the surface horizons of grassland, compared to arable soils.

4.4. Soil aggregation and metal mobility

Large stocks of Zn and Pb in fine sand and fine silt fractions were not ascribed to the presence of specific metal-bearing mineral constituents. Both additional ultrasonic dispersive treatments performed on selected sand and silt fractions, in agreement with study of micro-structure in soil thin sections (Figure 5.2a, b) suggested phenomena of aggregation of clay-sized groundmass material into two dominant fractions: the 2-20-µm fraction in the Ap horizon of the CA soil, and both the 2-20 and the 50-100-µm fractions in A11, A(B) and AC(g) horizons of the PP soil. These findings strongly suggest that Zn and Pb derived from atmospheric deposition are predominantly re-distributed on the clay-iron-humus complex, occurring either as an easily dispersible <2-µm fraction or acting as an aggregating agent in coarser sized fractions.

Strong aggregation phenomena in the 2-20-µm fraction (small micro-aggregates, Christensen, 2001) is due to the presence of small sized organic compounds mainly issued by microbial activity and root exudates. Together with polyvalent cations this finely divided organic matter is the main stabilisation agents of this aggregate fraction (Christensen, 2001). Such small micro-aggregates are fairly stable over a long time and are not significantly influenced by changes in land management. On the contrary, the coarse water-stable 50-100-µm fraction, occurring in all horizons of the PP soil but not in the CA soil, was related to prevailing earthworm activity in permanent grassland soils, particularly of endogeic species. Earthworms strongly contribute to formation of macro-aggregates and large micro-aggregates mainly due to the production of worm casts (Lee & Foster, 1991). These structures were mentioned to be more water-stable than surrounding bulk-soil aggregates (Shipitalo & Protz, 1988). Work of Puget *et al*. (1995, 2000) on silty soils developed on loess formations in northern France, showed that 2-3-mm sized stable aggregates were formed by the binding of micro-aggregates by additional young organic matter, predominantly plant debris. Such young organic matter was shown to increase the stability of macro-aggregates. However, repetitive soil tillage favours aggregate disruption (Balesdent et al., 2000), explaining the low importance of the 50-100-µm fraction compared to the 2-20-µm fraction in the Ap horizon of the CA soil. In sandy soils, such water-stable macro-aggregates originating from earthworm activity are likely to show smaller sizes, in the range of some hundreds of µm as confirmed by micromorphology. But water stability of aggregates does not inform on stability of heavy metals – aggregation relationships. Besides, significant changes in chemical properties after digestion of soil groundmass by earthworms were mentioned concerning the fraction

distribution of heavy metals (Devliegher & Verstraete, 1996), leading to an increased availability of Zn, Pb, Cu, Cd (Cheng & Wong, 2002; Ma *et al.,* 2002; Wen *et al.,* 2004).

For relating chemical extraction data and metal distribution patterns in size fractions, we plotted the contributions of Zn and Pb stocks in selected size fractions of horizons of the CA and the PP soils as a function of EDTA extracted amounts of Zn and Pb in the different horizons (Figure 5.7). Best correlations were found for Pb stocks with total Pb extractability (Figure 5.7a), and for Zn socks with readily labile Zn fraction (Figure 5.7b). Positive correlation was observed for Zn and Pb in the 50-100-µm fraction, whereas correlation was negative for the <2-µm fraction and poor or no correlation was found for the 2-20-µm fraction. The general significance of these correlations is that low metal extraction rates are found for soil horizons poorly affected by biological activity with large amounts of metals in the clay fraction and small amounts in coarser size fractions (conditions in B and C horizons of the CA soil), whereas high extraction rates are found for soil horizons strongly influenced by biological activity, where all size fractions contribute similarly to the total metal stock (A, B and C horizons of the PP soil). The changing relationships between the distribution of Zn and Pb in size fractions and their mobility were mainly due to the weight of Zn and Pb stocks in the subsurface horizons of the CA soil (≈ 10% for 50-100 µm, 25-30% for 2-20 µm and 40-50% for the <2-µm fraction). This suggests different kinds of 'metal – constituent' association in (B)1, (B)2, and Cg1 horizons of CA, compared to the A(B) and AC(g) horizons in PP, involving different constituents with various binding strengths.

Subsurface horizons of CA showed predominantly pellicular micro-distribution patterns (Figure 5.2), *i.e.* precipitates of clay-iron-humus on coarse mineral grains, supposed to be the main heavy-metal bearing phase. The water-stable 50-100-µm fraction in these subsurface horizons is mainly composed of such coated mineral grains representing low amounts of metals, and strongly bound in the thin organo-mineral coatings. In the Ap horizon of CA, both pellicular and intergrain microstructures are observed, ascribed to more microbiological and root activity, which incorporate metals to organic matter and increase metal mobility when compared to the subsurface horizons.

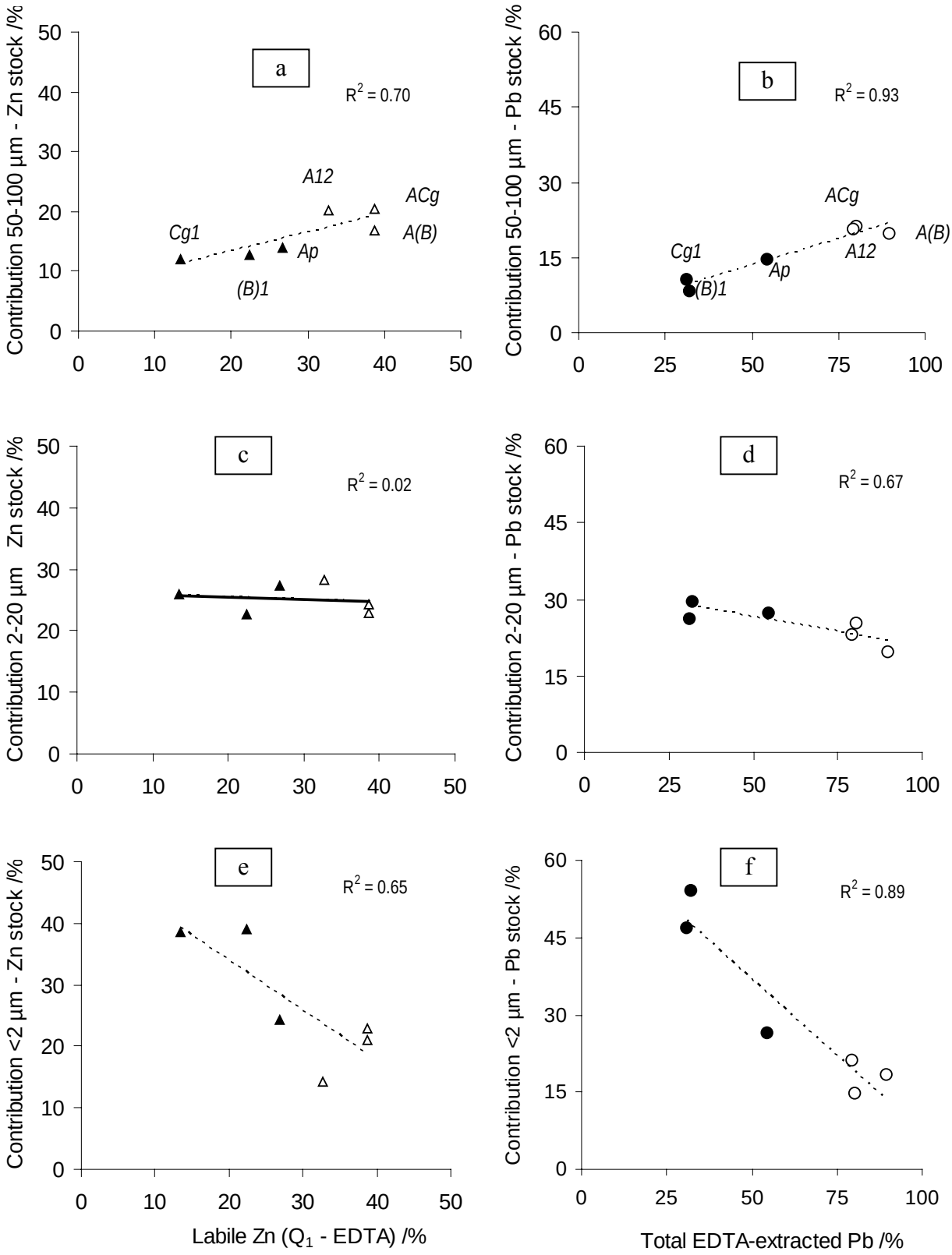


Figure 5.7. Relation between the contribution Zn and Pb stocks in size fraction to the total metal stock in characteristic soil horizons and the Zn and Pb extractability in samples of the soil horizons. a) relations of Zn in 50-100, 2-20, and <2-µm fractions and the readily Labile (Q1) fraction; b) relations of Pb and the total EDTA extracted Pb amounts. △: Zn in PP, ▲: Zn in CA, ○: Pb in PP, ●: Pb in CA

In the PP soil, crumb and intergrain microstructure is observed in the A horizons, and mainly an intergrain microstructure in the A(B) and AC(g) horizons. The water-stable 50-100-µm fraction is to a large extent composed of aggregates with small organic debris and more humified organic matter, intimately mixed with the mineral compounds due to biological activity of roots, micro-organisms and earthworms. The incorporated metals are less strongly bound and high rates are extracted in agreement with the work of Cheng & Wong (2002), Ma *et al.* (2002) and Wen *et al.* (2004). EDTA-extraction rates for Zn and Pb on the <2, 2-20 and 50-100-µm fractions of the surface horizons Ap in CA and A12 in PP are presented in Table 5.6, expressed as the percentage of the extracted metal stock in the fraction in comparison to the total metal stock of the soil horizon. These fractions were selected, since they were the most affected by micro- and macrobiological activity. The results of Table 5.6 illustrate the inversion of extractability of Zn and Pb in the 50-100 and <2-µm fraction between the CA and the PP soil, whereas the amounts are fairly unchanged in the 2-20-µm fraction. Hence, the main process relating metal distribution in size fractions and metal mobility concerns the dynamic of soil micro-structure, *i.e.* the formation of small and coarse micro-aggregates due to biological activity under specific land-management conditions.

Table 5.6. Ratio of contributions of stocks of Zn, Pb, and organic carbon to the total element

	Extracted stock/Total metal stock			
A horizon	CA	PP	CA	PP
	/ %			
Size fraction	Zn		Pb	
50-100 µm	5.4	9.7	4.9	11.4
2-20 µm	15.1	12.5	15.3	15.5
<2 µm	11.1	4.7	13.6	7.5

5. CONCLUSIONS

100 years of continuous agricultural land management of permanent grassland and arable land led to a progressive differentiation of two soil phenoforms with different soil behaviour characteristics at a macro- and microscopical scale. In the permanent grassland soil, the major factor governing soil differentiation was an intense earthworm activity, affecting soil aggregation and homogenising characteristic patterns of metal distribution in size

fractions in A, B and C horizons to about 70-80-cm soil depth. In the soil under arable land, annual ploughing restricted biological activity mainly to the Ap horizon, leading to different patterns of metal distribution in size fractions of the Ap, and the B and C horizons. The mobility of Zn and Pb, assessed by EDTA kinetic extractions was different in the two soils, in relation to the contribution of the size fractions to total Zn and Pb stocks. These findings strongly suggested that Zn and Pb were mainly bound to the clay-iron-humus complex, occurring either as an easily water-dispersible <2-µm fraction, either in the form of precipitates on coarse mineral grains or incorporated in water-stable aggregates by biological activity from roots, micro-organisms and/or earthworms. Consequently, agricultural land management, *via* the micro- and macrobiological activity had a double impact on metal dynamics: 1) a physical impact on soil aggregation and metal distribution, 2) a biochemical impact on metal extractability related to the nature and the age of organic matter incorporated in aggregates. These impacts were not limited to the surface horizons only, but also to deep soil horizons and most likely imply different exposures of the soil fauna to heavy metals, distributed according specific micro-structures induced by land management.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge Sebastien Breuil, Miguel Pernes and Anne Jaulin of INRA of Versailles, for help with soil sampling and sample preparation, X-ray diffraction, and for assistance with AAS, respectively; and Mr. Marcel Delzenne for providing valuable historical information and field-sampling facilities of the studied agricultural plots. This work was partly financially supported by the French National Research program ToxNuc-E. The research of C. Fernandez was supported by a grant from the French Ministry of Research & Technology (MRT).

6. REFERENCES

AFNOR 1996. *Qualité des sols. Recueil des normes Françaises*. AFNOR, Paris.

Bacon, J. R. & Hewitt, I.J. 2005. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **69**, 19-33.

Balabane, M., Faivre, D., van Oort, F. & Dahmani-Muller, H. 1999. Mutual effects of soil organic matter dynamics and heavy metals fate in a metallophyte grassland. *Environmental Pollution,* **105**, 45-54.

Balabane, M. & van Oort, F. 2002. Metal enrichment of particulate organic matter in arable soils with low metal contamination. *Soil Biology and Biochemistry*, **34**, 1513-1516.

Balesdent, J., Pétraud, J.P. & Feller, C. 1991. Some effects of ultrasonic vibrations on size-distribution of soil organic matter. *Science du Sol,* **29**, 95-106.

Balesdent, J., Chenu, C. & Balabane, M. 2000. Relationship pf soil organic matter dynamics to physical protection and tillage. *Soil & Tillage Research*, **53**, 215-230.

Bermond, A., Yousfi, I. & Ghestem, J.P., 1998. Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils. *The Analyst*, **123**, 785-789.

Berti, W. R. & Jacobs, L.W. 1996. Heavy metals in the environment: Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *Journal of Environmental Quality*, **25**, 1025-1032.

Cheng, J. & Wong, M.H. 2002. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils. *Biology and Fertility of Soils*, **36**, 72-78.

Christensen, B.T. 1992. Physical fractionation of soil and organic matter in primary particle size and density separates. *Advances in Soil Science*, **20**, 2-90.

Christensen, B.T. 2001. Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European journal of Soil Science*, **52**, 345-353.

Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F. & Elsass, F. 2003. Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surfaces A*, **217**, 11-19.

Devliegher, W. & Verstraete, W. 1996. *Lumbricus terrestris* in a soil-core experiment: effects of nutrient enrichment processes (NEP) and gut-associated processes (GAP) on the availability of plant nutrients and heavy metals. *Soil Biology and Biochemistry*, **28**, 489-496.

Dong, D., Hua, X. & Li, Z., 2002. Lead adsorption to metal oxides and organic material of freshwater surface coating determined using a novel selective extraction method. *Environmental Pollution,* **119**, 317-321.

Ducaroir, J., Cambier, P., Leydecker, J.P. & Prost, R.1990. Application of soil fractionation methods to the study of the distribution of pollutant metal. *Zeitschrift für Pflanzernährung und Bodenkunde*, **153**, 349-358.

Ducaroir, J. & Lamy, I. 1995. Evidence of trace metal association with soil organic matter using particle size fractionation after physical dispersion treatment. *The Analyst*, **120**, 741-745.

Elsass, F., van Oort, F., Le Mot, Y. & Jaunet, A.M. 2002. Spéciation de métaux traces dans des sols contaminés à l'aide de la microscopie électronique analytique : cas des sols agricoles à proximité d'une friche industrielle (Mortagne-du-Nord). In: *Les Eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 331-352. INRA-Editions, Versailles, France.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H. & Duarte, A. 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Analytica Chimica Acta*, **459**, 245-256.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H. & Duarte, A. 2005. Kinetic approach to heavy metal mobilization assessment in sediments: choose of kinetic equations and models to achieve maximum information. *Talanta,* **66**, 844-857.

Fernandez, C., Labanowski, J., Cambier, P., Jongmans, A.G. & van Oort, F. 2006. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management: Zn & Pb in soil profiles. *European Journal of Soil Science,* on-line.

Ghestem, J.P. & Bermond, A. 1998. EDTA extractability of trace metals in polluted soils. *Environmental Technology*, **19**, 409-416.

Gleyze, C., Tellier, S. & Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in Analytical Chemistry*, **21**, 451-467.

Jongmans, A.G., Pulleman, M.M, Balabane, M., van Oort, F. & Marinissen, J.C.Y. 2003. Soil structure and characteristics of organic matter in two orchards differing in earthworm activity. *Applied Soil Ecology*, **24**, 219-232.

Lamy, I., Ducaroir, J., Sterckeman, T. & Douay, F. 2002. Réactivité des matières organiques. In: *Les Eléments métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales* (eds. D. Baize & M. Tercé), pp. 269-282. INRA-Editions, Versailles, France.

Lamy, I., van Oort, F., Dère, C. & Baize, D. 2006. Use of major and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science*, on-line.

Lee, K.E. & Foster, R.C. 1991. Soil fauna and soil structure. *Australian Journal of Soil Research*, **29**, 745-776.

Leguédois, S., van Oort, F., Jongmans, T. & Chevallier, P. 2004. Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environmental Pollution*, **130**, 135-148.

Lestan, D., Hanc, A. & Finzgae, N. 2005. Influence of ozonation on extractability of Pb and Zn from contaminated soils. *Chemosphere*, **61**, 1012-1019.

Ma, Q.Y., Dickinson, N.M. & Wong, M.H. 2002. Toxicity of Pb/Zn mine tailings to the earthworm *Pheretima* and the effects of burrowing on metal availability. *Biology and Fertility of Soils*, **36**, 79-86.

Nahmani, J., Lavelle, P., Lapied, E. & van Oort, F. 2003. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia*, **47**,663-669.

van Oort , F., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourennane, H. 2001. Dissemination and spatial variability of metal pollutants generated by past metallurgical activity of zinc smelter in surrounding agricultural land (Mortagne-du-Nord, Northern France). *Mémoires des Sciences de la Terre,* **40**, 157-160.

van Oort, F., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourennane, H. 2002. Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In : *Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds. D. Baize & M. Tercé). pp 281-297. INRA-Editions, Versailles.

van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I. & Chevallier, P. 2006. Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*, on-line.

Puget, P., Chenu, C. & Balesdant, J. 1995. Total and young organic matter distributions in aggregates of silty cultivated soils. *European Journal of Soil Science*, **46**, 449-459.

Puget, P., Chenu, C. & Balesdant, J. 2000. Dynamics of soil organic matter associated with particle-size fractions of water-stable in aggregates. *European Journal of Soil Science*, **51**, 595-605.

Semlali, R., van Oort, F., Denaix, L. & Loubet, M. 2001. Accumulation and redistribution of trace metals in soils affected by diffuse atmospheric deposition. *Pollution atmosphérique,* **172**, 545-556.

Shipitalo, M.J. & Protz, R. 1988. Factors influencing the dispersibility of clay in worm casts. *Soil Science Society of America Journal*, **52**, 764-769.

Sutherland, R. A. & Tack, F.M.G. 2002. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using optimized BCR sequential extraction procedure. *Advances in Environmental Research. Heavy metals in soils*, **8**, 37-50.

Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.

Thiry, M., Huet-Taillanter, S. & Schmitt, J.M. 2002. La friche industrielle de Mortagne-du-Nord (59) –I- Prospection du site, composition des scories, hydrologie et estimation des flux. *Bulletin de la Société Géologique de Franc*e, **173**, 369-381.

Wen, B., Hu, X.Y., Liu, Y., Wang, W.S., Feng, M.H. & Shan, X.Q. 2004. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biology and Fertility of Soils*, **40**, 181-187.

Chapitre 6 :

Influence de l'occupation des sols sur la mobilité de Pb et sa composition isotopique

Lead mobility in soils under permanent grassland and arable land estimated by lead isotopic compositions.

C.FERNANDEZ[a], [b]F.MONNA, [c]M.LOUBET & F.VAN OORT[a]

[a]*INRA, UR 251-Unité Physicochimie et Écotoxicologie des Sols d'Agrosystèmes Contaminés, RD-10, 78026 Versailles cedex, France (former Unité de Science du Sol)*

[b]*UMR-INRA Geosol, CST, Université de bourgogne, 6 Bd Gabriel, 21000 Dijon, france*

[c]*UMR 5563, université Paul-Sabatier, 38, rue des Trent-Six-Ponts , 31400 Toulouse, France*

Article en cours de rédaction pour le journal Environmental Pollution

Lead mobility in soils under permanent grassland and arable land estimated by lead isotopic compositions.

1. INTRODUCTION

Atmospheric emissions derived from the combustion of leaded gasoline and metal industry represent major metal inputs in soils over the last decades (Véron et al., 1999; Watmough, 2004). Anthropogenic lead pollution was estimated to account for 96 % to 99 % of total atmospheric lead (Erel, 1997), about 100 times the natural level (Patterson, 1971). In soils, lead is predominantly accumulated in the surface horizon, indicating its low-mobile character. However, a limited but nonetheless marked migration towards depth was demonstrated in soils (Semlali *et al.,* 2001; Emmanuel and Erel, 2002; Citeau et al., 2003; van Oort et al., 2006), representing risks for long-term groundwater contamination.

Land use is an important factor in metal trapping in soils. First, atmospheric metalliferous dust particles are preferentially captured by forest tree canopies compared to agricultural land (Jensen and Svensmark, 1989; Blum et al., 1997; van Oort et al., 2001). Metal retention in soils depends on the presence of highly reactive metal-trapping soil phases, such as organic matter, oxihydroxides, and phosphates. Geochemical cycling of metals in agricultural soils is related to the reactivity of soil organic and mineral constituents and consequently to land use and practices (liming, fertilizers, annual plowing). Therefore, different types of land use enhance different lead incorporation dynamics, with different Pb distribution patterns and mobility in soil profiles (Andersen, 2002; Fernandez et al., 2006a,b).

Providing evidence for metal mobility in soils is often hazardous, in particular for Pb considering its low-mobile character in most soils. Generally, metal mobility is assessed on the base of comparing total metal concentrations at different depths in soil profiles. However, natural variations of metal contents may occur in horizons due to variations of the local geochemical background, and can erroneously be ascribed to migration and accumulation of anthropogenic components. For Pb, the use of isotopic compositions was shown to be a powerful tool to palliate these problems, since they form real fingerprints allowing anthropogenic versus soil endogenic lead to be easily distinguished in hydrocycles (Boyle, 1986; Patterson and Settle, 1987; Véron et al., 1998), sediments (Hirao et al., 1986; Hamelin et al., 1990, Farmer et al., 1997), atmosphere (Flament et al., 2002; Haack et al., 2002), peat

bogs (Shotyk et al., 2000; 2002; Eades et al., 2002; Monna et al., 2004) and soils (Bacon et al., 1995; Erel et al., 1997; Hansmann and Köppel, 2000; Haack et al., 2003; Semlali et al., 2004; Sterckeman et al., 2004, Farmer et al., 2005). The Pb isotope composition approach is based on the naturally variable isotopic composition of lead due to the radioactive decay of U and Th; ^{206}Pb, ^{207}Pb and ^{208}Pb being produced by ^{238}U, ^{235}U and ^{232}Th respectively. Among the lead isotopes, only the ^{204}Pb is not radiogenic. Briefly, each lead ore deposit processes its own isotopic characteristic depending on age and original U/Pb and Th/Pb ratios (Faure, 1986). Lead emissions from anthropogenic sources therefore reflect the isotopic compositions of this primary lead origin which mainly comes from importations, while in Western Europe, the natural Pb contained in rocks and soils is generally more radiogenic that these foreign sources (Monna *et al.*, 1997). In the environment, Pb isotopic ratios reflect the mixture of endogenic and anthropogenic lead. If each source has a known and distinctive isotopic signature, apportionments become thus possible. In the case of sediment or peat bog studies, dating of anthropogenic lead is possible and can be used as an archival record (Farmer *et al*., 2002). But for soils the interpretation of anthropogenic lead migration could be controversial because of the harmful effects upon humans and wildlife. For a pertinent comparison, detailed information is required on soil physicochemistry parameters and texture, on soil behavior and detailed insight in Pb distribution patterns in the soil.

Little or no information exists on detailed distribution patterns of different origins of anthropogenic lead in soils developed on the same parent material, under comparable topoclimatic conditions, with comparable metal pollution rates, but under distinctly different land use. The objective of this study was to assess the incorporation dynamics of industrial atmospheric lead deposition in soils in relation to agricultural land management. For this, we selected a paired soil plot with comparable pedogenetic and topographical site conditions but conducted for a century of continuous land use (permanent grassland, conventional arable land). After a detailed study of Pb concentrations determined both on all horizons and on 5-cm increment samples until 1-m soil depth, the anthropogenic Pb distribution was estimated, using normalization of a lithogenic rare earth element, Lanthanum. Lead mobility was estimated from 24h EDTA extractions performed on samples from all horizons. Then, lead isotope analyses were performed on bulk samples of horizons and on EDTA extraction solutions. Results were compared to discuss the distribution, mobility and origin of lead in soils under different land use.

2. MATERIAL AND METHOD

2.1. Study site.

Soil selection.

Soils from agricultural fields located NE of the alluvial plain of Scarpe-Escaut in northern France were studied (Fig. 6.1). This region was affected by metalliferous fallout of Zn, Pb, Cd, and to a lesser extent Cu, generated by major industrial activity of a zinc-smelter complex between 1902 and the 1960's. Metallurgical activity led to severe metal pollution of the 20-ha industrial area (Thiry et al., 2002), but also to a significant contamination of agricultural soils of the 3500-ha surrounding land (van Oort et al., 2002; Fernandez et al., 2006c). Based on detailed previous soil survey, a paired study site was selected at almost equal distance (3000 m) from the former industrial site, shown to have comparable metal pollutant stocks (van Oort et al., 2001; Fernandez et al., 2006a). At this location, considering total metal contents in surface horizons, the contribution of different anthropogenic (industrial, gasoline) and endogenic sources to the total lead pool were also significant, enhancing their quantification. The two soils were one side and another of a car track, partially asphalted at the level of the first site, but hardened with mineral gravel-textured material, including industrial waste at the level of the second site (Fig. 6.1). The nearest main town is Valenciennes (40,000 inhab.), located about 15 km ESE of the study site. Neither main motorways nor important industrial complex occurred within a 10 km perimeter radius.

Soil characteristics.

The first soil, under permanent pasture soil (PP), was unplowed since the beginning of the 20th century with little mineral fertilizing. The second soil, under conventional arable land (CA) with predominantly maize-wheat-rye rotation, was annually mechanically plowed to about 25-28-cm depth, subject to periodically liming and receiving both organic manure and mineral fertilizers. Soil formation at the end of the Pleistocene and during the Holocene gave rise to development of eutric Cambisoils (FAO) in loamy sand textured material overlying a clay-iron illuviated Cg2 horizon, occurring at about 80 cm depth. Developed under near comparable topographical and drainage conditions, and only distances for about 400 m, both soils were supposed to have been used under similar local agricultural practices until the end of the 19th century, thus representing a unique genoform (Jongmans *et al*., 2003). Since the beginning of the 20th century, coinciding with starting activity of the Zn-smelter activity at about 2750 m distance, the soils were under continuous land use, one under permanent pasture, the second under conventional arable land. This long-term land use caused an individualization of two phenoforms with some distinctive soil characteristics. Macro- and

micromorphological characteristics, soil physicochemical data and metal distribution in these soils were extensively studied by Fernandez et al. (2006a,b).

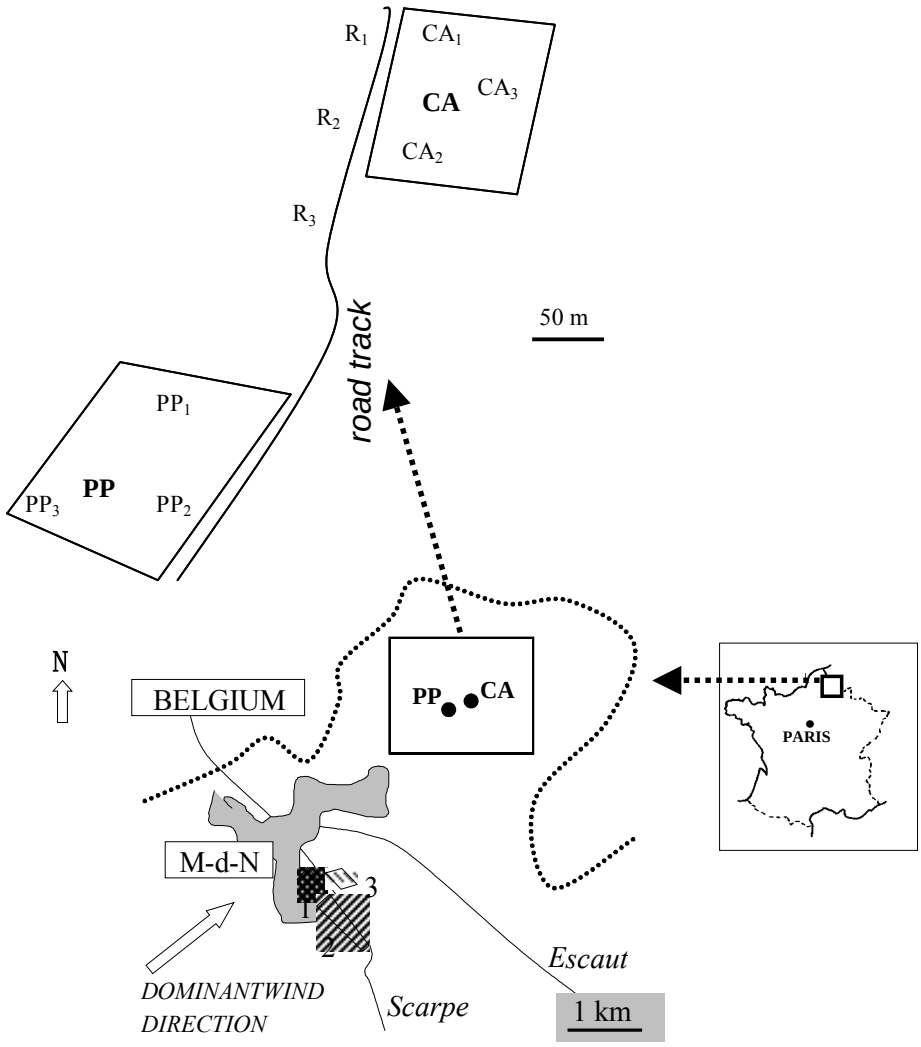


Figure 6.1 Schematic presentation of the study site in northern France. 1 : former zinc-smelter complex; 2: former sulfuric acid plant; 3: metalliferous grassland and former industrial waste belt; CA: soil under conventional arable land; PP: soil under permanent pasture.

2.2. Soil Sampling.

A large soil pit was dug in each parcel (1 × 2 m, and 1 m depth), for detailed soil description and soil sampling. Bulk samples (several kg) were collected from all characteristic A, B, and C horizons, as well as according to systematic 5-cm depth increment from the soil's surface down to 1-m depth (Fernandez et al., 2006a). Representative sub-samples were air-dried, gently ground and sieved to <2mm and stored in hermetically closed plastic boxes, prior to analyses. Additional surface sampling (0-30 cm) was perform on the two studied agricultural plots according to variable distance with respect of the road and in the car track, in order to assess possible impact of dust deposition generated by local traffic on nearby soils. Finally, different samples of industrial scoriae collected at different locations on the former industrial site and supposed to correspond to different periods of industrial activity (Thiry et al., 2002), were also finely grounded and included for Pb isotopic analyses.

2.3. Analysis

Total element concentration.

For analyses of total element concentrations, about 500 mg of all sub-samples were totally dissolved with 3mL HF and 9 mL of HNO_3 of suprapure grade (Merck, Germany) (NF X 31-147, AFNOR, 1996) in pressured Teflon bombs using a microwave (CEM MarsX). The solutions were evaporated to dryness, redissolved in HNO_3 and then diluted with 50 mL of MilliQ water. Blanks were systematically checked and were always found negligible with respect to the total amount of lead in soils. Concentrations of Pb were determined by either flame or graphite furnace atomic absorption spectrophotometry, depending on concentrations (VARIAN AAS-220, GTA 110). For quality control, a certified reference soil was included (CRM 7001, CMI, Prague, Czech Republic) and the spectrophotometer was calibrated with a NIST 1640 solution. The obtained results of Pb concentrations were all found in the range of reference values. All analyses were duplicated.

EDTA extractions.

Lead extractability determinations at equilibrium state were carried out on samples from all characteristic soil horizons after 24h contact with a 0.05 M ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) extraction reagent using a soil/solution ratio of 1:10 (Ghestem and Bermond, 1998). Extractions were conducted at a pH of 6.6, shown to minimize pH variations during extraction and preventing competitive extraction by H+ (Fangueiro et al., 2002). More details on the technical procedure were presented in Fernandez et al. (2006b). Samples were filtered

through a 0.45 μm cellulose acetate membrane (Millipore). The obtained solutions were analyzed for Zn and Pb by flame AAS.

Isotopic measurements.

Lead isotopic compositions have been measured using a quadrupole-based inductively coupled plasma mass spectrometer (Q-ICP-MS) type ELAN 5000 and HP 4500 installed at the University of Toulouse and the Institute F.-A. Forel, University of Geneva. Mass bias was corrected by bracketing a NIST 981 isotopic lead standard. Further details about the complete procedure can be found elsewhere (Monna et al., 1998, 2000). Blank corrections were never required, as the contamination by chemical procedure appeared negligible by respect to the total amount of lead in soils. Some samples were duplicated and the results demonstrate the reproducibility of the analytical method.

3. RESULTS

3.1. Physico-chemical data in the PP and CA soils.

The pedogenetic connection between the two soils was confirmed by comparable profiles of clay and total iron contents (Table 6.1), rather low in the upper 70-80cm, but strongly increasing in the C2g horizons. Both soils had rather small CEC values, except in the clay-rich Cg2 horizons. The cation exchange complex was dominated by Ca^{2+}, and base saturation was close to 100%, except for the surface horizons of PP (≈ 90%) due to a slightly lower pH. Bulk densities were clearly less in PP (Table 6.1) explained by a substantial higher biological activity in comparison to CA (Nahmani et al., 2003) where repetitive plowing led to compaction of the (B)1 horizon. In the PP soil, the major factor governing soil differentiation was an intense earthworm activity, favoring soil aggregation and a more homogenized incorporation of Pb and Zn in A, B and C horizons to about 70-80-cm soil depth. In the CA soil, annual plowing restricted biological activity mainly to the Ap horizon, leading a more pronounced pattern of metal distribution predominantly with large amounts in the Ap, and clearly lower contents in the B and C horizons (Fernandez et al. 2006a).

Table 6.1 Selected physico-chemical soil data in soil horizons of the study soils under permanent pasture (PP) and arable land (CA).

		Texture				Organic matter			Exchange capacity		Metal contents	
Soil horizon	Depth	clay	silt	sand	Bulk density	Org. Carbon	C/N	pH	CEC	Fe	Zn	Pb
	cm	g kg^{-1}			Mg m^{-3}	g kg^{-1}			cmol^{+} kg^{-1}	g 100g^{-1}	mg kg^{-1}	
Permanent Pasture (PP)												
A11	0-6	89	209	702	1.15	22.3	10.5	5.6	4.2	1.0	74.0	45.7
A12	6-26	86	213	701	1.48	14.3	10.7	5.3	2.7	1.2	79.8	54.9
A(B)	26-53	67	214	719	1.45	4.5	9.6	5.7	2.2	1.1	58.8	17.7
AC(g)	53-76	64	201	735	1.46	1.4	-	5.9	2.1	1.1	55.7	8.2
Cg2	> 76	184	118	698	1.65	2.2	-	6.3	8.3	3.1	43.7	4.4
Conventional Arable land (CA)												
Ap	0-26	59	179	762	1.43	9.5	11	6.4	2.9	1.0	109.9	59.7
(B)1	26-44	57	206	737	1.68	2.6	8.1	6.3	2.3	0.9	63.3	12.2
(B)2	44-72	45	188	767	1.55	1.7	-	6.6	2.2	0.9	37.6	10.3
Cg1	72-87	52	202	746	1.64	1.2	-	6.7	2.5	1.3	26.6	9.0
Cg2	> 87	280	102	618	1.78	1.6	-	6.7	13.6	4.7	40.1	9.7

3.2. Geochemical element and isotopic profiles.

When measured on 5-cm increment samples down to 1-m soil depth, the distribution of total Pb concentrations in both soil profiles exhibited clear decreases beneath the A horizons (Fig. 6.2), but some marked differences were noted. In the CA soil (Fig. 6.2a), a clear accumulation of Pb was observed in the Ap horizon, with a homogenized Pb concentrations due to annual plowing. This Pb concentration decreased rapidly below the plow horizon, to reach a value of about 12 mg kg^{-1} in (B)1 and < 10 mg kg^{-1} at greater depth. In the PP soil (Fig. 6.2d), Pb concentration was found maximal in the A12 horizon and then decreased progressively with depth to reach about 15 mg kg^{-1} at 45-50 cm depth and values of about and 5 μg kg^{-1} at 95-100cm depth. The decrease of lead concentrations was found more progressive

for PP compared to CA, ascribed to a significantly greater endogeic earthworm activity (Fernandez et al., 2006a). The Pb concentrations determined in 24h-EDTA extraction solutions showed similar patterns when compared with total Pb concentration profiles (Fig. 6.2a, d). However, the proportions of extracted lead by EDTA compared to the total Pb concentrations were higher in the PP soil (70-90%) compared to the CA soil (30-50%) in the A and b horizons of the first 60 cm.

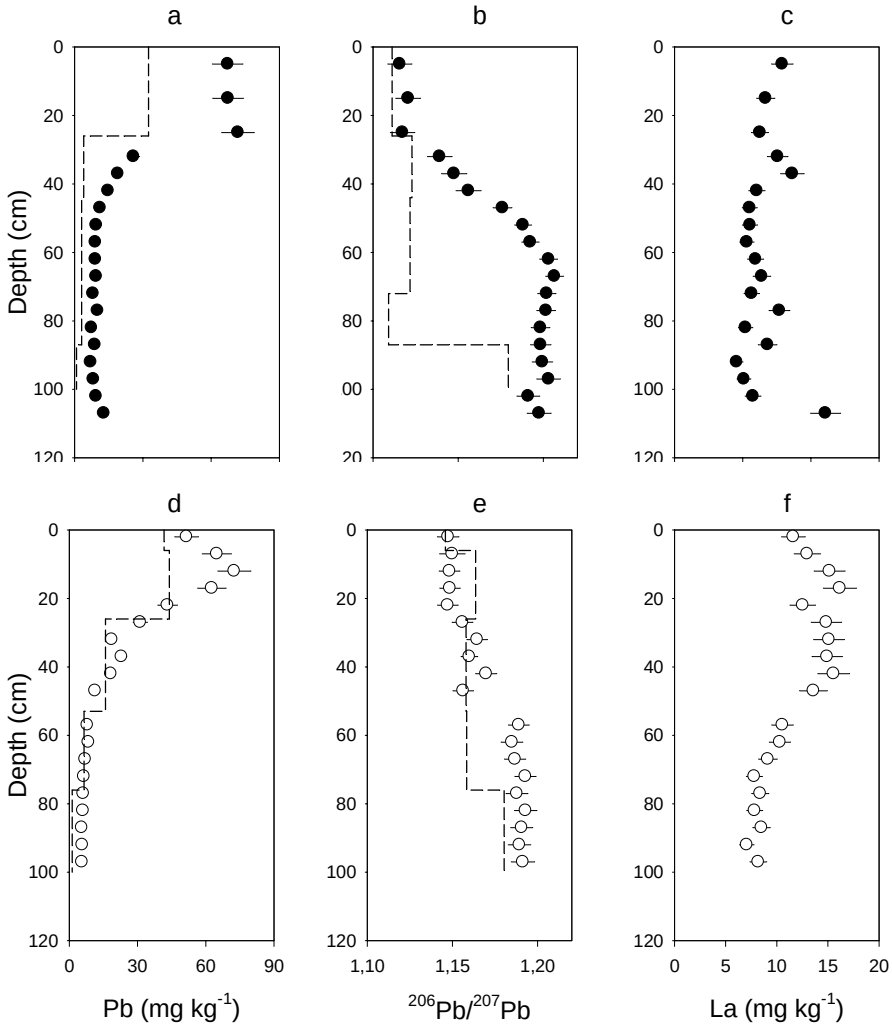


Figure 6.2 Vertical distribution of La, Pb, and $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios by 5cm increment in soils under conventional arable land (CA) • and permanent pasture (PP) o, and vertical distribution of Pb by 24h-EDTA extractions and their isotopic composition determined on bulk samples of characteristic horizons.

The tendency of the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio curves with depth also showed some marked differences between the two soils. In the CA profile (Fig. 6.2b), low $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios (1.11-1.12) were found in the plow horizon, then strongly increase to about 1.20 at about 60-65 cm depth. From this depth, the lead isotopic signature remained constant until 1 m depth. For the PP profile (Fig. 6.2e), $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios were between 1.14 and 1.15 in the first 25 cm, between 1.15 -1.16 in the A(B) horizon until about 50 cm depth, and between 1.18-1.19 until 1-m soil depth. The observed variation range of $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios was much greater in CA (~ 1.11 – 1.20) than in PP (~ 1.14 - 1.19). In a $^{208}Pb/^{206}Pb$ *vs*. $^{206}Pb/^{207}Pb$ diagram, all samples were plotted along one single line (Fig. 6.3) which suggested either binary mixing or multi-component mixture, where all Pb sources would be in collinear position. The $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios observed for depths > 60 cm in the CA soil with values of about 1.20, were quite similar to those generally observed in natural rock and soils in Western Europe (Veron *et al*., 1999). Isotopic composition profiles obtained by 24h-EDTA extraction solutions did not always fit to those determined on samples after total HF-dissolution. These profiles of lead EDTA extraction concentrations revealed two parts: over the first 80 cm the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios were found rather constant, around 1.11-1.12 for CA (Fig. 6.2b) and 1.14-1.15 for PP (Fig. 6.2e), whilst values increased markedly for greater depths. Nonetheless, lead isotopic compositions of EDTA extracts are most of the time less radiogenic than the values obtained on soil samples after total HF dissolution.

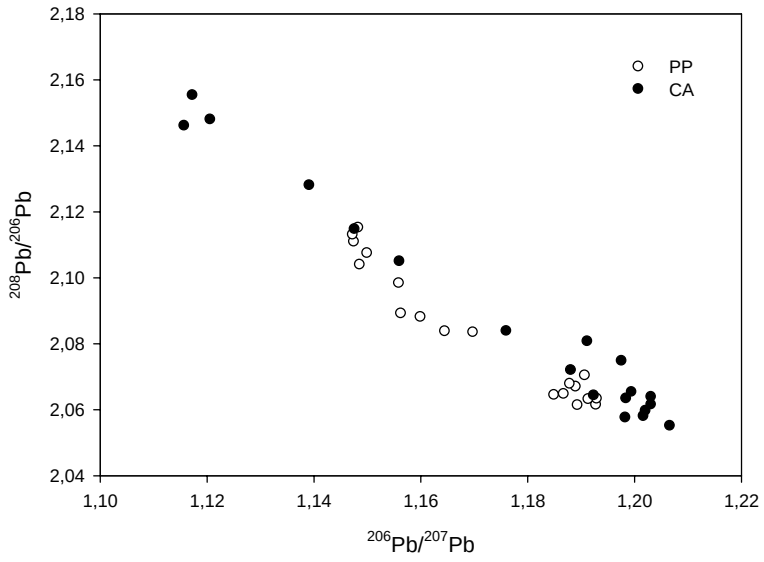


Figure 6.3 Plots of $^{206}Pb/^{207}Pb$ *vs* $^{208}Pb/^{207}Pb$ in the CA soil (●) and the PP soil (o).

The Lanthanum contents were roughly constant all along the CA profile (20-30 μg g^{-1}) (Fig. 6.2c), whilst in PP soil (Fig. 6.2f) they decreased by about 50% between the upper 50 cm (12-15 μg g^{-1}) and deeper ACg and Cg2 horizons (7-10 μg g^{-1}). In spite of these different La concentration profiles, La is a representative element of the parent material for both agricultural fields and, hence, can be used as an endogenic tracer.

The distribution of surface lead concentration and $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios in permanent grassland are equivalent and did not seem influenced by the road track. In the cultivated soil a decrease of lead concentration with increasing distance from the road track (44-69 $mg.kg^{-1}$) was noted and the $^{206}Pb/^{207}Pb$ values also presented a decreasing tendency (1.14 near the road track, 1.12 for the most distant surface horizon).

4. DISCUSSION

4.1. Data preparation and anthropogenic pool calculation.

A major problem when studying lead migration in soils is to distinguish discrete anthropogenic lead contribution in deep soil layers, where endogenic lead of the natural background represents the dominant lead pool. This contribution of natural endogenic lead may vary due to a variable mineralogical composition. To overcome this natural variability, normalization with respect to a conservative element with no anthropogenic origin, such as Sc, Zr, Ti, Al or one of the rare earth elements, are frequently applied in environmental geochemistry. In unpolluted soil horizons, metals and normalizing trace elements may vary in magnitude, often because varying clay content, but a rationing operation is supposed to provide constant values. As a consequence, any increase from the rationed background values may point to the presence of anthropogenic components. Both studied soils presented appreciable La content changes, ascribed to clay content variations (Fig. 6.2, Table 6.1), and natural Pb contents were expected to vary proportionally. The shape of Pb/La profiles (Fig. 6.4) was approximately the same compared to total lead concentration profiles, but variations of Pb concentration, observed in deeper soil horizons, particularly in the CA soil, were now efficiently filtered by the rationing operation. This La-normalization operation seems therefore to be well adapted in our soils. However, examination of results in Fig. 6.4 revealed different Pb/La ratios at depth for CA and PP, 0.36 and 0.7. Considering the geographical proximity (< 450 m) of the two studied soils, large background variations were unlikely, and consequently, the higher Pb/La values observed in deeper horizons of the PP soil were

interpreted as deep incorporation of anthropogenic lead. This hypothesis was supported by lead isotopic results, since the $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios at depth in the PP soil never reached the 1.20 values observed in the C horizons of the CA profile, characteristic values of the Pb background values.

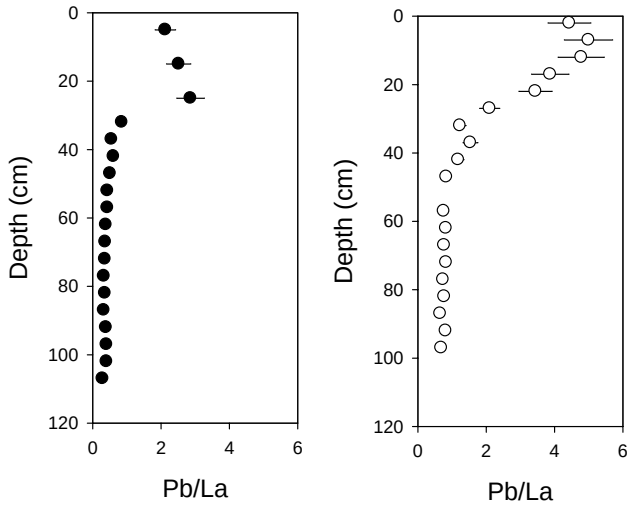


Figure 6.4 Vertical Pb/La distribution in (a) the CA soil (●) and (b) the PP soil (o).

Since anthropogenic lead was supposed to have been migrated down to about 1-m in the PP soil, whereas in the CA soil both the Pb/La and $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios indicated lead migration only for the first 60 cm, the Pb/La value measured at depth > 60 in the CA soil (0.36 ± 0.04, at 95% confidence level) were used to compute Pb anthropogenic pools in each soil. The anthropogenic part contributing to the total lead concentration, Pb_{Anthr}, was first drawn using (Shotyk, 2000; Semlali, 2001):

$$Pb_{Anthr.} = Pb_m - La_m \cdot \left(\frac{Pb}{La}\right)_{Back.},$$

where La_m represented the La concentration of each sample and $(Pb/La)_{Back.}$ was the ratio of parent material. Then, the anthropogenic pool, $Pb_{Anthr.}$ was calculated using the following equation:

$$Pb_{Anthr.} = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(Pb_{Anthr.}\right)_i \cdot e_i \cdot d_i \right],$$

where $(Pb_{Anthr.})_i$, e_i and d_i were the anthropogenic contribution to the total lead concentration, the thickness of the horizon *i* and its bulk density, respectively. It appears that both soils present the similar anthropogenic lead pool per surface unit, with 2800 ± 400 μg cm^{-2}.

4.2. Origin of the anthropogenic lead pool.

The origin of the contaminant Pb may be estimated by using classical mixing model equations including Pb concentrations and isotopic compositions (Faure, 1986). Considering the background variability between CA and PP, the La normalization was introduced as a new parameter. Such an approach, using a $^{206}Pb/^{207}Pb$ *vs* La/Pb diagram instead of the more commonly used $^{206}Pb/^{207}Pb$ *vs* 1/Pb diagram, was already successfully applied in environmental studies dealing with peat bogs (Monna et al., 2004) and lichens. In Fig. 6.5, the natural Pb background level corresponds to values of samples > 60 cm of the CA soil, presenting the highest $^{206}Pb/^{207}Pb$ and La/Pb ratios.

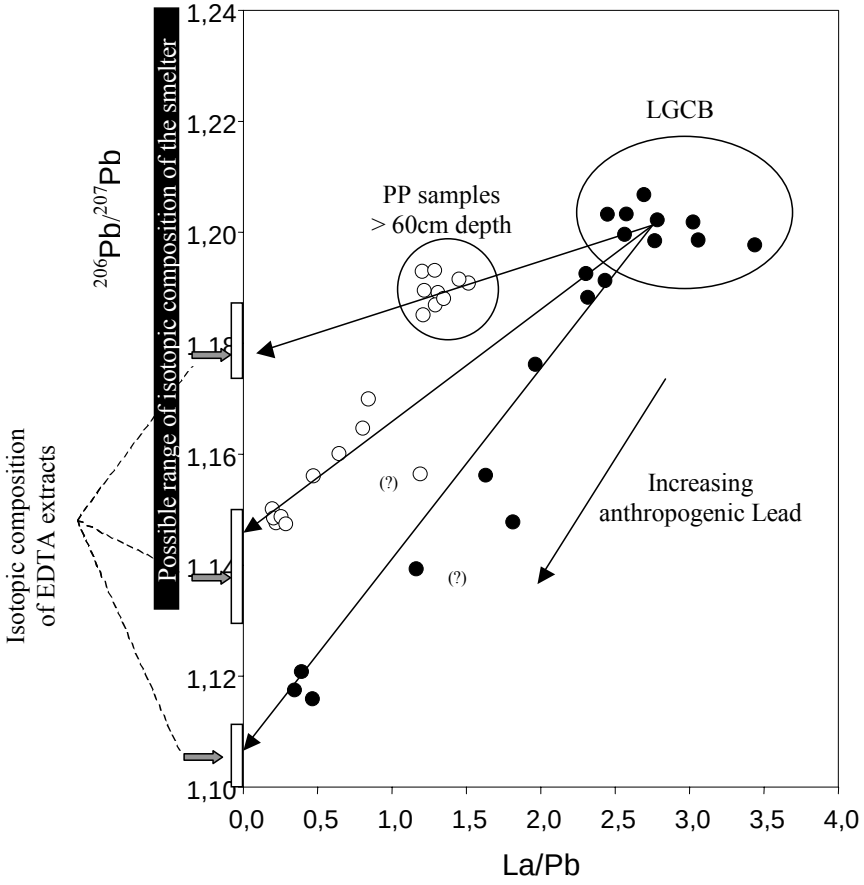


Figure 6.5 $^{206}Pb/^{207}Pb$ versus La/Pb ratios. Samples are represented by their depth and land management: conventional arable land (•) and permanent pasture (o)

For samples < 60 cm depth, values moved towards lower $^{206}Pb/^{207}Pb$ and La/Pb ratios, suggesting increasing rates of anthropogenic lead. In this diagram, the Y-axis intercept of a line linking the background values to any contaminated sample gives the isotopic composition of the anthropogenic component. For the CA soil, the same signature of contaminant Pb was observed for all samples of the upper 60 cm, since all values were on one line, with an Y-axis intercept at about 1.10 – 1.11. These results are in good agreement with EDTA extractions, supposed to remove predominantly anthropogenic lead, yielding $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios of 1.11 – 1.12 for samples of the first 60 cm (Fig. 6.2, Fig. 6.5).

For the PP soil, samples from the C horizon did not reach the background levels, suggesting the presence of an anthropogenic component with a $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio of about 1.17 -1.19. This corroborated with the values obtained on EDTA extracts on samples of the same depth (1.1804). In the upper 60 cm of the PP soil, the isotopic composition of the 'pure' anthropogenic component decreased to about 1.14 at the Y-axis intercept. A similar isotopic signal evolution was observed for corresponding EDTA extract. However, in both soils the Pb isotopic values measured on EDTA extracts were almost always more radiogenic than those drawn from the model depicted in Fig. 5. This could mean that EDTA extractions removed minor but non negligible amounts of natural lead. Moreover, the Pb isotopic measurements performed on EDTA extracts pointed to a deeper lead migration when comparing to measurement on solid soil samples. Hence, applying Pb isotope chemistry on chemical extractions may be a more sensitive tool, since anthropogenic lead is essentially targeted, improving the signal over noise ratio. From these isotopic results, it seems that either the two soils did not integrate anthropogenic lead originating from the same source or that two or several similar sources were involved, but in unequal proportions.

4.3. Migration and origin of lead related to land use.

Distinct land use lasting for 100 years produced two soil phenoforms mainly differing in incorporation of organic matter, soil aggregation due to different by earthworm activity (Fernandez et al., 2006a,b). Characteristic Pb distribution patterns in the soil profiles of CA and PP were to a large extent governed by bioturbation. Large differences in earthworm activity were revealed in these soils (Nahmani *et al,* 2003) by counting individuals in the PP soil (392 ± 12 earthworms m^{-2}) compared the CA soil (52 ± 5 earthworms m^{-2}). In addition,

the soil under permanent grassland showed a significant higher amount of endogeic worms, moving to > 80-cm depth, whereas the arable land soil contained mainly epigenic species with an activity restricted to the plow layer. The effects of biological activity were corroborated by micromorphological study on characteristic organo-mineral micro-structures on soil thin sections (Fernandez *et al.*, 2006a). The main Pb migration mechanism in the PP soil was hence ascribed to a biomechanical movement of fine, metal-contaminated soil particles via earthworms. This explains why anthropogenic lead was determined as deep as the C2g horizon. In the CA soil, most Pb is immobilized in the Ap horizon due to fertilizing and liming applications. Its distribution is homogeneous in the first 25 – 30 cm due to annual plowing and at lower depths, in the absence of earthworm activity, the amount of anthropogenic lead rapidly decreases. Such a Pb concentration profile was in perfect agreement with many others reported for heavy metals and ^{137}Cs in the literature (Hansmann and Köppel, 2000).

A striking result of this Pb isotopic composition approach was the revealing of different anthropogenic origins of lead in the studied soils, distant of 450 m and supposed to have received the same atmospheric metal inputs. Different explanations can be invoked to explain these differences, such as the proximity of an embanked road track, spreading of sewage sludge or organic waste, or harvesting cultivated plants.

The CA soil is located windward with respect to the car track embanked with smelter waste (Fig. 6.1) and therefore periodically submitted to atmospheric dust deposition, in particular in dry summer periods. The surface horizons of the arable land plot (Table 6.2) suggested a gradient of contaminations (1.12-1.13) by smelter waste dust in soils adjacent to the car track. However, the low $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratios (1.115-1.12) observed in the plow layer of the CA soil cannot be explained by atmospheric deposition of dust with an isotopic composition of 1.14-1.15 originating either from the car track of the zinc smelter, clearly more radiogenic. The PP soil is located leeward from this track and moreover, at a level where the road is tarred. The surface horizons of the permanent pasture plot (Table 6.2) showed little variable Pb isotopic compositions (1.14-1.15) and Pb concentrations (55-60 mg kg^{-1}). Although these isotopic signatures were found similar to those of the track, it was unlikely that this road formed a significantly contributing source because of its location, opposite to dominant wind directions. The zinc smelter represents a more likely source, despite some variability of ore treated during the activity period (1.125-1.14). However, it should be kept in mind that isotopic signatures of the 'pure' anthropogenic components recorded in the top of the permanent grassland soils ($^{206}Pb/^{207}Pb$ = 1.14-1.15, cf. Fig. 6.5)

cannot be directly compared with signatures of waste samples of the zinc smelter because, notwithstanding its predominance, since other lead sources have likely been mixed together. Atmospheric depositions related to the use of leaded anti-knock compounds in gasoline, coal burning, and many other human activities taking place over the last millennium have been accumulated in these soils in addition to those coming from the smelter over the last century. Indeed, it has been recently demonstrated that the impact of recent contaminations tended to be overestimated when the history of pollution was not well constrained (Semlali *et al*., 2004).

Table 6.2 Total lead concentrations, $^{206}Pb/^{207}Pb$ isotope ratios and summarized sample characteristics for the surface horizons of the study fields, the road track and selected samples collected at the former industrial site, provided by Thiry (Thiry et al., 2002). For schematic position of sampling locations, see Fig. 6.1).

Sample	Pb	$^{206}Pb/^{207}Pb$	*Sample characteristics*
	mg kg^{-1}		
Permanent grassland (PP)			
PP	45.7	1.149	*A12 horizon (6-26cm)*
PP_1	42.8	1.157	*0-30 cm; near the road track*
PP_2	46.3	1.143	*0-30 cm; far from the road track*
PP_3	44.8	1.146	*0-30 cm; intermediate position from the road track*
Conventional arable land (CA)			
CA	59.4	1.117	*Ap horizon (0-26cm)*
CA_1	69.4	1.126	*0-30 cm; 20m away from the track*
CA_2	59.0	1.136	*0-30 cm; 20m away from the track, highly exposed to road dust*
CA_3	44.0	1.128	*0-30 cm, 50m away from the track*
Road track (R)			
R_1	75.0	1.154	*0-10 cm, hardened with gravelly embankment*
R_2	102	1.145	*0-10 cm, hardened with gravelly embankment*
R_3	328	1.151	*0-5 cm of paved road track*
Industrial waste (IW)			
IW-1007	677	1.125	*black, loose industrial scoriae; no sulfides; 40 cm depth*
IW-1056	743	1.137	*dark scoriae and slag; no sulfides; 0 – 200 cm depth*
IW-1056X	750	1.148	*reddish oxidized scoriae; no sulfides; 75 cm depth*
IW-1216	9375	1.296	*cemented, reddish-orange scoriae; sulfides; ≈ 220 cm depth*
IW-1217	<20000	1.140	*scoriae, slag & crucible fragments; sulfides; 0-30 cm depth*

It is reasonable to suppose that anthropogenic Pb observed in the C2g horizon of the PP soil ($^{206}Pb/^{207}Pb \sim 1.18$) is in average older than this one present at the surface ($^{206}Pb/^{207}Pb \sim 1.14$). Such a variation is in good agreement with the today's state of knowledge of the isotopic evolution of anthropogenic lead in the environment in Western Europe. Smelting of indigenous lead and lead emitted by coal burning were the major pollution sources until the use allochtonous lead for the industry and the anti-knock compounds in gasoline. Isotopically spoken, these changes in origin led a modification of the isotopic signatures toward less radiogenic values (Erel et al., 1997; Monna et al.,1997; Véron et al., 1999; Shotyk et al., 2000).

It is obvious yet that the cultivated plots have received the same atmospheric inputs, except for some possible dust addition from the car track, than the pasture soils because of their geographical proximity, however the isotopic signature of these surface soils exhibit large differences (1.143 – 1.157 for PP and 1.12-1.13 for CA, Table 6.2). One explanation could be that harvesting of cultivars from arable land exported a part of atmospherically deposited lead, while amendments have introduced another lower radiogenic lead into the system. With such a scenario, the similitude of anthropogenic lead pool between the two plots would be purely fortuitous.

Metal extraction with EDTA, currently used in agronomical research for assessing the status of oligoelement bioavailability, was performed here to assess the anthropogenic Pb pool and its mobility (Ghestem & Bermond, 1998). The thus estimated mobility of Pb, was found different in the two soils, and related to the contribution of the aggregates in size fractions to the total Pb stock in a bulk sample of a given soil horizon (Fernandez *et al.,* 2006b). Pb was mainly bound to the clay-iron-humus complex, occurring either as an easily water-dispersible <2-µm fraction, but also in the form of precipitates on coarse mineral grains, or incorporated in water-stable aggregates by biological activity from roots, micro-organisms and/or earthworms (Fernandez et al., 2006b). Consequently, agricultural land management, *via* the micro- and macrobiological activity had a double impact on metal dynamics: 1) a physical impact on soil aggregation and metal distribution (Lee & Foster, 1991), 2) a biochemical impact on metal extractability related to the nature and the age of organic matter incorporated in aggregates (Devliegher & Verstraete, 1996). These impacts were not limited to the surface horizons only, but also to deep soil horizons and most likely imply different exposures of the soil fauna to heavy metals, distributed according specific micro-structures induced by land management. These differences of Pb distribution by

earthworms activity in PP soil lead to an increased availability of anthropogenic lead (Cheng & Wong, 2002; Ma *et al.,* 2002; Wen *et al.,* 2004).

5. CONCLUSION

Three different approaches were used to quantify the distribution of anthropogenic lead in two soil profiles under different land management. Total concentrations normalized by Lanthanum provided the degree of enrichment of anthropogenic lead in soils down to 1-m depth for a soil under permanent pasture and to about 60-cm depth with a clear accumulation in the plow horizon in a soil under arable land. This different distribution pattern was ascribed to soil management and inherent biological activity. The mobility of Pb studied on EDTA extractions, revealing a rapid decreasing extractability with depth in CA compared to PP. The latter showed an increased Pb mobility ascribed to its higher biological activity. The Pb isotopic ratios performed in EDTA extracts indicated its specificity for anthropogenic Pb.

The variable isotopic composition of lead was revealed as a very powerful tool for providing detailed insight in the incorporation dynamics of anthropogenic lead in soils under different land use. Isotope analysis on samples of the two profiles showed a clear distinction between the lead of each land use. Land use practices, particularly in arable soils, were supposed to add although small amounts but with significant influence on the overall isotopic lead signature. This study showed the complementarity and adequation of these three approaches for assessing the movement of anthropogenic lead in soils. Nevertheless, detailed knowledge on soil parameters, soil behavior and metal distribution patterns are essential for a pertinent exploitation of results.

Acknowledgements

The authors greatly acknowledge Sébastien Breuil, and Anne Jaulin of INRA of Versailles, for help with soil sampling and preparation, and for assistance with AAS, respectively; Jérôme Labanowski for many constructive discussion; and Mr. Marcel Delzenne for valuable historical information and providing field-sampling facilities of the studied agricultural plots; technical assistance at the Toulouse university, at Montpellier and at the Geneva University is acknowledged. This work was partly financially supported by the French National Research program ToxNuc-E. The research of C. Fernandez was supported by a grant from the French Ministry of Research & Technology (MRT).

6. REFERENCES

Andersen, M. K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B. & Strobel, W. 2002. Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science,* **53,** 491-502.

Bacon, J.R, Berrow, M.L & Shand, C.A. 1995. The use of isotopic composition in field studies of lead in upland Scottish soils (U.K.). *Chemical Geology*, **124,** 125-134.

Bacon, J.R. & Hewitt, I.J. 2004. Heavy metals deposited from the atmosphere on upland Scottish soils: Chemical and lead isotope studies of the association of metals with soil components. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **69**, 19-33.

Blum, W.E.H., Brandstetter, A. & Wenzel, W.W. 1997. Trace element distribution in soil as affected by land use. In: *Biogeochemistry of trace metals. Collection "Advances In Environmental Science*", (eds D.C. Adriano, Z-S. Chen, S-S. Yang, & I-K. Iskandar), pp. 61-73. Science Reviews, Northwood.

Boyle, E.A., Chapnick, S.D., Shen, G.T. & Bacon, M.P. 1986. Temporal variability of lead in the western North Atlantic Ocean. *Journal of Geophysical research*, **91**, 8573-8593.

Cheng, J. & Wong, M.H. 2002. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils. *Biology and Fertility of Soils*, **36**, 72-78.

Devliegher, W. & Verstraete, W. 1996. *Lumbricus terrestris* in a soil-core experiment: effects of nutrient enrichment processes (NEP) and gut-associated processes (GAP) on the availability of plant nutrients and heavy metals. *Soil Biology and Biochemistry*, **28**, 489-496.

Eades, L.J., Farmer, J.G., MacKensie, A.B., Kirika, A. & Bailey-Watts, A.E. 2002. Stable lead isotopic characterisation of the historical record of environmental lead contamination in dated freshwater lake sediment cores from northern and central Scotland. *Science of the Total Environment*, **292**, 55-67.

Emmanuel, S. & Erel, Y. 2002. Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **66**, 2517-2527.

Erel, Y., Véron, A. & Halicz, L. 1997. Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **61**,4495-4505.

Fangueiro, D., Bermond, A., Santos, E., Carapuca, H. & Duarte, A. 2002. Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extraction: search for optimal experimental conditions. *Analytica Chimica Acta*, **459**, 245-256.

FAO, 1998. *World Reference Base for Soil Resources*. World Soil Resources Reports, **38**. FAO-ISRIC-ISSS, Rome.

Farmer, J.G., Mackenzie, A.B., Sugden, C.L., Edgar, P.J. & Eades, L.J. 1997. A comparison of the historical lead pollution records in Peat and freshwater lake sediments from central Scotland. *Water, Air, and Soil Pollution*, **100**, 253-270.

Farmer, J.G., Graham, M.C., Bacon, J.R., Dunn, S.M., Vinagradoff, S.I. & MacKenzie, A.B. 2005. Isotopic characterisation of the historical lead deposition record at Glensaugh, an organic rich, upland catchment in rural N.E. Scotland. *Science of the Total Environment*, **346**, 121-137.

Faure, G. 1986. Principles of Isotope Geology; Wiley: NewYork; 589p.

Fernandez, C., Labanowski, J., Cambier, P., Jongmans, A.G. & van Oort, F. 2006a. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 1. Zn & Pb in soil profiles. European Journal of Soil Science, doi: 10.1111/j.1365-2389.2006.00827.x

Fernandez, C., Labanowski, J., Bermond, A., Cambier, P., Lamy, I. & van Oort, F. 2006b. Fate of airborne metal pollution in soils as related to agricultural management. 2. Distribution and mobility of Zn & Pb in size fractions. *European Journal of Soil Science*, submitted.

Flament, P., Bertho, M.L., Debout, K., Véron, A. & Puskaric, E. 2002 European isotopic signatures for lead in atmospheric aerosols: a source apportionment based upon 206Pb/207Pb ratios. *Science of the Total Environment*, **296**, 35-57.

Ghestem, J.P. and Bermond, A. 1998. EDTA extractability of trace metals in polluted soils. *Environmental Technology*, **19**, 409-416.

Haack, U.K., Gutsche, F.H. Plessow, K. & Heinrichs, H. 2002. On the isotopic composition of Pb in cloud waters in central Germany. A source discrimination study. *Water, Air, and Soil Pollution*, **139**, 261-288.

Haack, U.K., Heinrichs, H., Gutsche, F.H. & Plessow, K. 2003. The isotopic composition of anthropogenic Pb in soil profiles of Northern Germany: evidence for pollutant Pb from a continent-wide mixing system. *Water, Air, Soil Pollution*, **150,** 113-134.

Hamelin, B., Grousset, F. & Sholkovitz, E.R. 1990. Pb isotopes in superficial pelagic sediments from the North Atlantic. *Geochemica & Cosmochemica Acta*, **54**, 37-47.

Hansmann, W. & Köppel, V. 2000. Lead-isotopes as tracer of pollutants in soils. *Chemical Geology*, **171**, 123-144.

Hirao, M., Mabuchi, H., Fukuda, E., Tanaka, H., Imamura,T., TOdoroki, H., Kimura, K. & Matsumoto, E. 1986. Lead isotope ratios in Tokyo Bay sediments and their implications in the lead consumption of Japanese industries. *Geochemical Journal*, **20**, 1-15.

Jensen, N. P. & Svensmark, B. 1989. Distribution and Concentration of Pb and Cd in two adjacent Luvisols under Grassland and Forest in Denmark. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, **152**, 121-124.

Jongmans, A.G., Pulleman, M.M., Balabane, M., van Oort, F., & Marinissen, J.C.Y. 2003. Soil structure and characteristics of organic matter in two orchards differing in earthworm activity. *Applied Soil Ecology*, **24**, 219-232.

Lee, K.E. & Foster, R.C. 1991. Soil fauna and soil structure. *Australian Journal of Soil Research*, **29**, 745-776.

Nahmani, J., Lavelle, P., Lapied, E. & van Oort, F. 2003. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia*, **47**, 663-669.

Ma, Q.Y., Dickinson, N.M. & Wong, M.H. 2002. Toxicity of Pb/Zn mine tailings to the earthworm *Pheretima* and the effects of burrowing on metal availability. *Biology and Fertility of Soils*, **36**, 79-86.

Monna, F., Loizeau, J.L., Thomas, B.A., Guéguen, C. & Favarger, P.Y. 1997. Pb and Sr isotope measurements by inductively coupled plasma-mass spectrometer: efficient time management for precision improvement. *Spectrochemica Acta*, **53**, 1317-1333.

Monna, F., Petit, C., Guillaumet J.P., Jouffroy-Bapicot, I., Blanchot, C., Dominik, J., Losno, R., Richard, H. Lévèque, J. & Chateau, C. 2004. History and environmental impact of mining activity in Celtic aeduan territory recorded in peat bog (Morvan, France). *Environmental Science & Technology*, **38**, 665-673.

van Oort, F., Balabane, M., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourenanne, H. 2001. Dissemination and spatial variability of metal pollutants generated by past metallurgical activity of a zinc smelter complex in surrounding agricultural land (Mortagne-du-Nord, northern France). *Mémoires des Sciences de la Terre*, **40**, 157-160.

Patterson, C.C. 1971. Lead in the environment. *Conn. Med*, **35**, 347-352

Patterson, C.C. & Settle, D.M. 1987. Review of data on Aeolian fluxes of industrial lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Marine Chemistry*, **22**, 137-162.

Semlali, R., van Oort, F., Denaix, L. & Loubet, M. 2001. Estimating Distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using isotopic ratios. *Environmental Science &* Technology, **35**, 4180-4188.

Semlali, R., Dessogne, J.B., Monna, F., Bolte, J., Azimi, S., Navarro, N., Denaix, L., Loubet, M., Chateau, C. & van Oort, F. 2004. Modelling lead input and output in soils using lead isotopic geochemistry. *Environmental Science & Technology*, **38**, 1513-1521.

Shotyk, W., Blaser. P., Grünig, A. & Chebukin, A.K. 2000. A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peat cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Science of the Total Environment*, **249**, 281-295.

Shotyk, W., Weiss, D., Heisterkamp, M., Cheburkin, A.K., Appleby, P.G. & Adams, F.C. 2002. New Peat bog record of atmospheric lead pollution in Switzerland: Pb concentrations, enrichment factors, isotopic composition, and organo-lead species. *Environmental Science & Technology*, **36**, 3893-3900.

Sterckeman, T., Douay F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N. & Schvartz, C. 2004. Factors affecting trace element concentrations in soils developed on recent marine deposits from Northern France. *Applied Geochemistry*, **19**, 89-103.

Véron, A., Church, T.M. & Flegal, A.R. 1998. Lead isotopes in the Western North Atlantic: transient tracers of pollutant lead inputs. *Environmental Research*, **78**, 104-111.

Véron, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. & Hamelin, B. 1999. Isotopic evidence of pollutant lead sources in Northwestern France. *Atmospheric Environment*, **33**, 3377-3388.

Watmoug,. S.A. & Hutchinson, T.C. 2004. The quantification and distribution of pollution Pb at a woodland in rural south central Ontario, Canada. *Environmental Pollution*, **128**, 419-428.

Wen, B., Hu, X.Y., Liu, Y., Wang, W.S., Feng, M.H. & Shan, X.Q. 2004. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biology and Fertility of Soils*, **40**, 181-187.

Chapitre 7 :
Devenir du Cadmium issu de retombées atmosphériques dans les sols

Devenir du Cadmium issu de retombées atmosphériques dans les sols.

1. INTRODUCTION

Le cadmium est naturellement présent dans les sols à de très faibles doses, souvent $<0.1 mg.kg^{-1}$. Dans les sols agricoles contaminés les teneurs sont de l'ordre du $mg.kg^{-1}$. Cependant, de par sa très forte toxicité et sa relativement grande biodisponibilité (Santillan and Jurinak, 1975 ; McBride, 1997 ; Mench, 1998 ; Adriano, 2001), le cadmium anthropique dont la mobilité est plus importante que celle du Cd géogène (Baize, 1997), a motivé une forte surveillance vis-à-vis de sa mobilité et des transferts sol-plantes, sur le plan environnemental et sanitaire. Les apports anthropiques de cadmium résultent de trois principales activités classées ici par ordre décroissant de contribution (Adriano, 2001) :

- les épandages et amendements agricoles notamment les boues de station d'épuration et les engrais phosphatés
- les sources industrielles : le Cd est un sous produit du raffinage du zinc, du plomb, du fer et de l'acier et est souvent associé aux sulfures de zinc.
- les activités urbaines et le trafic routier, notamment par l'usure des pneus.

Sur le plan de son comportement chimique, le Cd est souvent présenté comme assez proche du zinc de part une structure ionique et une électronégativité similaire, possédant une plus grande mobilité et biodisponibilité que le plomb (Santillan and Jurinak, 1975, Alloway, 1995 ; McBride, 1997). En effet, Zn et Cd sont généralement considérés comme relativement mobiles et sensibles aux conditions physico-chimiques du milieu (principalement pH dépendants). Dans la solution du sol, ils migrent en grande partie sous forme dissoute, la contribution colloïdale dans le transport est souvent réduite. Le cadmium comme le zinc présentent une affinité pour les oxyhydroxydes de fer, cependant à la différence de ce dernier le cadmium sous certaines conditions physico-chimiques (pH, Eh réducteur, nature de la matière organique, constantes de complexation) peut être complexé de manière préférentielle à la matière organique (Alloway, 1995 ; McBride *et al.*, 1997 ; Citeau *et al.*, 2003).

Comme également montré précédemment dans le cas du plomb et du zinc, le danger des sols contaminés évalués par la teneur totale, ne répond pas forcément à la question de risque de mobilité de ces éléments. En effet ce risque dépend avant tout des conditions physico-chimiques du milieu liées au fonctionnement du sol et donc en partie à leur usage

(Mench, 1998). Ainsi la finalité de ce chapitre est l'étude de la distribution à différentes échelles du Cd et de sa mobilité dans les sols en relation avec l'occupation des sols. Pour ce faire nous avons choisi de quantifier les distributions et la mobilité du Cd issus de pollutions atmosphériques dans un sol sous culture céréalière et un sol sous prairie permanente.

2. DISTRIBUTION DE CD À L'ÉCHELLE DU PÉRIMÈTRE AGRICOLE

La pollution en cadmium sur le site de Mortagne du Nord est une pollution d'origine industrielle transportée par voie atmosphérique. A la suite des résultats de la répartition spatiale de Zn et Pb, présentée dans le chapitre 3, on peut s'attendre à ce que la distribution spatiale actuelle du Cd dans les horizons de surface des sols environnants du site, ne réponde pas non plus à un modèle simple de retombées atmosphériques. En effet, des différences observées dans l'occupation des sols, les techniques culturales, la texture et le fonctionnement du sol, ont été reconnues comme des paramètres clés déterminant le devenir des métaux et représentant donc des éléments de compréhension pour cette distribution. L'ensemble de ces facteurs crée une variabilité des conditions physico-chimiques des sols qui dans le cas d'éléments mobiles comme le Cd et le Zn, entraîne une migration plus ou moins importante des ces polluants vers la profondeur. Afin de montrer l'impact du mode d'occupation sur la distribution des ETM et leur mobilité à partir des teneurs totales mesurées sur les 30 premiers centimètres, nous avons dans un premier temps réalisé la carte de distribution du Cd sur les 35 km^2 du périmètre agricole.

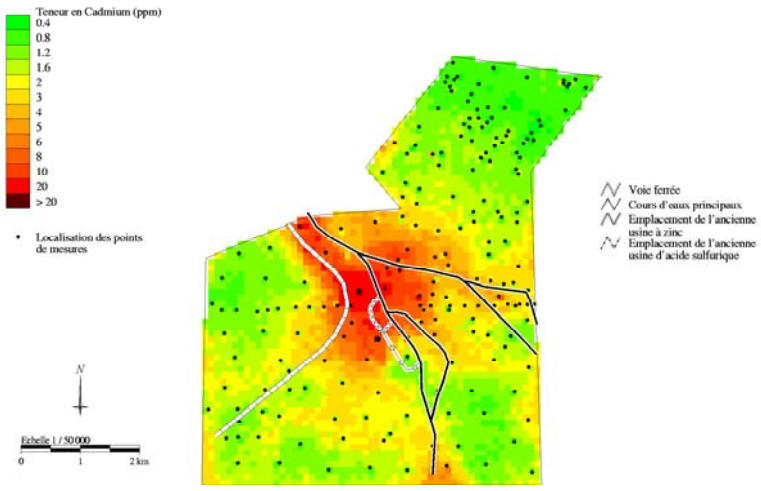


Figure 7.1. Estimation du Cadmium à l'échelle du périmètre agricole de Mortagne du Nord

Cette carte est le résultat d'un traitement géostatistique par krigeage normal des concentrations totales en Cd sur environ 200 prélèvements entre 0 et 30 cm de profondeur

(Figure 7.1). Les structures spatiales révélées sur cette carte sont ensuite confrontées à la carte morpho-texturale (Figure 3.1) et aux données telles que le pH, la teneur en carbone, le degré d'hydromorphie. Trois grandes structures se distinguent :

- une zone fortement polluée centrée sur l'ancienne usine entre 0 et 1 km de distance
- une zone intermédiaire où les teneurs en Cd sont comprises entre 2 et 5 $mg.kg^{-1}$, 2 $mg.kg^{-1}$ étant la valeur seuil de la norme AFNOR U44 041, entre 1 et 2km du site industriel.
- une zone faiblement contaminée, ($Cd<2$ $mg.kg^{-1}$) contenant la majeure partie du périmètre agricole à partir d'une distance supérieure à 2 km de l'ancienne usine.

La distribution actuelle du Cd ne décroît plus de façon concentrique à l'usine. En confrontant ces données à la carte des textures du périmètre (Figure 3.1), il apparaît alors une première explication à cette nouvelle zonation. Les teneurs de Cd en surface les plus faibles correspondent aux sols sableux et sablo limoneux situés au nord-est et au sud-est de la région d'étude. Par conséquent, en plus d'un effet de dilution avec l'éloignement à la source, le Cd retombé sur des zones contenant peu d'argile semble avoir quitté l'horizon de surface par migration en dessous des trente premiers centimètres, et/ou par passage dans les cultures et exportation de celles-ci hors des sols. La zone aux teneurs intermédiaires, située le long des voies fluviales et au sud- ouest de l'ancien site, correspond à des zones à couverture loessique avec des sols plus limoneux (sablo-limoneux ou limono-sableux). La présence de phyllosilicates, à grande surface spécifique et possédant des charges de surface va favoriser la rétention des ETM. Ainsi dans un premier temps la texture du sol semble être un facteur important quant à la rétention des métaux et en particulier du Cd et du Zn.

L'étude plus détaillée des transitions cultures-forêts dans la zone nord du périmètre (59 points de prélèvements) a montré certes une diminution des teneurs en Cd avec l'éloignement de la source principale de pollution, mais également l'importance de paramètres géochimiques (teneurs en polluants) et des paramètres pédologiques (pH, C.org, Eh, texture)pour expliquer les teneur en ETM actuellement observées dans les 30 premiers centimètres de sol. Ce "zoom" (non montré ici) a permis de discriminer à l'aide d'une analyse statistique en composantes principales sur les paramètres représentatifs du mode d'occupation à savoir le pH et carbone organique (59 points) les sols sous forêt et des sols sous culture (Tableau 7.1).

Tableau 7.1. Discrimination des occupations Forêt / Culture par 2indicateurs pédologiques de l'occupation

Matrice des corrélations :

	Cd (mg/kg)	pH	C org (mg/g)
Cd (mg/kg)	1	**0,331**	-0,081
pH	**0,331**	1	**-0,681**
C org (mg/g)	-0,081	**-0,681**	1

En gras, valeurs significatives (hors diagonale) au seuil alpha=0,050 (test bilatéral)

Le pH apparaît positivement corrélé à la teneur en Cd à la surface des sols. Ainsi les sols sous forêts qui présentent des pH acides (4.3 ± 0.6) ont été discriminés par leurs teneurs plus faibles *via* le traitement statistique.

Cette différence de comportement du Cd entre les sols agricoles et forestiers est également révélée par la carte des distributions des rapports Cd*100/Pb (Figure 7.2). Dans l'ensemble de l'étude au vu des faibles teneurs en Cd et pour des raisons de représentation du Cd vis-à-vis de Zn et Pb, les teneurs ont été multipliées par 100. En adoptant une même démarche que celle utilisée lors de l'analyse des cartes de distribution en Zn, considérant le Pb peu mobile, les rapports suggèrent un appauvrissement en Cd des horizons de surface des sols sous forêt, expliqué par la forte acidité du milieu. Les rapports Cd*100/ Pb sous forêt sont alors < 1 , alors que ces rapports sont > 2 pour les sols cultivés.

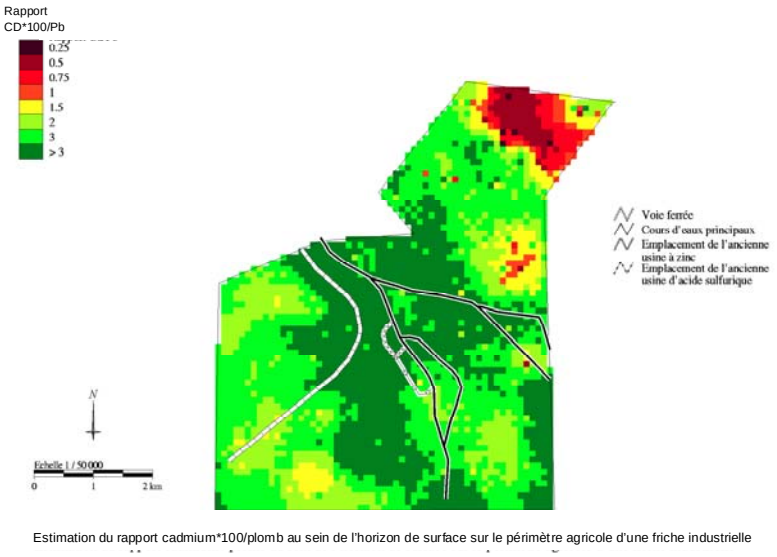


Figure 7.2 Carte des rapports Cd*100/Pb sur le périmètre agricole de Mortagne du Nord

Cette distinction entre forêts et cultures doit être modulée par les sols à excès d'eau temporaire situés en bordure de la forêt domaniale de Flines lès Mortagne où le rapport Cd/Pb est compris entre 1 et 2. Ces sols, décrits dans le chapitre 3 sont sous prairie ou peupleraie. Ils présentent des conditions physico-chimiques particulières : pH moins acide , modifications des constituants réactifs du sol : mauvaise décomposition des matières organiques, réduction des oxydes de fer, qui favorisent la rétention du Cd et le départ du Pb (cf. Chapitre 3). Ainsi le mouvement relatif du Cd et du Pb conduit à des rapports Cd/Pb de l'ordre de ceux observés pour les sols sous culture correctement drainés. Dans les sols sous culture (humides ou drainés), l'augmentation du rapport Cd/Pb est principalement due à un maintien en surface de Cd grâce à un pH faiblement acide (autour de 6), et aux conditions réductrices.

3. DISTRIBUTION DU CADMIUM À L'ÉCHELLE DU SOLUM

L'étude à l'échelle de la petite région agricole de Mortagne du Nord a permis de montrer que le mode d'occupation via les paramètres physico-chimiques des sols était déterminant sur la distribution actuelle du Cd dans l'horizon de surface. Ainsi nous avons voulu étudier plus précisément l'influence du mode d'occupation sur le devenir et la mobilité du Cd, pour cela nous avons choisi deux modes d'occupation contrastés et pérennes dans la zone nord de l'étude : une prairie permanente (PP) et un sol de culture (CA). Les deux solums sélectionnés pour cette étude sont développés sur un même matériau parental sous des conditions topo-climatiques similaires (Figure 4.1) avec des apports en Cd, évalués à partir du calcul de la somme des stocks sur 1m de profondeur par horizons et de façon systématique tous les 5 cm, respectivement de 0.95 ± 0.02 et 0.82 ± 0.01 $mg.m^{-2}$ pour PP et CA.

3.1. Distribution du Cd dans les sols

La distribution verticale des teneurs totales en Cd*100 dans CA (Figure 7.3a) montre une importante accumulation de cet élément dans l'horizon de labour avec une diminution marquée entre l'horizon Ap et (B)1, mais plus progressive que celle du plomb.

a) Sol de culture b) Sol de prairie

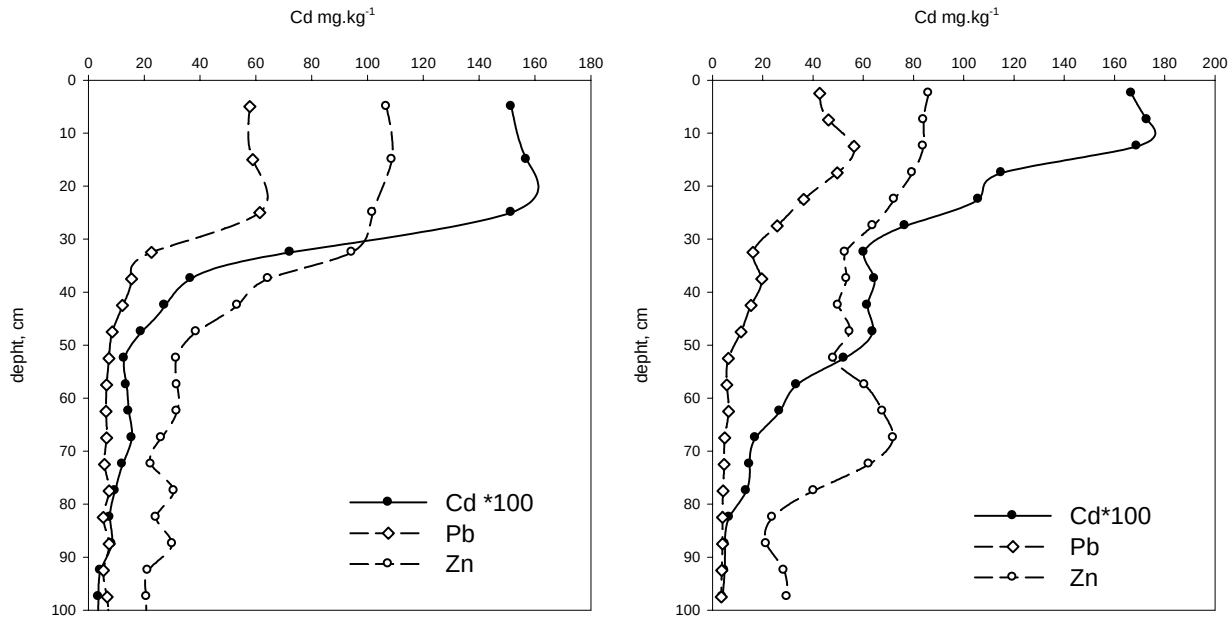


Figure 7.3. Distribution verticale des teneurs en Cd *100, de Zn et de Pb dans le sol sous culture (a) et dans le sol sous prairie (b) par échantillonnage systématique tous les 5 cm.

De plus la distribution du Cd dans le sol sous culture est corrélée à la distribution du C (r^2=0.95) sur l'ensemble des 20 points du solum (Tableau 7.2). Cet élément possède donc une distribution proche de celle du carbone avec une accumulation dans l'horizon de labour du sol cultivé, distribution proche de celle du Pb au vu des profils et de la corrélation avec le carbone est positive avec r^2= 0.8 (Tableau 6.2).

Tableau 7.2. Corrélations du Cd, du Zn et du Pb par rapport à C dans les deux systèmes de culture

R^2	Cd-C	Zn-C	Pb-C
Culture	0.82	0.49	0.96
Prairie	0.95	0.8	0.72

Le rapport "élément mobile"*100 (ici Cd)/ "élément non-mobile" (Pb) permet de visualiser les comportements respectifs de Cd et Pb et d'en déduire la mobilité et la migration des polluants étudiés. Le rapport Cd*100/Pb (Figure 7.4) dans le sol de culture apparaît constant tout au long du profil ce qui indiquerait une forte rétention du Cd dans l'horizon de

labour. Ainsi, le Cd dans CA semble en grande partie retenu dans l'horizon de labour et apporté par les amendements et fertilisants.

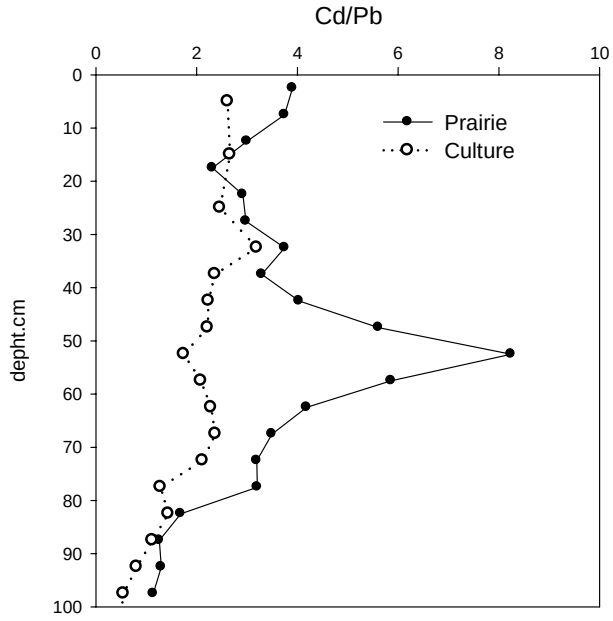


Figure 7.4. Distribution des rapports Cd*100/Pb dans le sol sous culture (CA) et le sol sous prairie (PP)

Dans le sol sous prairie (PP), les teneurs en Cd (Figure 7.3b) mesurées de 5 en 5 cm diminue progressivement avec la profondeur. Cependant, on peut signaler entre 40 et 65 cm de profondeur une petite augmentation des teneurs en Cd, interprétée comme une accumulation de Cd. Cette légère accumulation est également indiquée sur la Figure 7.4 par l'augmentation des rapports Cd*100/Pb. Cette augmentation du rapport Cd*100/Pb avec un maximum à 8.24 à 50 cm de profondeur indiquerait une migration notable du Cd vers la profondeur.

3.2. Quantification de l'incorporation d'une pollution

Distribution

La quantification et l'étude de la mobilité de la pollution exogène nécessitent l'estimation du fond géochimique local (FGCL)ou à défaut des teneurs agricoles habituelles (TAH). En se basant sur l'approche typologique, c'est-à-dire, sur la corrélation existante entre les métaux d'origine endogène et le fer total du sol (Baize, 1997 ; Lamy *et al*., 2006), nous avons estimé le FGCL à partir des données contenues dans la base de données réalisée par Gaultier *et al.* en 2002 en distinguant trois situations en fonction des teneurs en argile et fer.

La valeur agricole habituelle (TAH) est alors estimé à environ 0.3 mg.kg^{-1}pour l'horizon de surface des sols sous culture, de 0.11 ± 0,05 mg.kg^{-1} pour les horizons B et C pour des teneurs en fer comprises entre 0.5 et 1.5% et 3 à 15% d'argile et enfin 0,2 mg.kg^{-1} pour l'horizon Cg2 ayant respectivement des teneurs comprises entre 20-25% d'argile et 3-4.5% de fer.

Les corrélations Cd-Fe du sol sous culture (CA) (Figure 7.5a) distinguent de façon significative les points compris entre 0 et 30 cm de profondeur de ceux situés en dessous de l'horizon de labour. Les points situés entre 30 et 40 cm présentent une teneur semblable en Fe et des teneurs en Cd décroissantes, puis les points situés entre 45 et 100 cm semblent s'aligner autour de la valeur du fond géochimique local. Cette distribution sous-entend une migration du Cd jusqu'aux environs de 40-45 cm. Dans le cas de la prairie (PP) (Figure 7.5b), nous observons une diminution progressive des teneurs en Cd pour des teneurs constantes en Fe avec la profondeur entre l'horizon A11 et AC(g) c'est-à-dire, une accumulation préférentielle du Cd dans les horizons supérieurs plus riches en carbone. La distribution de Cd en fonction de Fe présente une forme de "L", qui sous entend une incorporation progressive du Cd avec la profondeur, compatible avec les phénomènes de bioturbation présentés dans le chapitre 3.

a) CA Cd-Fe

b) PP Cd-Fe

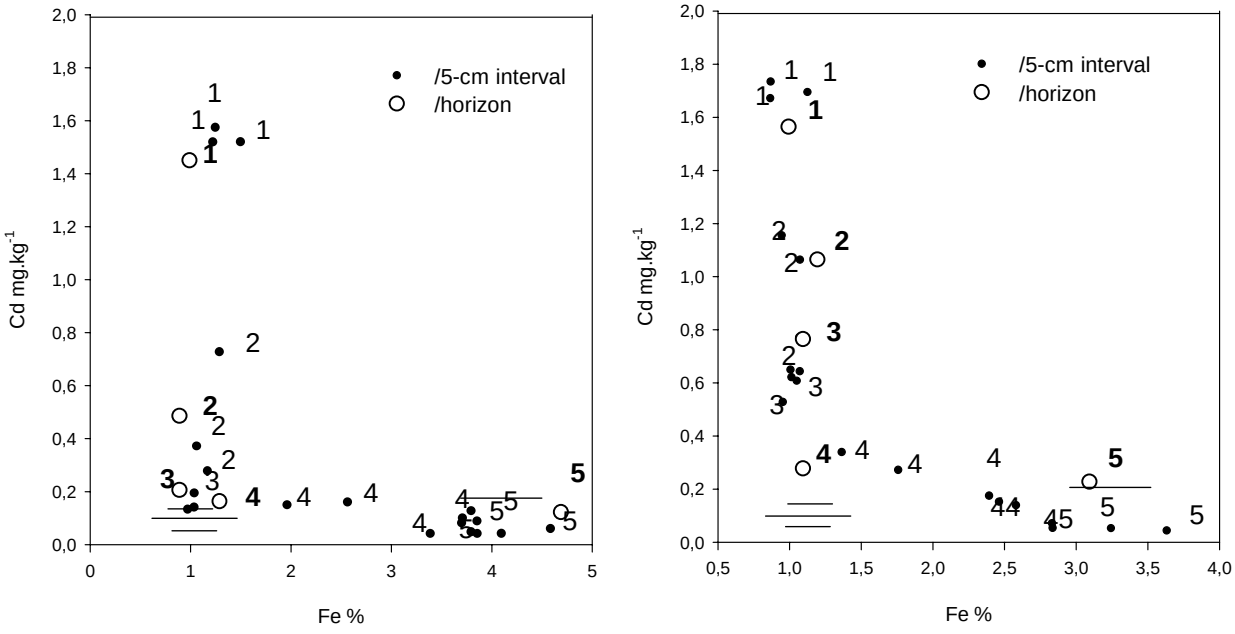


Figure 7.5. Relation entre la teneur en Cd et le % de Fe par horizons de sol et de 5 en 5 cm respectivement pour le sol sous culture (a) et le sol sous prairie (b).

Quantification de Cd exogène

Approche typologique

A partir de cette approche nous avons réalisé une première quantification des stocks de Cd exogène (Cd_{Poll}) dans chaque horizon par le calcul suivant sur les teneurs :

$$[Cd]_{Poll}=.[Cd]_{Total}-[Cd]_{TAH}.$$

La teneur en Cd exogène ($[Cd]_{Poll}$) est ensuite ramenée en stock en la multipliant par l'épaisseur et la densité apparente des horizons. Dans CA, le stock de Cd attribué à la pollution atmosphérique industrielle ainsi calculé est de 0,57 $g.m^{-2}$ dont 92% sont retenus dans l'horizon de surface et 8% par l'horizon (B)1. Ces résultats indiquent que le Cd est très fortement retenu en surface du sol de culture par les pratiques agricoles (fertilisation, amendements et chaulage) et la matière organique (Figure 7.6a).

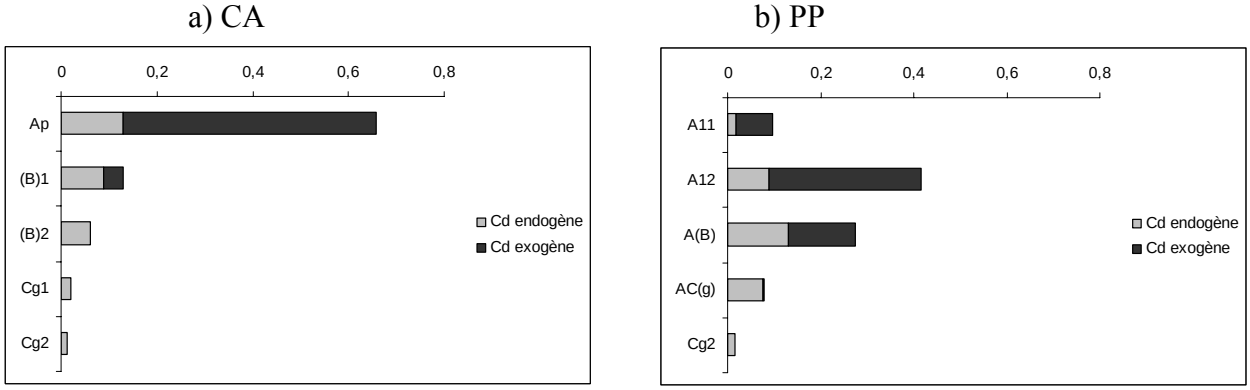


Figure 7.6. Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche typologique basée sur des estimations de valeurs du FGCL des sols du périmètre

Dans PP le stock de Cd représente 0.55 $g.m^{-2}$ dont 73% dans les horizons A11 et A12, 26% dans l'horizon A(B) et 1% dans le AC(g) (Figure 7.6b). Le Cd est donc distribué plus progressivement dans PP que dans CA et jusqu'à l'horizon AC(g). Ainsi sur des sols situés à 3 km de l'usine et possédant un stock similaire de Cd total, il semblerait que la part de Cd issue de la pollution de ce complexe industriel représenterait respectivement 65% du stock total de Cd pour CA et 62% pour PP sur 1m de profondeur.

Approche par un traceur lithogène

L'estimation et quantification de la pollution par l'approche typologique ont ensuite été vérifiées à partir d'un traceur lithogène. Cette approche utilise classiquement le Scandium comme traceur lithogène (Semlali *et al.*, 2001). Nous avons choisi ici de travailler avec le lanthane plutôt que le scandium car il s'avère être relativement plus constant tout au long du solum tout en restant corrélé avec les autre éléments lithogènes (Chap. 6) et est peu introduit

dans les sols par l'activité humaine. Ainsi sur l'ensemble des échantillons, la teneur en Cd_{Poll} a été calculée par :

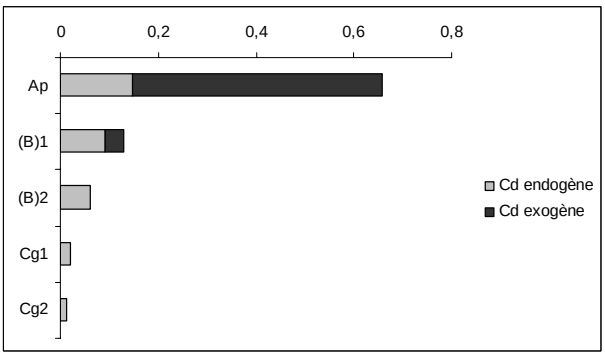
$$[Cd_{Poll}] = [La]_{Échantillon} \times [La_{Parental}/Cd_{Parental}].$$

Cette teneur en Cd exogène ($[Cd]_{Poll}$) a ensuite été ramenée en stock par horizon. Par cette approche nous avons évalué le Stock de Cd_{Poll} à respectivement 0.59 et 0.55 $g.m^{-2}$ pour CA et PP.

La contribution de la pollution au stock total en Cd (Figure 7.7 a et b) se répartit de manière comparable à celle estimée par l'approche typologique :

- pour CA : 93% pour Ap, 7% pour (B)1
- Pour PP : 70% dans A11 et A12, 28% pour AB et 2% pour A(C)g.

a) PP



b) CA

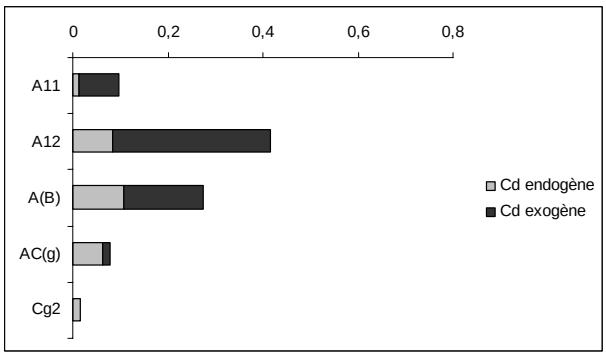


Figure 7.7. Distribution du Cd exogène et endogène par l'approche typologique en utilisant un traceur lithogène : le lanthane

Ces deux approches de quantification des stocks de Cd exogène aboutissent donc à des résultats très semblables.

4. DISTRIBUTION DU CADMIUM À L'ÉCHELLE DES COMPARTIMENTS FONCTIONNELS DU SOL

Le mode d'occupation, via des modifications sur les conditions physico-chimiques du milieu, gouverne la distribution verticale des métaux au sein d'un solum de sol. Cette modification de la distribution sous-entend une réactivité différente des constituants et compartiments fonctionnels du sol vis-à-vis des polluants dans les différents horizons du sol et des modifications de leur mobilité. Ainsi, nous avons voulu à l'échelle des compartiments

fonctionnels du sol évaluer l'influence du mode d'occupation sur la localisation, la distribution et la mobilité du Cd dans la prairie permanente (PP) et le sol de culture (CA).

4.1. Localisation et distribution du Cd

Le fractionnement granulométrique à l'eau, effectué sur l'ensemble des échantillons prélevés dans les horizons A, B et C des deux solumss (CA et PP) permet de conserver des assemblages organiques et minéraux ou agrégats représentatifs du fonctionnement du sol. En effet, nous avons montré dans le chapitre 5 qu'il persistait par notre mode de fractionnement des agrégats organo-minéraux stables après le traitement de dispersion imposé. Les teneurs en Cd et carbone organique augmentent avec la diminution de la taille des particules et/ou agrégats séparés (Tableaux 7.3a et 7.3b).

Tableau 7.3a. : Teneur en Cd en µg/g des fractions granulométriques des différents horizons du sol de prairie

Teneur en Cd (µg/g)	Horizons		
Fraction (µm)	A12	A(B)	AC(g)
2000-200	141	97	55
200-100	170	95	25,5
50-100	380	244	70
20-20	400	258	127
2-20,	1370	810	197
<2	2450	3080	900

Tableau 7.3b. : Teneur en Cd en µg/g des fractions granulométriques des différents horizons du sol de culture

Teneur en Cd (µg/g)	Horizons		
Fraction (µm)	Ap	(B)1	Cg1
2000-200	113,5	40	19
200-100	160	50	36
50-100	210	100	35
20-20	654	190	92
2-20,	1314	620	250
<2	4570	2390	900

Lorsque les teneurs en métaux et carbone des fractions sont ramenées en stocks de métaux par horizons et exprimés en % du stock total en Cd et C, il apparaît alors des distributions spécifiques au mode d'occupation (Figure 7.8). La prairie permanente (PP) présente une distribution bimodale en Cd avec deux modes principaux en 50-100µm et 2-20µm. Dans le sol cultivé (CA) la distribution des stocks de Cd au sein des horizons présente

une distribution modale avec comme mode principal la fraction 2-20µm pour l'horizon de labour et <2µm pour les horizons suivants.

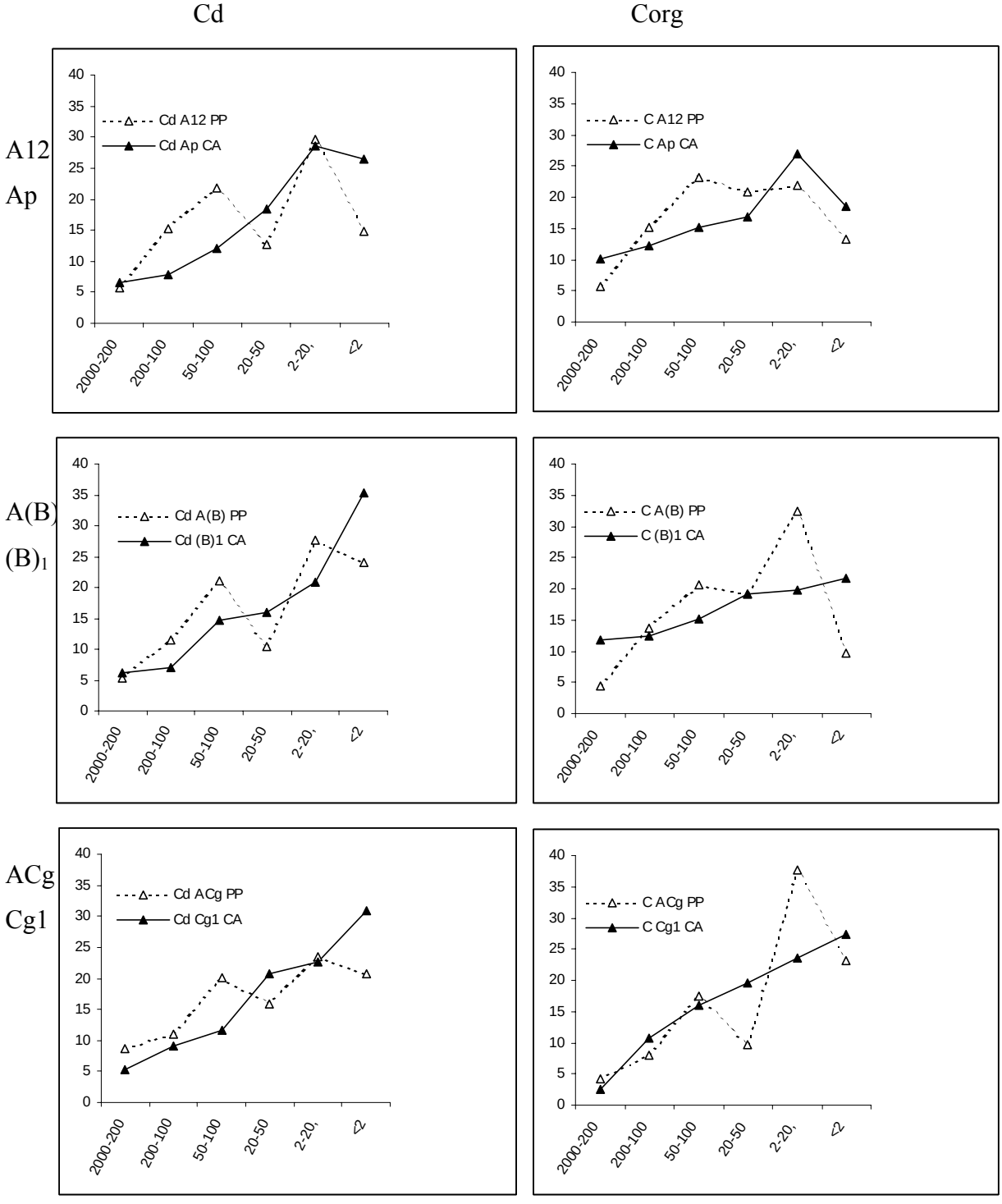


Figure 7.8 : Contribution du stock en Cd et du C organique (△,▲) au stock total des fractions granulométriques en ces éléments de chaque horizon du sol de culture (CA) et de prairie (PP).

4.2. Approche du risque

Sur les horizons ont été réalisées des extractions sur 24 heures à l'EDTA (Tableaux 7.4a et 7.4b). De façon générale, l'extractabilité du Cd est plus importante dans le sol de prairie que dans le sol de culture. Dans la prairie permanente, l'extractabilité reste constante tout au long du solum, avec un pourcentage de Cd extrait compris entre 60 et 70. Dans le sol sous culture l'extractabilité du Cd diminue de façon progressive avec la profondeur et suit la diminution des teneurs en Cd des horizons.

Tableau 7.4a. Cd extrait à 24h par l'EDTA en fonction des horizons du sol de prairie.

Horizons	Cd tot (mg/kg)	Cd extrait (mg/kg)	% extrait
A11	1,6	1,1	69,2
A12	1,1	0,6	60,4
A(B)	0,8	0,5	64,5
AC(g)	0,3	0,2	59,3
Cg2	0,2	<LQ	-

Tableau 7.4b. Cd extrait à 24h par l'EDTA en fonction des horizons du sol de culture.

Horizons	Cd tot (mg/kg)	Cd extrait (mg/kg)	% extrait
Ap	1,5	0,8	51,7
(B)1	0,5	0,2	47,9
(B)2	0,2	0,1	35
Cg1	0,2	<LQ	-
Cg2	0,1	<LQ	-

5. INFLUENCE DU MODE D'OCCUPATION SUR LA DISTRIBUTION DU Cd

5.1. Distribution du Cd à l'échelle du périmètre agricole

La distribution de Cd à l'échelle de la petite zone agricole étudiée, semble principalement répondre à la variabilité du pH et de la texture du sol. Ainsi en zone de pH très acide (cas de la forêt) les horizons de surface sont appauvris en Cd. Dans les sols sous culture, l'appauvrissement des horizons de surface correspond à des zones à texture sableuses contenant moins de constituants réactifs du sol susceptibles de piéger le cadmium en surface.. Cette première échelle d'étude semble indiquer deux comportements distincts pour le Cd. En conditions de pH acide et de textures sableuses, correspondant aux zones de forêts acides, le Cd se comporte comme le Zn et migre en dessous des 30 premiers centimètres de sol. Pour les sols sous culture (amendés, chaulés, fertilisés), le Cd est fortement retenu dans l'horizon de labour part par un pH maintenu plus proche de la neutralité d'autre part par l'apport de Cd via

les engrais. Ainsi le pH semble être un de principaux facteurs de rétention du Cd à la surface des sols (Hesterberg, 1998; Mench, 1998;Römkens and Salomons, 1998; Davranche et al., 2003).

5.2. Distribution à l'échelle du solum de sol

A l'échelle du solum de sol, dans le système sous culture, la distribution du Cd se rapproche de celle du Pb. Il est fortement retenu dans l'horizon de labour mais semble cependant migrer moins en profondeur que le Zn. L'accumulation du Cd dans l'horizon de labour peut être expliqué par l'apports d'intrants et amendements sur les 30 premiers centimètres, ce qui permet : i) le maintien d'un pH proche de la neutralité, ii) un apport en matières organiques et une entrée annuelle de Cd dans le système de façon négligeable puisqu'elle n'affecte pas le stock cumulé sur 1mètre. Ainsi le Cd serait plus fortement retenu par la matière organique du sol que le Zn (Mench 1998). Dans CA, la plus importante migration du Zn (jusqu'à 70 cm de profondeur) ne semble donc pas être justifiable par le mode de transfert puisque les deux éléments migrent sous forme libre (Hirsch and Banin, 1990; Holm *et al*., 1995) dans la solution du sol mais par la forte affinité de Cd pour le carbone organique comme confirmée par la corrélation Cd-C (r^2= 0.82). Dans le sol sous prairie permanente la distribution de Cd est proche de celle de Pb, Zn et de C.org. Ces éléments se distribuent de façon continue et décroissent avec la profondeur. Ainsi, la distribution du Cd dans les deux systèmes de culture semble suivre celle du carbone, dans le sol sous culture il est homogénéisé en surface par le travail du sol et migre sous forme libre, alors que dans le système de prairie la distribution du Cd est principalement expliquée par la bioturbation du sol qui masque tout autre vecteur de distribution (van Oort *et al*., 2001; Fernandez *et al.,*2006a).

L'estimation des parts endogène et exogène du Cd dans les deux solums de sol, vient également à montrer une accumulation de Cd dans l'horizon de labour et une incorporation moins profonde du Cd exogène que celle du Zn dans le sol de culture. Ainsi qu'une incorporation continue du Cd exogène compatible avec la bioturbation du sol de prairie permanente. L'estimation Cd exogène par La vient confirmer la pertinence de l'utilisation de l'approche typologique dans ce type d'étude et l'équivalence dans la quantité de Cd reçu. Ce stock est estimé à 0,57 $g.m^{-2}$ pour CA et 0,55 $g.m^{-2}$ pour PP par l'approche typologique contre respectivement 0,59 $g.m^{-2}$ et 0,56 $g.m^{-2}$ pour CA et PP par la normalisation au lanthane. Dans les deux approches le stock de Cd exogène semble légèrement plus important dans le sol sous

culture. Nous attribuerons cette différence à la possibilité d'apport de Cd par le biais d'engrais phosphatés.

5.3. Distribution du Cd à l'échelle des agrégats de sol

Comme montré en détail dans le chapitre 4, le mode de fractionnement à l'eau aboutit au maintien de certaines structures du sol. Ces structures correspondent à des agrégats organo-minéraux de taille différentes. Ces agrégats semblent être représentatifs d'un mode de fonctionnement du sol et donc de son occupation, comme montré dans l'étude macromorphologique (Chapitres 3 et 4). L'origine de ces agrégats diffère en fonction de leur taille et semble expliquer les différences de réactivités vis à vis des métaux (Fernandez *et al.*, 2006b). Le mode 2-20 μm est indépendant de l'occupation, alors que le mode 50-100 μm, présents uniquement dans le sol de prairie, est lié à l'activité lombricienne de ce système (Christensen, 2001; Fernandez *et al.,*2006b). Ainsi la distribution en stock du Cd est influencée par le mode d'occupation. Cette différence de distribution se traduit également par une augmentation de la mobilité potentielle du Cd à l'EDTA. Dans la prairie permanente, les pratiques culturales conduisent à une forte activité lombricienne (Nahmani *et al*.,2003). Cette occupation va donc introduire des modifications de porosité et une augmentation de l'activité microbienne du sol via l'ingestion du sol par les vers de terre (Wen *et al.,*2004). L'ensemble de ces phénomènes vont conduire à une plus forte disponibilité potentielle des polluants dans les sols sous prairie. La comparaison de la disponibilité potentielle du Cd et du Zn, nécessite quant à elle une étude en fonction du système cultural en place. Dans le sol sous culture (Tableau 6.3), l'extractabilité du Cd (34 à 50%) est proche de celle du Zn (30-50%). Ceci peut être expliqué par différents facteurs : une affinité semblable pour le complexant étudié se traduisant par des constantes de complexation similaires respectivement pour Cd et Zn de Log K=16,5 et log K=16,3 et une distribution similaire des parts de métaux endogènes et exogènes le long du solum. Dans le sol sous prairie permanente, l'extractabilité du Cd (de 59 à 70%) est plus importante que celle du Zn (45%). Le Cd semble avoir un comportement intermédiaire entre ceux du Zn et du Pb (dont l'extractabilité varie entre 80 et 90%). Dans PP le Cd se rapprocherait du Pb sur le plan de la disponibilité. Ce comportement voisin peut être expliqué par l'affinité du Cd pour la matière organique. La différence d'extractabilité entre le Cd et le Pb peut être simplement due à la plus importante affinité du Pb vis-à-vis de l'EDTA, ou à une différence de matière organique piégeant ces deux éléments. McBride en 1997 montre en effet que la nature de la matière organique (résiduelle ou fraîche) influence la mobilité et la

disponibilité des polluants par des différences de réactivité. Ainsi en fonction du mode d'occupation des sols la mobilité et la disponibilité du Cd dans un système à intrants et amendement avec travail du sol se rapproche de celle du Zn et seraient pH dépendantes. Dans un système soumis à l'activité lombricienne sans pratiques culturales la mobilité et la disponibilité du Cd sont intermédiaires entre celle du Pb et celle du Zn et seraient fortement influencées par la présence et la nature des matières organiques du sol.

6. CONCLUSION

L'occupation des sols influence la distribution et la disponibilité des métaux (Zn, Pb et Cd) aux différentes échelles étudiées par la nature des sols et la modification des conditions physico-chimiques du milieu. Si la distribution et le vecteur de transfert du Cd sont semblables à ceux du Zn, le pH et la matière organique du sol vont jouer un rôle déterminant sur la mobilité et la disponibilité du Cd.. Ainsi dans les systèmes cultivés, dans des conditions de pH contrôlées il semblerait que le Cd soit fortement retenu par la matière organique du sol. Dans le système sous prairie la distribution du Cd est liée à la matière organique et à l'activité biologique du sol. En termes de risques, celui-ci est plus important dans un système de prairie, où la disponibilité du Cd est supérieure à celle du Zn, que dans un système cultivé, de par l'activité lombricienne des prairies. Ainsi la prévision du risque ne peut se baser uniquement sur des teneurs totales d'horizons de surfaces déconnectées de leur contexte et nécessite une bonne connaissance du fonctionnement du milieu et de ses caractéristiques pédologiques.

Chapitre 8 :
Conclusions Générales & Perspectives

Conclusions

L'objectif principal de ce travail était de relier le devenir de polluants métalliques (Zn, Pb, et Cd) issus de retombées atmosphériques d'origine industrielle à l'occupation des sols. Il s'agissait donc d'identifier et de hiérarchiser les principaux paramètres qui déterminent l'incorporation et la mobilité des polluants métalliques dans les sols. Dans un premier temps nous avons étudié en détails, les distributions des teneurs totales en métaux, à différentes échelles, dans des sols d'une couverture pédologique comportant essentiellement des Brunisols et des Néoluvisols. Ces sols, de texture majoritairement sableuse ou sablo-limoneuse présentent des occupations variées, avec un dominance de cultures céréalières, mais également de prairies plus ou moins pérennes dans des zones moins bien drainées, des peupleraies dans les zones humides et des forêts d'hêtres ou de pins dans les zones acides drainées. Par le choix d'un type de pollution relativement simple, une source centrale émettant un panache de poussières métallifères qui retombent sur les sols, selon un gradient de distances influencé par les vents dominants, ce périmètre constitué de systèmes ″Sols sableux-occupation-polluant métallique d'origine atmosphérique″ offre un cadre idéal pour des études pertinentes et représentatives du devenir des métaux dans les sols. En adoptant une stratégie d'échantillonage raisonnée par rapport à l'incorporation des polluants dans les sols sous culture (prélèvements de manière systématique de la couche 0-30cm), notre cartographie a privilégié les teneurs totales en métaux issus des retombées atmosphériques d'origine industrielle, en éliminant l'effet de labours annuels dans les sols cultivés par rapport à des horizons de surface peu ou pas remaniés, en prairies pérennes, en peupleraies et en forêts.

En se basant sur la connaissance des répartitions spatiales des métaux d'origine atmosphérique nous avons pu sélectionner deux sols voisins dans le périmètre agricole de Mortagne du Nord, respectivement sous prairie permanente (PP) et sous culture (CA) de façon pérenne. Les deux parcelles se situant à une distance équivalente du complexe industriel et dans la direction des vents dominants, nous avons émis l'hypothèse qu'elles avaient reçu une quantité équivalente de pollution et que seule la distribution au sein des sols de cette pollution différait. Ainsi à chaque échelle d'étude, nous avons localisé aussi finement que possible les ETM et quantifié leurs teneurs totales, afin de les associer aux paramètres pédologiques caractéristiques du fonctionnement du sol (teneur en éléments majeurs, en argile, en carbone organique, pH, micro- et macrostructures…). Dans un deuxième temps

cette caractérisation basée sur les teneurs totales en métaux a été combinée à des approches analytiques d'extractions chimiques et isotopiques afin de quantifier les parts de métaux exogènes dans les différents horizons des sols. Ce travail a permis de mettre en évidence des différences de mobilité de ZN, Pb, et Cd dans les sols sous usages différents et de préciser que les risques environnementaux d'une contamination métallique étaient différents selon la gestion culturale. Les conclusions principales sur l'impact du mode d'occupation sont de différents ordres :

- **SUR LE MILIEU *:*** L'occupation des sols et notamment les techniques culturales, (apports d'amendements et de fertilisants), conditionnent des paramètres physico-chimiques et biologiques (activité des la méso et macro faune) du milieu qui peuvent faire évoluer le fonctionnement *et in fine* la nature des sols. **Ainsi 100 ans d'occupation continue a conduit à la formation de deux sols à phénoformes contrastées qui se traduisent par des caractéristiques micro- et macro-morphologiques distinctes, reflets d'un fonctionnement spécifique à un mode d'occupation**. Cette différenciation se retrouve jusqu'en profondeur dans l'horizon C et s'exprime notamment à travers la formation d'agrégats organo-minéraux de taille différentes qui peuvent être directement attribués à l'activité micro et macro biologique des sols. L'organisation de la phase solide, l'agrégation des constituants et leur stabilité, et la porosité résultante déterminent les propriétés physiques du milieu (drainage, écoulements préférentiels), influencent le propriétés chimiques (pH, nature des matières organiques…), et également l'activité biologique de ces sols. L'ensemble de ces paramètres induit des changements plus ou moins subtils dans la nature et la stabilité des associations métaux-constituants, et donc sur le devenir des métaux dans les sols.

- **SUR LA LOCALISATION DES ETM *:*** L'étude de la distribution et de l'incorporation ***in situ*** a permis aux différentes échelles d'étude de souligner l'impact de l'occupation sur la distribution des ETM.

à l'échelle ***du périmètre agricole*** nous avons montré l'importance de la texture, pH, eH, et teneur en carbone organique dans le devenir des ETM dans les sols en opposant d'abord les système sous forêt des systèmes cultivés puis les sols d'agrosystèmes bien drainés à ceux présentant des excès d'eau temporaires.

à l'échelle ***du solum et des agrégats****,* nous avons montré des profils de distribution d'ETM spécifiques à un fonctionnement (retention principalement dans l'horizon de labour et homogénéisation par le travail du sol sous culture, distribution plus continue dans le solum avec la profondeur par bioturbation sous priarie permanente. Au sein des horizons des sols,

grâce aux fractionnements granulométriques à l'eau, en préservant des organisations ou associations organo-minérales caractéristiques pour chaque type d'occupation des sols. Nous avons pu montrer des compartiments ″fonctionnels″ (essentiellement des micro- et macroagrégats), majoritairement accumulateurs de métaux. Cette approche suggère que dans les sols, les ETM sont r**etenus principalement par le(s) complexe(s) argilo-humique(s) présents dans différentes classes granulométriques et d'agrégats d'origine différente :**

- La fraction <2µm, dispersable par un fractionnement à l'eau
- Des agrégats de taille **2-20µm** résultant des exsudats racinaires et de l'activité microbiologique des sols, stables à l'eau. Ces agrégats sont présents dans les deux sols étudiés et apparissent donc indépendants du mode d'occupation.
- Des agrégats de **50-100µm** dans le système sous prairie permanente que nous attribuons, compte tenu de leur taille et forme, à l'activité des méso et macro-organismes (principalement vers de terre) du sol plutôt qu'à l'action des racines dans les sols.

Ainsi à l'échelle du solum et des agrégats de sol nous avons montré la relation existante entre l'usage des sols et la localisation des ETM et in fine leur mobilité à l'échelle micrométrique jusqu'à la base du solum.

- **SUR LA MIGRATION DES MÉTAUX ISSUS DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE :** La migration du Zn, Pb et Cd est difficilement complexe dans le sol de prairie permanente, principalement par les effets de bioturbation, vecteur majeur de la distribution des métaux, qui affecte l'ensemble du solum jusqu'en profondeur à la différence du sol sous culture dont seul les 30 premiers centimètre sont affectés par l'homogénéisation mécanique du labour. Cependant l'étude de la distribution des ETM dans le système de culture permet de différencier la mobilité des trois métaux étudiés. Le zinc, fortement pH dépendant, migre sous forme libre dans la solution du sol. Dans des conditions de pH proches de la neutralité, il est retenu en surface, cependant une partie migre en profondeur où il est préférentiellement retenu par les oxy-hydroxydes de fer. Le plomb est peu mobile et semble retenu en particulier par des composés organiques dans les horizons de surface, mais dans des conditions réductrices cet élément est mobilisable. **Le cadmium** semble dans l'ensemble moins mobile que le zinc et fortement piégé par les matières organiques dans l'horizon de surface mais aussi dans les horizons sous-jacents **présentant ainsi une distribution et une mobilité proches de celle du Pb**. Il faut cependant nuancer les différences de distributions

observées entre le Zn et le Cd, entre autre au niveau de l'horizon de labour des sols de culture où les apports en fertilisants minéraux riches en Cd peut biaiser les apports en cet élément.

APPORTS MÉTHODOLOGIQUES

Si les teneurs totales en métaux permettent un premier état des lieux à un temps t, ce sont davantage la spéciation des métaux considérés, les conditions physico-chimiques et biologiques du milieu qui permettent une estimation du devenir des polluants et une approche du risque. Ce travail de thèse par la combinaison d'outils analytiques sur un milieu préalablement défini a permis d'une part la mise en place de techniques et de modes d'interprétation des résultats, d'autre part de confirmer l'utilisation de certaines méthodologies.

- **UTILISATION DES RAPPORTS ENTRE ÉLÉMÉNTS : ETM MOBILE/ETM PEU MOBIL ; ETM/MAJEUR DU SOL, ETM/TRACE LITHOGÈNE POUR L'ESTIMATION DE LA DYNAMIQUE D'INCORPORATION**

à l'échelle ***du périmètre agricole*** l'utilisation du rapport d'un élément considéré comme mobile (Zn, Cd) par rapport à un élément peu mobile (Pb) aboutit à l'estimation d'une mobilité relative d'un élément par rapport à l'autre. Appliqué à l'échelle du périmètre agricole, ce paramètre s'est révélé comme un indicateur particulièrement pertinent permettant d'associer ainsi à chaque zone définie par une occupation, une mobilité des ETM. Ainsi, des variations de ce rapport illustre le départ de Zn et Cd en zone acide particulièrement net en forêt ou une diminution des teneurs en Pb indiquant des conditions hydromorphes avec des pH proches de la neutralité. **L'évaluation des rapports entre un élément mobile et le plomb a donc permis d'apprécier le fonctionnement biogéochimique des sols.**

à l'échelle ***du solum*** la mobilité des ETM exogène à été mise en avant par les rapports ETM/Majeur du sol (Fe) et ETM /Lithogène des sols (La). Dans ce travail, nous avons testé des relations entre les teneurs en métaux polluants et des éléments caractéristiques des sols, afin d'évaluer l'incorporation des métaux jusqu'à 1 m de profondeur. Dans le cas de l'approche typologique, le fer a été considéré comme un élément majeur dont la distribution dans les sols est caractéristique de la pédogenèse et dans le cas de sols issus de la même famille le rapport $[M]^+$/Fe est alors un indicateur de la migration des éléments exogènes. Une approche similaire à été menée avec un élément lithogène, le lanthane. Les représentations graphiques des relations entre $[M]^+$/Fe ou $[M]^+$/La établis dans les différents horizons

montrent très clairement l'enrichissement en métaux exogènes des différents horizons du solum. Ces diagrammes permettent de quantifier les proportions endogènes et exogènes, par rapport à un bruit de fond local estimé à partir des bases de données. Dans de la prairie permanente, la pollution exogène se répartie en diminuant progressivement jusqu'à 1 m de profondeur Pour le Pb et le Cd. Le Zn par son double d'incorporation (bioturbation et solution du sol) présente une courbe spécifique. Dans le sol de culture, les métaux exogènes sont principalement retenus dans l'horizon de labour bien qu'une migration mineure des métaux peut être soupçonnée jusqu'à 65 cm. Au sein du sol de culture la distribution des ETM anthropiques varie en fonction du métal considéré et de son affinité pour la matière organique, en particulier dans le cas du Pb et du Cd. La quantification des stocks de métaux exogènes dans les deux sols étudiés représente environ 50% pour Pb et Zn et près de 65% pour Cd, calculés sur un mètre de profondeur par les deux approches.

Ainsi L'approche typologique par rapport au Fe, bien que fondée sur un élément potentiellement mobile, c'est avérée aussi performante dans l'estimation des parts endogènes et exogène des ETM que l'approche vis-à-vis du lanthane.

- **ÉVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL PAR DES EXTRACTIONS EDTA À 24H :** Le risque potentiel des différents ETM dans les différents horizons de sol a été évaluée par l'extractabilité des ces cations à 24 h et de façon cinétique cinétiques à l'EDTA. Bien que ce type d'extraction soit fortement décrié de par une simulation imparfaite de la mobilité réelle dans les sols, cette approche de l'extractabilité des métaux couplée au fonctionnement du sol et à leur localisation, s'est avérée être un bon outil discriminant du mode d'occupation des sols. Les différences d'extractabilité constatées entre les deux systèmes ont pu être attribuées à la localisation des ETM dans les agrégats. **Les extraction à l'EDTA ont ainsi montré que l'augmentation de la mobilité potentielle des ETM dans le système de prairie coïncidait avec leur localisation dans la fraction 50-100 µm attribuée à la forte activité biologique du système.** De nombreuses études montrent ainsi que la forte activité lombricienne des systèmes sous prairie augmente l'extractabilité des ETM et le risque environnemental.

- **ORIGINE DE LA POLLUTION VIA LES RAPPORTS ISOTOPIQUES DU PLOMB :** L'utilisation des rapports isotopiques du plomb a permis dans un premier temps de vérifier la validité des approches typologiques utilisées dans les deux sols pour estimer l'incorporation et la distribution du Pb exogène. Cette approche, déjà largement utilisée dans le cas de tourbières, sédiments et glaciers, permet une estimation chronologique des dépôts

atmosphériques. Cependant, elle est bien moins appliquée dans les sols, milieux fortement perturbés par l'activité biologique, l'action mécanique du labour et caractérisés par des redistributions de matières liées aux différents processus de la pédogenèse. Dans notre cas, l'approche isotopique en plus d'une validation des résultats, a permis de différencier des contributions probables de différentes sources de Pb exogène (industrie, pratiques culturales et essences). Cette étude a montré que malgré des stocks en plomb exogène similaires dans les deux solums, les origines de la pollution en plomb pouvaient être différentes. En effet, les pratiques culturales sont soupçonnées d'avoir introduit une source supplémentaire de plomb qui a contribué à modifier le signal isotopique de la parcelle cultivée. **Les pratiques culturales influencent directement la distribution et l'origine du Pb exogène**. Dans cette étude l'outil isotopique c'est avéré être un outil performant, permettant de montrer dans le cas du système de prairie une incorporation du Pb exogène jusqu'à la base du solum. **Cependant il a également souligné l'importance d'un historique précis des sites pour une utilisation optimal de cet outil.**

L'analyse de la composition isotopique des extractions à l'EDTA a montré que le Pb extrait par cette technique était essentiellement exogène. **Les extractions totales à l'EDTA sont apparues comme un indicateur performant pour quantifier la proportion de métaux exogènes et évaluer leur localisation et leur mobilité potentielle.**

- **NÉCESSITÉ DE LA CONNAISSANCE DU MILIEU ET REPRÉSENTATIVITÉ DES ÉCHANTILLONS POUR L'UTILLISATION DES TENEURS TOTALES EN ETM DANS LA PRÉVISON DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL :** Cette étude a présenté une analyse détaillée *in situ* des teneurs en ETM dans les sols, les horizons, et à l'échelle des constituants ou micro structures. L'ensemble de ces résultats sur la distribution des teneurs en métaux dans les sols sous différentes occupations, illustre qu'il est périlleux de raisonner uniquement en teneurs totales sur les 30 premiers centimètres de sol pour évaluer la dynamique des ETM et prévoir le risque encouru pour la chaîne alimentaire et l'environnement. En effet, les différentes sources de pollutions atmosphériques engendrent des distributions spatiales de métaux hétérogènes et complexes, dont il convient absolument de tenir compte lors de l'étude du devenir des contaminations métalliques dans les sols. Ainsi l'échantillonnage doit être adapté au type de contamination, à l'échelle d'étude et aux objectifs de la reconnaissance que l'on veut réaliser, afin de pouvoir travailler sur les teneurs totales il faut également s'affranchir des contaminations ponctuelles amenées par l'homme qui perturbent localement la logique de distribution spatiale. De plus, il faut tenir compte du type de sol, du mode d'occupation, de la

morphologie des horizons et enfin de la nature et de la granulométrie des constituants solides du sol. L'ensemble de ces paramètres influence la représentativité des échantillons à différentes échelles d'étude. Cependant une bonne reconnaissance pédo-géochimique permet d'appréhender les différents paramètres de variabilité de distribution et ainsi de "faire parler" davantage les teneurs totales en métaux. **Sur de tels systèmes pédologiques bien caractérisés en terme de constitution et de fonctionnement, la combinaison de « techniques classiques » aboutit à des résultats cohérents et permet la quantification des parts exogènes et endogènes des ETM, ainsi que de la mobilité des polluants à partir des teneurs totales et des rapports entre éléments (Zn/Pb).**

Perspectives

Cette étude répond en partie aux objectifs fixés mais soulève également plusieurs points qu'il serait nécessaire de quantifier afin d'ajuster au mieux les différents modèles prédictifs de la mobilité des ETM. On pourrait ainsi définir quatre axes à approfondir Compte tenu des localisations des ETM dans les micro-structures spécifiques à un type d'usage des sols (relations entre MO, ETM et extractabilité) :

- une étude de la nature et la réactivité des matières organiques dans les deux systèmes apparaît indispensable. En effet, l'importance dans le cas de sols sableux de ce compartiment majoritairement impliqué dans la rétention et la mobilisation des métaux, nécessite une caractérisation approfondie pour éclairer les différences d'extractabilité des métaux notées pour des agrégats de sol de tailles différentes et de mobilité dans les deux modes d'occupation.
- des études des compartiments biologiques et micro biologiques permettraient de définir au mieux leur influence quant à la mobilité des ETM raisonnée en termes de localisation.
- une étude des transferts Sol-Plante : considérés comme faibles en termes d'exportation dans nos systèmes, nous nous sommes affranchis de toute influence de la composante végétale. Or, les plantes, par l'action racinaire peuvent jouer un rôle non négligeable lorsque l'on considère la mobilisation des ETM et la micro-structuration des sols. Dans la perspective d'explication dans la mobilité des polluants et, à plus long terme, de la prévision du risque, ce compartiment doit être pris en compte.
- enfin une étude et une modélisation des flux sur les deux systèmes permettrait de quantifier et de qualifier les entrées et sorties d'ETM des systèmes ainsi que ceux transportés dans la solution des sols. Ces données s'avèrent essentielles lors de la modélisation de la mobilité et transferts des ETM dans les sols et in fine aboutir à la prévision des risques environnementaux et sanitaires.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

A

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C. & Barbaris, R. (2002) Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environ. Pollut.,*. **119**, 177-193.

Adriano, D. C. (2001) Trace elements in the Terrestrial Environment. Springer Verlag, New York, 866p.

AFNOR, (1996) Qualité des sols. Recueil de Normes Françaises. AFNOR,Paris.

Alloway, B. J. (1995) Cadmium. In Heavy metals in soils. Blackie.Academic Professional. Glasgow (UK), 368p.

Alloway, B. J. (1995) Soil processes and the behaviour of metals. In Heavy metals in soils. Black Academic and Professional**,** 368p.

Alloway, B. J. (1997) The mobilisation of trace elements in soils. *Contaminated soils*. INRA. Paris (France)**:** 133-145.

D'amore, J.J., Al-Abed, S.R.,Scheckel, K.G. & Ryan, J.A. (2005) Methods for speciation of Metals in soils: A Review. *J.Environ. Qual*., *on line.*

Andersen, M. K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H.C.B. & Strobel, W. (2002) Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *Eur. J. Soil Sci.,* **53**, 491-502.

Arrété du 8/01/1998, Fixation des prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles. *JO* du 31/01/1998, http://aida.ineris.fr/textes/arretes/text0059.htm.

Arrouays, D., Mench, M., Amans, V. & Gomez, A. (1995) Short-range variability of fallout Pb in a contaminated soil. *Can. J. Soil Sci.,* **76**, 73-81.

Atteia, O., Dubois, J.P. & Webster, R. (1994) Geostatistical analysis of soil contamination in the Swiss Jura. *Environ. Pollut.*, **86**, 315-327.

B

Badawy, S. H., Helal, M.I.D., Chaudri, A.M., Lawlor, K. & McGrath, S.P. (2002) Soil solid-phase controls lead activity in soil solution. *J. Environ. Qual.,* **31**, 162-167.

Baize, D. & Jabiol, B. (1995) Guide pour la description des sols. INRA Editions Paris, 375p.

Baize, D. (1997) Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols *(France)*. INRA Editions, Paris, 408p.

Baize, D. (2002) Examen critique des valeurs limites "sols" de la règlementation française. In Un point sur...Les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. INRA. Editions. Paris**,** 565p.

Bataillard, P. (2002) Évolution de la spéciation du plomb et du cadmium dans les sols. Paris, Thèse de Doctorat École Nationale du Génie Rural, des Eaux et Forêts, 150p.

Bazzaz, F.A., Rolfe, G.L., & Carlson, R.W. (1974) Effect of cadmium on photosynthesis and transpiration of excised leaves of corn and sunflower. *Physiologia Plantarum.*, **32**, 373-377.

Bermond, A. & Ghestem, J.P. (1998) Méthodes chimiques de spéciation des métaux dans les sols. *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **943**, 189-202.

Berthelin, J. & Leyval, C. (2000) Contamination des milieux par les éléments en traces. Les conséquences sur les sols et les eaux superficielles. *C.R. Agric. Fr.*, **86**, 25-37.

Bloemen, M-L.; Markert, B. & Lieth, H. (1995). The distribution of Cd, Cu, Pb, and Zn in topsoils of Osnabrück in relation to land use. *Sci. tot. environ.*, **166**, 137-148.

Blum, W.; Brandstetter, A. & Wenzel, W.W. (1997) Trace element distribution in soils as affected by land use. *in* Biogeochemistry of Trace Metals. Science reviews, 432p.

Bowen, H. J. M. (1979) Environmental chemistry of the elements. New York, Academic Press, 333p.

C-D-E

Caulier, P. (1982) Friches et terrains environnants l'ancienne usine de la CRAM à Mortagne du Nord, Flines les Mortagne, Château de l'Abbaye, Thun St Amand, Maulde (Nord). Ministère de la .Recherche et de l'Industrie rapport BRGM: 11p.

Charlatchka, R. & Cambier, P. (2000) Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollut.,* **118**, 143-167.

Charlet, L. & Schlegel, M. (1999) La capacité d'échange des sols. Structures et charges à l'interface eau/particule. *Comptes Rendus de l'Académie d'Agriculture de France*, **2**, 7-24.

Christensen, B.T. (2001) Physical fractionation of soil and structural and functional complexity in organic matter turnover. *European journal of Soil Science*, **52**, 345-353.

Citeau, L., Lamy, I., van Oort, F. & Elsass, F. (2003) Colloidal facilitated transfer of metals in soils under different land use. *Colloids and Surf.*, **217**, 11-19.

Cornu, S. & Clozel, B.L. (2000) Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Étude et gestion des sols*.,**7**, 179-189.

Cotter-Howells, J.D. & Caporn, S. (1996) Lead phosphate formation in soils. *Environmental pollution,* **93**, 9-16.

Décret CEE n°97-1133 (8/12/1997) Épandage des boues issues de traitement des eaux usées. JO du 10/12/1997. http://aida.ineris.fr/textes/decrets/text0261.htm.

Dahmani-Muller, H. (1996) Localisation et approche de spéciation de métaux lourds (Zn, Pb, Cd) dans des végétaux adaptés aux friches industrielles. INRA, Versailles, DEA-S.T.E.Paris XII val de Marne**,** 46p.

Davranche, M., Bollinger, J.C. & Bril, H. (2003) Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: an example from the Mortagne-du-Nord site (France). *Applied Geochemistry*.,18, 383-394.

DRASS/InVS. (2005) Pertinence d'un dépistage de l'imprégnation de la population en plomb, en cadmium sur le secteur de Mortagne-du-Nord,-Bilan des données disponibles et premiers résultats d'exposition. *Rapport*, 57p.

Desaules, A., Sprengart, J., Wagner, G., Muntau, H. & Theocharopoulos, S. (2000) Description of the test area and reference sampling at Dornach. *Sci. Total Environ.,* **264**, 17-26.

Directive CEE n°86-278 (12/06/1986), Protection de l'environnement, des sols lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture. *JOCE n°L181 du 4/07/1986.* http://aida.ineris.fr/textes/directives/text0490.htm.

Droogers, P. & Bouma, J. (1997) Soil survey input in exploratory modelling of sustainable soil management practices. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 1704-1710.

Duchaufour, P.(2001) Introduction à la science du sol: Sol, végétation, environnement. DUNOD, Paris, 331p.

Eick, M. J., Peak, J.D., Brady, P.V. & Pesek, J.D. (1999) Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: residence time effect. *Soil Sci.,* **164**, 28-39.

Einax, J., Oswald, K. & Danzer, K. (1990) Analytical investigations and chemometrical characterisation of polluted soils. *Fresenius J. Anal.Chem.***, 336**, 394-399.

Espagnol, S. (1997) Étude de la distribution spatiale des teneurs en métaux lourds d'origine atmosphérique dans le périmètre agricole d'une friche industrielle., INRA-Versailles,DAA ENSA Rennes 52p.

F-G-H

Frassen, H. J. W. M. H., van Eijnsbergen, A.C. & Stein, A. (1997) Use of spatial prediction techniques and fuzzy classification for mapping soil pollutants. *Geoderma,* **77**, 243-262.

Gaultier, J.P., Leydecker, J.P., Isambert, M., Nahmani, J. & van Oort, F. (2002). Mise en place de bases de données géoréférencées pour l'étude du devenir et de l'influence des métaux traces dans les sols. In: *Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales* (eds D. Baize & M. Tercé), pp. 299-313. INRA-Editions. Versailles.

Girard, M.C., Walter, C., Rémy, J.C., Berthelin, J. & Morel, J.L. (2005) Sols et environnement, DUNOD, Paris. 816p.

Godin, P. M., Feinberg, M.H. & Ducauze, C.J. (1985) Modelling of Soil Contamination by airborne Lead And Cadmium Around Several Emission Sources. *Environ. pollut.***, 10**, 97-114.

Goulding, K. W. T. & Blake, L. (1998) Land use, liming and the mobilization of potentially toxic metals. *Agri. Ecos. Environ.,* **67**, 135-144.

Hardy, O. (1970) Croissance et déclin d'une implantation industrielle au XX ème siècle: le zinc dans le pays de St Amand. La Compagnie Métallurgique Franco-Belge de Mortagne 1905-1948. *Revue du Nord*, 95p.

Harter, R. D. (1983) Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and Nickel. *Soil Sci. Soc. Am. J.,* **47**,47-51.

Hesterberg, D. (1998) Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemicals in soils. *Agri. Ecos. Environ.,* **67**, 121-133.

Hettiarachchi, G. M. & Pierzynski, G.M. (2002) In situ stabilization of soil lead using phosphorus and manganese oxide: influence of plant growth. *J. Environ. Qual.,* **31**, 564-572.

Hirsch, D. & Banin, A. (1990) Cadmium speciation in soil solution. *J.Environ. Qual*.,**19**, 366-372.

Holm, P.E., Christensen, T.H., Tjell, J.C. & McGrath, S.P. (1995) Heavy metals in the environment: speciation of cadmium and zinc with application to soil solution., *J. Environ. Qual.,***24**, 183-190.

I-J-K-L

Jongmans, A.G., Pulleman, M.M., Balabane, M., van Oort, F. & Marinissen, J.C.Y. (2003) Soil structure and charactéristics of organic matter in two orchards differing in earthworm activity. *Applied Soil Ecology*., **24**, 219-232.

Juste, C., Chassin, P., Gomez, A., Linères, M. & Mocquot ,B. (1995) Les micro-polluants métalliques dans les boues résiduaires des stations d'épuration urbaines. In: Valorisation agricole des stations d'épuration, connaitre pour agir, ADEM, **ISBM2-86817-100-1**.209p.

Kabala, C. & Szerszen, L. (2002) Profile distributions of lead, zinc, and copper in Dystric Cambisols developed from granite and gneiss of the Sudetes Mountains, Poland. *Water, Air, & Soil Pollut.,* **138**, 307-317.

Lamy, I., van Oort, F., Dère, C. & Baize, D. (2006) Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. *European Journal of Soil Science,* on-line.

Legret, M., L. Divet, L. & Juste, C. (1988) Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water. Ress.,* **22**, 953-959.

Leguédois, S., van Oort, F., Jongmans, T. & Chevallier, P. (2004). Morphology, chemistry and distribution of neoformed spherulites in agricultural land affected by metallurgical point-source pollution. *Environ Pollut.*, **130**, 135-148.

Le Mot, Y. (1998) Localisation des éléments métalliques et identification de leurs phases porteuses dans les sols du périmètres agricole d'une friche industrielle. Région Nord-Pas de Calais, DEA STE de l'université Paris XII Val de Marne**,** 45p.

M-O-P

Manceau, A., Boisset, M.C., Sarret, J.L., Hazemann, J.L., Mench, M., Cambier, P. & Prost, R. (1996) Direct determination in contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1540-1552.

Manceau, A., Lanson, B., Schlegel, M.L., Hargé, J.C., Musso, M., Eyberhard-Bérard, L., Hazemann, J.L., Chateigner, D. & Lamble, G.M. 2000. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy. *American Journal of Science*, 300, 289-343.

McBride, M., Sauvé, S. & Hendershot, W.H. (1997) Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. *Eur. J. Soil Sci.,* **48**, 337-346.

McKenzie, R. M. (1978) The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover. *Aust. J. Soil Res.,* **16**, 209-214.

McKenzie, R. M. (1980) The adsorption of Lead and other heavy metals on oxides of Manganese and Iron. *Aust. J. Soil Res.* **18**, 61-73.

Mench, M.J. (1998) Cadmium availability to plants in relation to major long-term changes in agronomy systems. *Agri. Ecosys and Environ.*, **67**, 175-187.

Meshalkina, J. L., Stein, A. & Dmitriev, Y.A. (1995) Spatial variability of penetration data on Russian plots in different land use. *Soil Tech.,* **8**, 43-59.

Meshalkina, J. L., A. Stein, A. & Makarov, O.A. (1996) Spatial variability of soil contamination around a sulphurous acid producing factory in Russia. *Water, Air, & Soil Pollut.*, **92**, 289-313.

Meuli, R., R. Schulin, R. & Webster, R. (1998) Experience with the replication of regional survey of soil pollution. *Environ. Pollut.*, **101**, 311-320.

Miquel, G. (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, 366p.

Nahmani, J., Lavelle, P., Lapied, E. & van Oort, F. (2003) Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia*, **47**, 663-669.

Pacyna, J.M. (1984) Estimation of atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. Atmos. Environ., **18**, 41-50.

Pais, I. & Benton Jones, J.(2000) The handbook of Trace Elements. Boca Raton, FL, St. Lucie Press 223p.

Paz-Gonzalez, A., Taboada Castro, M.T. & Vieira, S.R. (2001) Geostatistical analysis of heavy metals in a one-hectare plot under natural vegetation in a serpentine area. *Can. J. Soil Sci.,* **81**, 469-479.

van Oort, F. & Thiry, M. (1996). "Etat de la pollution, toxicité et devenir des métaux polluants d'une friche industrielle. Projet intégrés de la friche de Thun St Amand-Mortagne du Nord C*ontrat Min.Env.doc.int LHM/RD/96/31 Ecole des Mines Fontainebleau:* 37p.

van Oort, F., Balabane, M., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourenanne, H.
(5-7 Février 2001). Dissemination and spatial variability of metal polluants generated by past metallurgical activity of a zinc smelter complex in surrounding agricultural land(Mortagne-du -Nord, northern France). *Colloque Industrie Minérale et environnement*, Paris.

van Oort, F., Balabane, M., Dahmani-Muller, H., Jongmans, A.G. & Nahmani, J. (2002) Approche intégrée du fonctionnement d'un système sol-plante fortement pollué en métaux: la pelouse métallicole de Mortagne du Nord. In : Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales. INRA-Editions, pp 281-297.

van Oort, F., Gaultier, J.P., Hardy, R. & Bourennane, H. (2002) Distributions spatiales de métaux et stratégies d'échantillonnage dans les sols du périmètre agricole d'une friche industrielle. In : Les Eléments métalliques dans les sols-Approches fonctionnelles et spatiales. INRA-Editions, pp 281-297.

van Oort, F., Jongmans, A.G., Citeau, L., Lamy, I. & Chevallier, P. (2006) Microscale Zn and Pb distribution patterns in subsurface soil horizons: an indication for metal transport dynamics. *European Journal of Soil Science*, on-line.

R-S

Rapport d'activité 2001-2005 de l'unité science du Sol , INRA, Versailles, 155p.

Rasmussen, L. (1998) Effects of afforestation and deforestation on the deposition, cycling and leaching of elements. *Agriculture Ecosystems & Environment.*, **67**, 153-159.

Reiniger,P. (1998) Introduction. *Agri. Ecos. Environ.,* **67**, 99-101.

Robert, M. (1996) Le sol: interface pour l'environnement, Ressource pour le développement. Masson, Paris, 244p.

Römkens, P. F. A. M. & Salomons, W. (1998) 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. M. (1994) Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Toxic metals in soil-plant systems. S. M. R. editor, 63-152.

Santillan-Medrano, J. & Jurinak, J.J. (1975) The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.,* **39**, 851-856.

Sauvé, S. & McBride, M. (1998) Lead phosphate solubility in water and soil suspensions. *Environ. Sci. Tech.,* **32**, 388-393.

Sauvé, S., McBride, M. & Hendershot, W.H. (1997) Speciation of lead in contaminated soils. *Environ. Pollut.,* **98**, 149-155.

Semlali, R., van Oort, F., Denaix, L. & Loubet, M. (2001) Estimating distributions of endogenous and exogenous Pb in soils by using Pb isotopic ratios. *Environ. Sci. Tech.,* **35**, 4180-4188.

Shotyk, W., Blaser, P., Grünig, A. & Cheburkin, A.K. (2000) A new approach for quantifying cumulative, anthropogenic, atmospheric lead deposition using peal cores from bogs: Pb in eight Swiss peat bog profiles. *Sci. Tot. Environ.,* **249**, 281-295.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. & Fourrier, H. (2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.,* **107**, 377-389.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N. & Fourrier, H. (2002) Contamination des sols vers la profondeur à Noyelles-Godault et Auby. In: Un point sur....les éléments traces métalliques dans les sols approches fonctionnelles et spatiales. INRA. Editions. Paris 565p.

T-U-V

Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**, 844-851.

Thiry, M. & van Oort, F. (1999) De l'échantillonnage à la spéciation :pertinence des analyses minéralogiques par diffraction des rayons X dans les sites et sols pollués par des métaux. In: Spéciation des métaux dans le sol. C. C. environnement. Paris, ECRIN**:** 96-107.

Thomas, F., Rakotonarivo, E. & Bottero, J.Y. (1993) La charge de surface des solides divisés: origine, mesure et modélisation. *Bull. Sci. Géol.,* **46**, 217-227.

Venditti, D., Durécu, S. & Berthelin, J. (2000) A multidisciplinary approach to assess history, environmental risks, and remediation feasibility of soils contaminated by metallurgical activities. Part A: chemical and physical properties of metals and leaching ability. *Archives of Environ. Contam. & Toxi.,* **38**, 411-420.

Wen, B., Hu, X.Y., Liu, Y., Wang, W.S., Feng, M.H. & Shan, X.Q. (2004) The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biology and Fertility of Soils*, **40**, 181-187.

Annexes

Annexe A : Caractéristiques des prélèvements de surface (0-30) sur le périmètre de Mortagne du Nord ayant servi à l'élaboration des cartes de distribution des éléments

SITE	LONGITUDE	LATITUDE	DISTANCE	ANGLE	ZN_TOT	PB_TOT	CU_TOT	CD_TOT	C	N	C/N	PH	RH	OCCUPATION
		m			mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg				
A12-1	676412,537	1311185,180	2743,71925	273,87	98,170	38,200	10,300	0,570	15,40	1,10	14,20	7,1	-	blé
A20-1	676349,976	1309410,030	3219,95947	240,41	137,900	46,700	16,800	1,000	19,20	1,60	12,00	7,1	-	blé
B10-1	676578,979	1311612,670	2643,0122	283,404	105,700	32,400	11,500	0,570	10,70	0,80	13,70	6,0	-	blé
B14-1	676617,493	1310687,620	2551,70002	262,968	132,600	45,600	13,160	0,960	12,50	1,00	12,10	7,2	-	mais
B18-1	676625,000	1309780,030	2804,27385	244,212	105,100	52,600	11,000	1,190	19,60	1,50	13,20	5,1	-	pature
B22-1	676650,208	1308927,730	3247,03911	230,342	178,800	78,900	16,100	1,110	14,80	1,10	13,80	7,2	-	mais
C16-1	676794,983	1310285,160	2461,1179	253,115	142,300	47,000	12,700	0,920	13,40	0,90	15,00	5,8	-	peuplier
C20-1	676842,529	1309417,600	2797,92998	235,559	164,100	51,900	16,300	1,070	16,90	1,20	14,70	6,9	-	blé
C21-1	676870,178	1309202,760	2903,04323	231,75	138,100	48,300	13,600	0,710	-	-	-	-	-	-
C22-1	676850,037	1308945,190	3084,16503	228,222	118,800	39,700	11,800	0,740	-	-	-	-	-	-
C24-1	676847,534	1308505,130	3394,95596	222,703	91,200	36,100	11,300	0,920	8,50	0,70	12,60	5,9	-	blé
C8-1	676864,746	1312028,440	2506,00772	294,229	104,200	43,200	12,240	0,760	14,50	1,10	13,60	6,1	-	ble
E10-1	677317,139	1311607,910	1931,0448	288,349	149,000	55,900	15,000	0,710	11,60	0,90	12,90	5,5	-	betterave
E14-1	677272,522	1310729,980	1896,79584	261,816	129,200	41,200	11,800	0,850	10,60	0,80	13,40	6,3	-	mais
E18-1	677304,993	1309742,550	2232,76316	235,724	266,640	94,800	30,200	1,350	15,10	1,00	14,50	6,0	-	culture
E19-1	677202,515	1309550,170	2427,90133	233,334	168,000	60,300	19,000	0,950	-	-	-	-	-	-
E20-1	677262,512	1309370,240	2493,73788	229,191	146,760	51,320	16,300	0,840	-	-	-	-	-	-
E22-1	677195,007	1308945,190	2836,23725	223,574	276,700	76,600	21,500	1,460	17,20	1,30	13,30	6,7	-	betterave
F16-1	677567,505	1310232,420	1758,82617	244,125	164,100	54,000	14,600	1,270	13,50	1,00	14,10	6,0	-	blé
F20-1	677545,044	1309297,610	2339,6614	223,313	177,100	58,100	17,800	1,440	19,80	1,30	15,80	6,7	-	culture
F24-1	677549,988	1308510,130	2959,64373	212,725	138,600	50,900	15,600	0,790	16,20	1,20	13,40	6,7	-	blé
F8-1	677383,850	1312120,850	2091,79123	302,4	110,100	39,600	11,300	0,880	25,80	2,00	12,70	6,0	-	pature
G17-1	677710,022	1310050,170	1725,0257	236,591	195,700	50,000	18,100	1,280	-	-	-	-	-	-
G18-2	677722,595	1309745,000	1900,66042	228,677	129,700	40,700	10,800	0,890	-	-	-	-	-	-
H10-1	677972,473	1311542,600	1296,5279	294,74	143,300	50,000	11,500	0,890	15,00	1,10	14,00	5,7	-	pature
H14-1	677854,919	1310687,620	1332,22223	256,439	188,900	77,300	12,800	1,430	14,30	1,10	13,50	6,6	-	betterave
H18-1	677975,098	1309772,580	1699,10405	223,748	133,900	55,800	14,200	0,760	12,10	0,90	13,50	5,6	-	culture
H22-1	677899,902	1308837,520	2497,81199	210,032	128,400	56,600	14,200	0,670	19,30	1,50	12,80	5,4	-	pature
H6-1	677892,456	1312482,670	1944,15206	319,697	63,000	16,000	3,900	14,240	9,00	0,50	20,20	7,6	-	peuplier
J16-1	678309,998	1310229,980	1139,53243	227,489	273,700	71,900	11,700	2,280	14,90	1,00	14,60	6,6	-	betterave
J20-1	678484,985	1309250,000	1872,09641	200,807	136,200	45,900	13,100	1,640	16,40	1,10	15,10	6,4	-	prairie
J24-1	678377,502	1308400,020	2712,31436	196,548	134,900	47,200	13,700	0,790	26,10	2,20	11,70	6,3	-	pature
J8-1	678330,017	1312040,040	1324,40754	321,747	299,000	90,300	31,800	6,310	41,50	3,60	11,30	7,4	-	prairie
J9-1	678319,824	1311847,660	1186,47363	315,597	756,100	217,300	44,000	14,630	98,40	8,50	11,60	7,6	-	prairie
K11-1	678642,395	1311400,020	646,28077	308,24	704,800	215,600	51,200	13,570	-	-	-	-	-	-
K14-1	678635,010	1310632,570	632,62904	234,493	779,200	162,900	23,700	4,260	15,70	1,00	14,90	7,2	-	culture
K18-1	678609,924	1309854,980	1265,99877	205,252	226,700	61,700	16,200	1,600	16,90	1,10	15,90	6,3	-	culture
K22-1	678625,000	1308922,610	2142,70255	194,183	106,900	36,000	11,900	1,220	13,20	1,00	13,80	5,3	-	mais
K6-1	678585,022	1312445,070	1551,58868	338,646	401,280	111,200	31,400	2,090	46,40	3,90	11,80	7,6	-	peuplier

L11-1	678879,944	1311417,600	497,31278	327,11	3606,700	470,100	81,200	27,320	-	-	-	-	-	-
L13-1	678767,578	1310867,550	404,70926	250,897	1338,860	271,520	36,010	7,750	-	-	-	-	-	-
M16-1	679027,405	1310245,000	764,88858	189,223	545,400	94,200	13,800	3,950	16,00	1,20	13,60	7,0	-	prairie
M20-1	679015,015	1309272,460	1732,80564	184,468	163,800	45,200	13,800	1,060	15,80	1,20	12,70	6,4	-	mais
M24-1	679075,012	1308432,370	2568,72478	181,673	121,000	44,100	10,900	0,790	14,20	1,10	13,30	6,5	-	pature
N10-1	679325,000	1311450,000	482,8302	21,251	699,700	493,300	50,800	12,296	-	-	-	4,5	-	bois
N14-1	679224,976	1310587,400	419,35684	169,701	1929,100	318,300	27,800	24,690	19,10	1,20	15,60	6,9	-	prairie
N18-1	679212,402	1309692,630	1308,85841	177,267	182,600	53,500	12,500	1,710	14,70	1,00	14,50	5,7	-	culture
N2-1	679287,537	1313390,140	2394,09391	3,293	149,600	42,400	11,900	0,880	15,70	1,20	13,30	7,1	-	culture
N22-1	679309,998	1308890,020	2116,03756	175,664	130,900	32,800	13,500	2,030	17,70	1,20	14,30	5,7	-	prairie
N6-1	679164,978	1312555,050	1555,12213	0,552	361,400	97,800	20,000	2,560	33,80	2,30	14,90	7,2	-	prairie
N9-1	679365,112	1311780,400	809,50437	15,411	699,700	493,300	50,800	11,210	27,30	2,00	13,70	4,5	-	-
O21-1	679419,983	1309000,000	2018,14044	172,312	116,150	40,800	12,000	0,940	12,90		13,90	6,1	-	culture
O9-1	679550,110	1311920,170	1003,39466	23,5	723,500	152,500	34,800	4,640	-	-	-	-	-	-
O9-2	679575,195	1311737,550	851,33471	29,963	1490,700	279,000	41,500	9,700	-	-	-	-	-	-
P14-1	679720,032	1310612,550	689,2416	124,204	1652,600	216,600	46,400	10,200	-	-	-	-	-	-
P16-1	679710,022	1310300,050	896,41209	141,337	54,800	22,600	4,500	0,280	2,20	0,10	18,70	8,1	-	friche
P20-1	679700,012	1309309,940	1777,30583	161,973	146,300	48,200	14,400	1,140	16,20	1,10	15,10	6,4	-	pature
P24-1	679704,956	1308392,460	2665,94092	167,985	108,300	41,500	19,400	0,910	21,90	1,10	19,80	6,1	-	blé
P4-1	679627,502	1312979,980	2036,7447	13,559	262,600	73,800	14,800	2,530	31,30	2,60	12,10	6,0	-	prairie
P8-1	679710,022	1312085,080	1221,07463	27,299	530,200	139,400	20,900	5,360	25,40	1,40	17,80	5,1	-	prairie
Q11-2	679909,973	1311319,950	824,57684	67,169	2042,740	452,700	52,800	13,090	-	-	-	-	-	-
Q13-3	679940,002	1310880,010	799,06243	98,636	474,290	85,530	18,620	3,150	-	-	-	-	-	-
R10-1	680150,024	1311550,050	1141,31635	61,188	150,200	35,500	13,300	1,660	15,80	0,90	19,30	8,1	-	mais
R11-1	680132,568	1311347,410	1042,17733	70,528	551,900	120,200	19,400	4,140	-	-	-	-	-	-
R13-1	680177,490	1310920,040	1030,59658	94,45	306,200	68,400	11,700	2,380	-	-	-	-	-	-
R14-1	680164,978	1310664,920	1068,85871	108,27	534,900	154,500	19,900	4,050	35,20	3,20	11,10	5,2	-	prairie
R18-1	680224,854	1309727,420	1665,76438	139,815	166,500	45,200	14,500	0,720	16,60	1,20	14,40	5,8	-	mais
R2-1	680237,488	1313510,130	2735,57723	23,424	167,500	48,500	12,200	1,150	22,60	1,90	11,80	6,4	-	prairie
R22-1	680132,568	1308804,930	2404,94744	155,886	295,400	95,100	66,400	1,780	34,10	2,70	12,80	7,7	-	prairie
R6-1	680227,478	1312412,600	1776,62534	37,335	261,300	62,900	15,400	1,870	13,80	0,80	18,00	6,3	-	blé
R8-2	680174,988	1311969,970	1411,18468	46,58	511,600	154,100	20,400	4,140	-	-	-	-	-	-
S11-1	680362,488	1311295,040	1247,86848	76,324	307,830	73,370	13,210	2,090	-	-	-	-	-	-
S16-1	680452,576	1310199,950	1528,65439	121,558	313,700	76,600	23,600	1,610	35,10	3,80	9,20	7,2	-	prairie
S20-1	680404,968	1309349,980	2073,04382	142,744	108,700	43,700	11,300	1,100	13,70	0,90	14,60	5,5	-	mais
S24-1	680369,934	1308462,400	2815,60877	154,324	117,600	43,100	12,400	3,340	30,20	2,50	11,90	7,2	-	prairie
S4-1	680475,037	1312987,550	2388,73985	33,69	144,000	58,600	10,600	1,070	20,30	1,50	13,90	5,5	-	prairie
S8-1	680347,473	1312017,460	1571,35815	49,646	270,100	81,700	15,200	2,530	14,20	0,90	15,90	6,2	-	blé
S9-1	680397,522	1311827,640	1497,09689	56,439	432,500	169,400	30,300	2,420	-	-	-	-	-	-
T22-1	680565,002	1308797,360	2617,98656	147,283	69,900	39,500	8,800	0,520	20,30	1,40	14,40	4,7		prairie
T6-1	680600,098	1312450,200	2050,82038	44,998	116,480	56,280	11,060	1,020	-	-	-	-	-	-
U10-1	680880,005	1311599,980	1831,09074	70,873	330,500	92,200	29,600	2,190	35,40	2,50	13,80	6,9	-	prairie
U13-1	680812,500	1310935,180	1663,76317	92,233	129,800	49,800	13,100	0,930	-	-	-	-	-	-
U14-1	680820,007	1310712,400	1694,59055	99,771	164,100	51,400	12,700	1,440	12,50	0,90	13,40	5,3	-	culture
U18-1	680789,978	1309722,410	2078,88529	127,92	90,000	33,100	8,900	0,630	17,10	1,30	13,50	5,5	-	prairie
U2-1	680809,998	1313430,180	2943,02025	34,336	106,500	39,900	9,500	0,900	13,10	0,60	21,90	6,5	-	culture
U5-1	680820,068	1312722,410	2399,1297	44,116	133,200	44,800	10,900	1,070	-	-	-	-	-	-
U6-1	680830,017	1312560,060	2292,65007	47,12	197,500	123,600	10,600	1,310	19,70	1,40	14,50	5,3	-	foret

V10-1	681107,544	1311570,070	2038,86202	73,764	219,000	77,500	20,110	1,740	-	-	-	-	-	-
V14-1	681065,002	1310657,470	1945,39442	100,141	153,600	39,400	12,600	1,060	-	-	-	-	-	-
V16-1	681167,664	1310239,990	2156,05733	110,64	223,800	71,100	18,300	1,700	28,70	2,50	11,60	6,2	-	prairie
V20-1	681002,502	1309352,420	2479,16992	131,649	63,800	39,500	6,820	0,600	22,20	1,50	15,30	6,4	-	prairie
V24-1	681034,973	1308484,990	3142,99197	143,149	61,600	30,900	9,800	0,590	21,90	1,60	13,30	5,4	-	prairie
V4-1	681000,001	1312920,040	2666,28155	43,936	130,800	50,600	10,500	0,920	10,50	0,80	13,80	6,6	-	culture
V7-1	681082,581	1312217,410	2284,06577	57,792	175,200	59,400	11,800	1,360	-	-	-	-	-	-
V8-1	681077,576	1312010,010	2176,15933	62,346	105,040	83,000	13,800	0,680	23,10	1,00	22,20	4,7	-	foret
W10-1	681332,581	1311515,020	2242,52211	76,723	223,840	57,860	15,520	1,460	-	-	-	-	-	-
W11-1	681250,000	1311310,060	2122,7664	81,601	244,200	73,500	28,100	5,510	-	-	-	-	-	-
W15-1	681355,103	1310462,400	2269,69007	103,701	172,600	49,900	14,400	1,200	-	-	-	-	-	-
W5-1	681235,107	1312722,530	2704,58514	50,44	161,300	60,000	12,800	1,290	-	-	-	-	-	-
W5-3	681295,105	1312637,570	2698,72395	52,642	64,700	126,200	7,000	0,700	-	-	-	-	-	-
W7-1	681355,103	1312229,980	2524,94159	60,848	121,700	213,300	8,400	0,850	-	-	-	-	-	-
X10-1	681494,995	1311537,600	2405,82944	77,088	136,600	49,800	12,040	1,160	22,00	1,80	12,00	4,2	-	prairie
X12-1	681532,532	1311147,580	2387,09836	86,455	187,600	56,100	18,000	1,290	-	-	-	-	-	-
X14-1	681450,012	1310640,020	2328,0122	98,895	580,700	125,000	285,200	0,550	38,40	2,10	18,10	7,7	-	friche
X18-1	681517,578	1309709,960	2696,22491	118,585	105,700	43,900	12,590	0,740	11,70	0,80	14,10	6,3	-	blé
X2-1	681576,355	1313360,230	3384,94967	45,791	114,800	45,800	10,900	1,230	12,20	0,80	15,80	6,2	-	mais
X22-1	681510,010	1308872,560	3177,36497	132,033	34,400	38,900	8,000	0,620	18,00	1,00	18,30	4,3	-	mais
X5-1	681557,617	1312709,960	2953,06329	54,617	164,420	103,170	10,840	1,110	-	-	-	-	-	-
X6-1	681557,617	1312552,610	2864,82415	57,183	195,700	72,900	9,400	1,490	28,80	2,60	11,20	5,8	-	prairie
X9-1	681580,078	1311812,380	2562,2725	71,515	292,300	163,200	27,300	2,340	52,50	3,90	13,30	5,1	-	-
YLM1	679984,558	1311076,050	838,01591	84,793	423,170	124,490	16,600	3,890	-	-	-	5,9	-	culture
YLM10	681102,173	1313576,050	3232,18394	37,155	124,070	51,660	12,200	0,900	-	-	-	6,3	-	culture
YLM11	680344,910	1314899,900	4078,85154	17,035	78,080	28,910	7,240	0,540	-	-	-	6,7	-	culture
YLM12	680634,033	1314444,090	3750,21464	23,311	226,750	70,890	12,240	1,770	-	-	-	6,4	-	prairie
YLM13	680727,051	1314585,080	3916,61697	23,744	66,460	37,670	5,490	0,520	-	-	-	5,3	-	prairie
YLM14	680786,377	1314699,830	4045,54962	23,859	48,330	65,870	7,230	0,240	-	-	-	4,2	-	foret
YLM15	680909,912	1314864,620	4246,4783	24,484	50,510	83,420	9,750	0,310	-	-	-	4,1	-	foret
YLM16	681159,973	1315139,890	4602,03006	25,897	49,540	117,820	10,310	0,290	-	-	-	4,0	-	foret
YLM17	680968,140	1314141,970	3630,09759	30,056	90,130	33,700	9,080	0,640	-	-	-	7,8	-	culture
YLM18	681051,086	1314223,760	3742,56016	30,528	103,230	34,340	7,650	0,710	-	-	-	6,5	-	culture
YLM19	681133,789	1314298,710	3849,2735	31,022	48,790	91,820	8,060	0,250	-	-	-	4,4	-	foret
YLM2	681181,763	1313834,110	3487,15362	35,637	102,320	39,490	-	0,820	-	-	-	6,0	-	culture
YLM20	681349,854	1314479,980	4116,99143	32,299	33,980	79,210	7,800	0,170	-	-	-	4,1	-	foret
YLM21	681724,854	1314984,740	4744,26243	32,87	64,320	164,420	12,890	0,630	-	-	-	4,0	-	foret
YLM22	681553,406	1313716,920	3627,39778	41,496	131,010	49,430	10,960	0,740	-	-	-	7,8	-	culture
YLM23	681665,833	1313871,460	3817,68231	41,223	128,890	35,840	8,240	0,490	-	-	-	8,0	-	culture
YLM24	681729,492	1313955,440	3922,8057	41,114	58,670	67,690	9,800	0,290	-	-	-	4,0	-	foret
YLM25	681799,744	1314056,890	4045,45668	40,919	54,430	88,850	10,720	0,310	-	-	-	4,0	-	foret
YLM26	681932,800	1314259,030	4285,46991	40,493	49,340	105,090	11,720	0,310	-	-	-	3,9	-	foret
YLM27	679455,688	1312471,310	1502,73027	11,737	226,240	76,590	-	-	-	-	-	6,6	-	culture
YLM3	681067,444	1314487,430	3979,7939	28,803	149,850	347,270	-	0,850	-	-	-	3,8	-	foret
YLM36	679910,095	1313110,110	2242,83495	19,81	94,900	31,100	9,700	0,880	-	-	-	-	-	-
YLM37	679672,546	1313209,960	2270,89796	13,303	96,000	29,900	8,300	0,760	-	-	-	-	-	-
YLM38	680132,568	1313692,630	2866,30358	20,048	493,300	97,900	24,300	3,280	-	-	-	-	-	-
YLM39	679492,615	1313882,450	2902,74061	6,779	353,200	90,100	18,500	3,200	-	-	-	-	-	-

YLM40	679700,012	1313699,950	2755,40255	11,514	149,100	39,800	11,000	1,090	-	-	-	-	-	-
YLM41	679902,527	1314149,900	3238,54395	13,436	110,500	38,100	11,900	0,870	-	-	-	-	-	-
YLM5	679843,262	1313845,460	2928,69507	13,693	45,770	29,130	-	0,320	-	-	-	5,3	-	culture
YLM6	680278,503	1313715,820	2940,95177	22,564	45,540	35,090	-	0,280	-	-	-	5,6	-	culture
YLM7	679863,159	1312867,550	1999,08448	20,9	179,700	43,650	-	1,320	-	-	-	7,7	-	culture
YLM8	679623,779	1312647,220	1714,00125	16,046	199,290	56,070	14,330	1,600	-	-	-	6,9	-	culture
YLM9	679847,168	1312502,810	1656,64755	24,887	273,160	74,370	-	1,810	-	-	-	7,0	-	culture
Y11-1	681742,676	1311415,040	2625,68601	80,905	139,000	46,400	9,700	1,110	43,80	3,80	11,50	7,5	-	-
Y12-1	681734,985	1311170,040	2590,57157	86,237	262,300	86,800	26,800	3,180	-	-	-	-	-	friche
Y13-1	681732,605	1310915,040	2584,00209	91,884	165,500	36,400	19,000	0,560	3,50	0,30	13,70	6,7	-	-
Y16-1	681752,563	1310117,430	2748,13827	108,733	48,100	17,100	7,900	1,230	16,70	1,10	15,30	4,8	-	prairie
Y20-1	681742,615	1309232,420	3137,83231	124,285	45,300	34,100	7,100	2,100	23,60	1,60	15,10	5,5	-	pature
Y24-1	681809,998	1308359,990	3747,69825	134,784	45,400	27,400	6,100	1,110	13,80	1,00	13,20	5,4	-	prairie
Y4-1	681729,980	1312902,590	3205,64276	53,593	62,700	37,400	9,450	0,570	-	-	-	-	-	culture
1	676575,000	1311075,000	2576,092	271,668	108,100	40,300	11,300	0,710	13,90	-	11,70	7,4	-	culture
1bis	676825,000	1311075,000	2326,20936	271,848	117,000	33,000	-	0,720	-	-	-	-	-	culture
2	677175,000	1311050,000	1975,63281	271,45	130,000	43,000	11,200	1,010	8,80	-	11,90	5,4	-	culture
2bis	677350,000	1311075,000	1801,56182	272,386	193,000	38,000	-	1,160	-	-	-	-	-	culture
3	677525,000	1311100,000	1628,07402	273,521	130,200	42,900	11,200	1,010	12,60	-	11,00	6,6	-	culture
3bis	677825,000	1311125,000	1330,88317	275,389	145,000	31,000	-	1,180	-	-	-	-	-	culture
4	678050,000	1311125,000	1107,07949	276,483	208,100	50,300	13,300	1,370	13,10	-	10,90	6,4	-	culture/prairie
4bis	678300,000	1311125,000	859,14201	278,366	352,000	77,000	-	2,630	-	-	-	-	-	culture
5	678525,000	1311150,000	642,74801	283,496	373,000	139,000	-	3,320	-	-	-	-	-	prairie
5bis	678750,000	1311150,000	427,20019	290,556	1197,000	277,000	38,100	11,300	23,80	-	10,80	5,9	-	friche/prairie
7	679925,000	1311150,000	789,38267	79,046	1285,000	393,000	-	9,630	-	-	-	-	-	friche/prairie
8	680100,000	1311150,000	961,7692	81,027	481,300	92,800	14,200	3,260	14,50	-	11,10	6,3	-	culture
8b	680425,000	1311150,020	1283,79554	83,289	342,000	58,000	-	2,380	-	-	-	-	-	culture
9	680675,000	1311150,000	1532,35929	84,382	294,000	75,000	11,900	2,170	19,90	-	10,20	5,4	-	culture
9b	680900,000	1311150,000	1756,41681	85,101	569,000	99,000	-	3,330	-	-	-	-	-	friche/curage
10	681175,000	1311150,000	2030,54796	85,764	303,500	81,900	31,000	1,720	52,90	-	12,80	7,6	-	prairie
10bis	681400,000	1311175,000	2256,79529	85,553	281,000	66,000	-	2,060	-	-	-	-	-	prairie
11	681600,000	1311175,000	2456,24205	85,914	347,000	92,000	-	2,150	-	-	-	-	-	prairie
11bis	681850,000	1311175,000	2705,66535	86,292	290,000	76,000	20,200	2,000	61,30	-	8,80	7,9	-	prairie
CF1	680412,500	1311075,000	1264,72576	86,6	57,160	24,080	5,700	0,512	10,24	0,90	11,36	7,3	19,0	prairie
CF2	680475,000	1315225,000	4427,89453	17,412	59,265	37,980	4,320	0,747	19,42	1,55	12,57	5,9	18,0	foret
CF3	680375,000	1315000,000	4183,37483	17,027	68,180	22,990	6,950	0,327	9,02	0,82	11,05	6,9	19,2	mais
CF4	680550,000	1315000,000	4237,92402	19,29	41,925	41,770	6,360	0,443	23,88	1,70	14,07	4,8	18,4	foret
CF5	680500,000	1314950,000	4174,32629	18,869	69,780	24,290	6,750	0,585	12,95	1,05	12,36	6,8	16,7	prairie
CF6	680450,000	1314750,000	3968,94192	19,12	77,990	43,020	7,390	0,908	33,66	2,15	15,69	5,6	18,1	foret
Cf7	680425,000	1314825,000	4031,90402	18,435	76,370	28,190	6,650	0,513	11,31	1,03	10,93	6,9	19,1	mais
CF8	680225,000	1314475,000	3637,47852	17,19	60,240	26,770	5,700	0,656	9,87	0,84	11,75	6,4	17,3	Prairie
CF9	680756,672	1314292,094	3663,23325	26,014	68,530	32,470	5,400	1,142	21,27	1,90	11,19	6,9	21,3	prairie
CF10	680885,506	1314449,802	3861,75024	26,706	66,190	37,450	5,480	0,541	11,81	0,97	12,24	5,6	24,4	foret chenes
CF11	680906,746	1314296,218	3735,13181	28,056	77,850	43,370	6,540	1,311	29,39	1,89	15,58	4,8	23,1	chenes
CF12	680753,088	1314138,135	3523,8874	27,06	74,650	35,930	8,870	0,793	14,33	1,40	10,28	6,4	19,7	prairie
CF13	680658,847	1314194,194	3532,63281	25,285	74,440	32,270	7,060	0,833	17,42	1,70	10,25	5,9	25,0	prairie
CF14	680610,989	1313996,919	3334,06844	25,989	74,310	32,860	7,940	1,309	10,60	0,86	12,32	6,5	24,2	blé
CF15	680796,581	1313919,988	3352,24684	29,419	68,820	44,710	5,980	1,064	17,82	1,78	10,01	6,3	24,1	prairie

CF16	681206,083	1313968,844	3611,30337	34,705	79,795	43,370	6,230	0,897	14,35	1,18	12,22	5,4	21,7	foret chenes
CF17	681033,792	1313714,047	3303,74385	34,764	79,580	36,390	8,510	1,364	10,58	0,93	11,35	6,6	23,8	mais
CF18	680943,954	1313634,806	3187,54978	34,25	71,540	35,970	9,220	1,155	13,05	1,01	12,97	6,6	24,7	mais
CF19	681410,053	1314083,204	3822,82441	36,242	32,920	44,965	5,330	0,936	30,29	1,90	15,58	4,1	18,8	foret
CF20	681374,569	1314006,639	3740,13172	36,497	73,465	28,920	5,630	1,276	13,42	1,09	12,33	7,3	23,0	mais
CF21	681310,185	1313886,984	3605,70047	36,806	120,155	44,020	8,450	0,894	7,69	0,67	11,55	7,0	23,5	culture
CF22	680953,551	1313625,680	3185,4343	34,485	85,785	31,950	8,770	0,472	15,39	1,67	9,19	6,5	24,0	mais
CF23	682544,609	1314949,873	5208,15389	40,676	59,220	19,970	7,570	0,921	13,50	1,46	9,26	7,2	25,1	blé
CF24	682715,868	1314806,033	5215,48673	43,134	75,045	29,960	7,860	0,325	11,20	0,97	11,54	6,3	23,5	lé
CF25	682345,034	1314937,522	5070,73188	39,057	35,750	35,469	5,750	1,265	18,04	1,40	12,70	4,6	19,5	foret
CF26	682437,146	1314866,625	5075,04854	40,369	37,970	44,410	6,270	0,371	23,18	1,70	13,71	4,2	19,7	foret
CF27	682404,685	1314825,330	5022,5615	40,392	36,660	45,480	7,850	0,193	26,49	1,80	14,77	4,7	19,8	friche foret
CF28	682342,461	1314874,436	5020,26509	39,488	40,550	53,050	6,840	1,145	24,72	2,00	12,63	4,4	17,6	friche foret
CF29	682375,204	1314437,330	4713,5102	43,176	39,190	59,000	6,380	0,371	48,80	2,83	17,22	3,9	19,1	foret
CF30	681956,159	1314165,724	4230,40622	41,554	29,300	41,500	4,150	0,236	31,40	1,55	20,31	4,3	18,0	foret
CF31	681833,297	1313928,347	3971,81305	42,5	45,850	50,490	5,200	0,201	74,90	3,88	19,32	3,9	20,4	friche foret
CF32	681606,101	1313631,897	3599,90471	43,021	74,550	35,475	10,190	0,753	16,30	1,44	11,34	7,3	23,9	culture
CF33	681540,427	1313441,759	3417,06427	44,391	78,520	30,970	9,870	0,656	11,41	1,02	11,20	7,1	24,1	blé

Annexe B : Teneurs totales en Éléments

1. SITE DE LA GLORIEUSE (PRAIRIE PERMANENTE)

1.1. Dosage en éléments totaux de 5 en 5 cm

ech	Zn	Pb	Cu	Cd	Sc	Sr	La	Fe	C	N	C/N
	mg/kg				µg/kg			g/kg			
0-5	86,113	42,687	7,990	1,668	2,602	40,522	11,629	8,730	35,037	3,180	11,018
5-10	84,094	46,187	8,810	1,730	3,146	46,045	12,989	8,740	27,040	2,490	10,859
10-15	83,959	56,319	10,840	1,690	3,230	45,828	15,175	11,310	19,883	1,870	10,633
15-20	79,667	49,698	9,320	1,151	3,210	47,804	16,176	9,520	16,334	1,580	10,338
20-25	72,408	36,305	8,440	1,059	3,043	44,568	12,547	10,800	5,324	0,500	10,648
25-30	63,900	25,748	7,530	0,767	3,463	47,423	14,858	10,740	7,551	0,700	10,787
30-35	52,890	16,089	5,980	0,603	2,899	41,846	15,121	10,560	4,717	0,500	9,433
35-40	53,481	19,586	6,640	0,645	2,876	43,851	14,930	10,130	5,287	0,515	10,266
40-45	50,162	15,303	6,030	0,617	2,870	45,503	15,563	10,200	4,234	0,426	9,938
45-50	54,824	11,379	5,420	0,639	2,628	42,121	13,592	10,780	3,495	0,364	9,600
50-55	48,175	6,356	5,400	0,524	-	-	-	9,600	2,236	0,245	9,128
55-60	60,622	5,715	3,940	0,335	2,637	37,808	10,559	13,700	1,683	0,202	8,331
60-65	67,746	6,405	3,570	0,268	3,061	35,307	10,310	17,650	1,740	0,231	7,533
65-70	72,060	4,890	2,480	0,171	4,139	35,595	9,133	23,990	1,420	0,200	7,101
70-75	62,328	4,631	2,550	0,148	4,474	33,620	7,809	24,690	1,322	0,182	7,262
75-80	40,347	4,213	2,650	0,135	3,972	30,222	8,381	25,870	1,258	0,184	6,834
80-85	23,939	3,973	1,880	0,067	4,509	31,323	7,847	28,390	0,728	0,117	6,225
8-90	21,468	3,966	1,910	0,050	4,894	31,555	8,509	28,420	0,852	0,149	5,720
90-95	28,469	3,713	2,220	0,048	6,140	33,771	7,067	32,500	0,831	0,125	6,627
95-100	29,696	3,514	2,530	0,040	6,832	33,808	8,200	36,390	0,958	0,130	7,371

1.2. Dosage en éléments totaux par Horizons

ech	Zn	Pb	Cu	Cd	Sc	Sr	La	Fe	C	N	C/N
	mg/kg				µg/kg			g/kg			
A11	73,959	45,705	7,500	1,560	2,995	41,998	11,121	10,25	22,300	2,135	10,445
A12	79,866	54,912	8,550	1,060	2,883	39,967	12,575	11,6	14,300	1,334	10,720
A/(B)	58,815	17,667	7,030	0,761	3,018	45,408	12,604	11,2	4,450	0,465	9,570
AC(g)	55,711	8,194	4,370	0,274	2,526	37,222	11,073	11,27	1,410	0,225	6,267
Cg2	43,661	4,396	2,530	0,224	4,549	31,163	8,701	31,4	2,240	0,267	8,390

2. SITE CFF2 (SOL DE CULTURE)

2.1. Dosage en éléments totaux de 5 en 5 cm

ech	Zn	Pb	Cu	Cd	Sc	Sr	La	Fe	C	N	C/N
	mg/kg				µg/kg			g/kg			
0-10	106,850	57,870	10,339	1,516	6,462	100,990	31,637	15,077	25,040	1,925	13,008
10-20	108,800	58,900	10,490	1,570	5,424	85,406	26,772	12,570	23,350	1,85	12,622
20-30	101,900	61,400	10,827	1,515	5,283	84,302	25,072	12,330	19,883	1,85	10,748
30-35	94,470	22,600	7,196	0,723	4,819	84,472	30,285	12,980	5,934	0,46	12,900
35-40	64,500	15,500	5,635	0,367	6,246	92,368	34,584	10,700	4,224	0,35	12,069
40-45	53,480	12,230	5,219	0,274	4,604	69,783	24,159	11,800	3,551	0,31	11,455
45-50	38,700	8,550	4,487	0,190	4,326	67,125	22,093	10,480	3,717	0,26	14,294
50-55	31,550	7,370	3,386	0,129	4,147	68,852	22,173	9,820	3,287	0,21	15,652
55-60	31,820	6,560	3,411	0,137	4,161	65,295	21,220	10,460	2,634	0,1	26,337
60-65	31,760	6,330	3,255	0,145	4,534	65,310	23,818	19,720	1,495	0,1	14,945
65-70	26,180	6,570	4,266	0,156	5,246	61,632	25,638	25,730	1,236	0,1	12,364
70-75	22,440	5,800	4,572	0,123	6,456	43,572	22,658	38,050	1,683	0,1	16,828
75-80	30,700	7,450	6,439	0,096	9,651	53,898	30,786	37,180	1,740	0,2	8,701
80-85	24,300	5,330	4,868	0,077	7,072	37,413	20,849	37,090	1,620	0,2	8,101
80-90	30,190	7,470	5,763	0,084	10,173	48,792	27,343	38,630	1,522	0,2	7,609
90-95	21,390	5,420	3,791	0,044	6,107	35,368	18,279	38,050	1,558	0,2	7,788
95-100	20,910	6,740	3,752	0,037	5,693	31,694	20,385	38,650	1,323	0,1	13,228
100-105	21,980	7,670	5,780	0,037	5,489	32,406	23,047	33,970	1,852	-	-
105-110	30,700	9,840	6,170	0,056	14,415	73,822	44,325	45,950	1,831	-	-
110-115	28,180	8,660	5,875	0,038	-	-	-	41,050	1,958	-	-

2.2. Dosage en éléments totaux par Horizons

ech	Zn	Pb	Cu	Cd	Sc	Sr	La	Fe	C	N	C/N
	mg/kg				µg/kg			g/kg			
Ap	109,670	59,700	11,315	1,446	7,109	112,633	36,233	9,88	9,510	0,865	10,994
(B)1	63,260	12,220	5,109	0,481	4,514	75,969	23,952	9,21	2,630	0,325	8,092
(B)2	37,610	8,830	5,016	0,202	3,932	68,818	22,045	9,35	1,650	0,215	7,674
Cg1	26,640	10,310	4,536	0,159	3,947	65,675	20,164	12,66	1,220	0,175	6,971
Cg2	40,140	8,990	6,935	0,118	10,664	56,125	32,411	46,91	1,620	0,290	5,586

Annexe C : Fractionnements Granulométriques & teneurs totales

1. SITE DE LA GLORIEUSE (PRAIRIE PERMANENTE)

1.1. Répartition granulométrique des Horizons

Echantillons:	GL1-Cg1			GL1-AC(g)			GL1-A/(B)			GL1-A12		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	50,01	1,00	**50,51**	50,04	0,20	50,14	50,12		**50,12**	50,06	0,80	**50,46**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	0,76	0,00	**0,76**	5,18	0,00	**5,18**	5,70	0,00	**5,70**	7,39	0,00	**7,39**
Global (MN+VG) 200-100µm	22,59	0,00	**22,59**	18,88	0,00	**18,88**	17,36	0,00	**17,36**	17,42	0,00	**17,42**
Global (MN+VG) 100-50µm	11,61	0,00	**11,61**	13,20	0,00	**13,20**	13,18	0,00	**13,18**	12,29	0,00	**12,29**
Global (MN+VG) 50-20µm	2,70	0,00	**2,70**	6,22	0,00	**6,22**	6,94	0,00	**6,94**	6,71	0,00	**6,71**
Global (MN+VG) 20-2 µm	2,99	1,00	**3,02**	3,77	1,00	**3,81**	3,88	1,00	**3,92**	4,50	1,00	**4,54**
Global (MN+VG) <2µm	9,23	4,00	**9,84**	2,24	4,00	**2,34**	2,47	4,00	**2,57**	0,97	4,00	**1,01**
TOTAL			**50,51**			**49,63**			**49,68**			**49,36**
% De l'échantillon récupéré:			**100,00**			**98,98**			**99,11**			**97,83**

Echantillons:	GL1-Cg1			GL1-AC(g)			GL1-A/(B)			GL1-A12		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	52,85	1,00	**53,39**	50,49	0,20	50,59	50,44	0,40	**50,64**	51,87	0,80	**52,29**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	1,36	0,00	**1,36**	6,78	0,00	**6,78**	7,82	0,00	**7,82**	8,35	0,00	**8,35**
Global (MN+VG) 200-100µm	24,97	0,00	**24,97**	18,85	0,00	**18,85**	17,59	0,00	**17,59**	18,64	0,00	**18,64**
Global (MN+VG) 100-50µm	11,18	0,00	**11,18**	12,26	0,00	**12,26**	12,52	0,00	**12,52**	12,99	0,00	**12,99**
Global (MN+VG) 50-20µm	2,67	0,00	**2,67**	5,44	0,00	**5,44**	5,84	0,00	**5,84**	6,48	0,00	**6,48**
Global (MN+VG) 20-2 µm	3,72	1,00	**3,76**	4,46	1,00	**4,50**	4,44	1,00	**4,49**	4,44	1,00	**4,48**
Global (MN+VG) <2µm	9,15	4,00	**9,53**	1,92	4,00	**2,00**	1,47	4,00	**1,54**	1,20	4,00	**1,25**
TOTAL			**53,47**			**49,83**			**49,79**			**52,18**
% De l'échantillon récupéré:			**100,17**			**98,50**			**98,32**			**99,79**

Echantillons:	GL1-Cg1			GL1-AC(g)			GL1-A/(B)			GL1-A12		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	52,45	1,00	**52,98**	51,08	0,20	51,18	51,10	0,40	**51,31**	51,97	0,80	**52,39**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	1,20	0,00	**1,20**	6,36	0,00	**6,36**	7,98	0,00	**7,98**	8,24	0,00	**8,24**
Global (MN+VG) 200-100µm	24,56	0,00	**24,56**	18,26	0,00	**18,26**	17,68	0,00	**17,68**	18,56	0,00	**18,56**
Global (MN+VG) 100-50µm	10,98	0,00	**10,98**	12,45	0,00	**12,45**	12,42	0,00	**12,42**	13,06	0,00	**13,06**
Global (MN+VG) 50-20µm	2,56	0,00	**2,56**	6,32	0,00	**6,32**	5,75	0,00	**5,75**	6,59	0,00	**6,59**
Global (MN+VG) 20-2 µm	3,65	1,00	**3,69**	4,23	1,00	**4,27**	4,13	1,00	**4,17**	4,23	1,00	**4,27**
Global (MN+VG) <2µm	8,75	4,00	**9,11**	2,65	4,00	**2,76**	1,68	4,00	**1,75**	1,39	4,00	**1,45**
TOTAL			**52,10**			**50,42**			**49,75**			**52,17**
% De l'échantillon récupéré:			**98,34**			**98,52**			**96,97**			**99,58**

1.2. Dosage en éléments totaux des fractions granulométriques des différents horizons

A12								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	25,270	19,980	7,300	0,141	4,170	5,220	0,434	12,028
100-200 µm	23,550	11,280	5,080	0,170	4,890	6,210	0,700	8,871
50-100 µm	70,680	50,960	8,220	0,377	10,780	14,790	1,188	12,449
20-50 µm	97,530	67,670	9,440	0,405	13,890	24,630	2,600	9,473
2-20 µm	263,720	162,660	26,340	1,370	23,700	37,450	4,000	9,363
<2 µm	474,660	340,660	49,300	2,447	66,180	82,160	10,200	8,055

A/(B)								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	14,94	4,79	4,49	0,097	3,33	1,316	0,120	10,967
100-200 µm	26,90	8,23	4,06	0,957	3,67	1,795	0,100	17,950
50-100 µm	39,91	14,06	5,8	0,244	8,77	3,800	0,265	14,340
20-50 µm	53,59	15,65	6,98	0,258	11,03	7,500	0,420	17,857
2-20 µm	136,78	35,20	13,28	0,808	20,02	14,900	1,582	9,418
<2 µm	549,62	146,13	35,33	3,084	70,07	19,550	3,800	5,145

AC(g)								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	28,88	12,01	3,37	0,055	2,96	0,528	0,100	5,280
100-200 µm	19,65	3,05	2,58	0,0254	4,68	0,370	0,055	6,727
50-100 µm	46,93	6,95	4,04	0,0707	13,34	1,240	0,143	8,671
20-50 µm	53,53	8,00	4,46	0,127	11,33	1,544	0,700	2,206
2-20 µm	139,46	19,49	9,25	0,1975	20,32	6,700	1,000	6,700
<2 µm	503,78	68,39	23,37	0,904	58,42	15,720	3,800	4,137

Cg2								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	6,370	3,730	2,150	0,010	9,900	0,240	0,100	2,400
100-200 µm	17,420	1,320	1,500	0,153	15,830	0,395	0,052	7,596
50-100 µm	39,270	2,730	2,650	0,036	40,200	1,050	0,102	10,294
20-50 µm	60,840	3,780	3,220	0,090	44,560	1,900	0,300	6,333
2-20 µm	61,480	10,770	4,600	0,114	33,470	4,510	0,939	4,803
<2 µm	120,120	15,690	6,960	0,264	50,670	8,560	1,257	6,810

2. SITE CFF2 (SOL DE CULTURE)

2.1. Répartition granulométrique des Horizons

Echantillons:	CFF2-Cg1			CFF2-(B)2			CFF2-(B)1			CFF2-Ap		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	50,52	0,30	**50,68**	50,78	0,30	50,93	52,83	0,30	**52,98**	50,41	0,30	**50,56**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	14,12	0,00	**14,12**	14,68	0,00	**14,68**	15,17	0,00	**15,17**	13,51	0,00	**13,51**
Global (MN+VG) 200-100µm	11,45	0,00	**11,45**	10,77	0,00	**10,77**	11,76	0,00	**11,76**	11,86	0,00	**11,86**
Global (MN+VG) 100-50µm	12,32	0,00	**12,32**	13,44	0,00	**13,44**	13,78	0,00	**13,78**	13,52	0,00	**13,52**
Global (MN+VG) 50-20µm	7,18	0,00	**7,18**	6,84	0,00	**6,84**	7,71	0,00	**7,71**	6,68	0,00	**6,68**
Global (MN+VG) 20-2 µm	3,17	1,00	**3,20**	3,15	1,00	**3,18**	3,13	1,00	**3,17**	3,90	1,00	**3,94**
Global (MN+VG) <2µm	1,49	4,00	**1,55**	1,38	4,00	**1,44**	1,35	4,00	**1,40**	1,31	4,00	**1,37**
TOTAL	49,72		**49,82**			**50,34**			**52,98**			**50,89**
% De l'échantillon récupéré:	98,42		**98,31**			**98,84**			**100,00**			**100,64**

Echantillons:	CFF2-Cg1			CFF2(B)2			CFF2-(B)1			CFF2-Ap		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	50,06	1,00	**50,57**	50,12	0,30	50,27	52,99	0,30	**53,15**	51,02	0,30	**51,17**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	14,90	0,00	**14,90**	14,58	0,00	**14,58**	15,06	0,00	**15,06**	13,26	0,00	**13,26**
Global (MN+VG) 200-100µm	11,68	0,00	**11,68**	11,03	0,00	**11,03**	11,83	0,00	**11,83**	11,96	0,00	**11,96**
Global (MN+VG) 100-50µm	11,98	0,00	**11,98**	13,25	0,00	**13,25**	13,28	0,00	**13,28**	13,36	0,00	**13,36**
Global (MN+VG) 50-20µm	6,67	0,00	**6,67**	6,53	0,00	**6,53**	7,69	0,00	**7,69**	6,34	0,00	**6,34**
Global (MN+VG) 20-2 µm	2,97	1,00	**3,00**	3,05	1,00	**3,08**	3,06	1,00	**3,09**	3,87	1,00	**3,91**
Global (MN+VG) <2µm	1,43	4,00	**1,49**	1,15	4,00	**1,20**	1,26	4,00	**1,31**	1,28	4,00	**1,33**
TOTAL			**49,72**			**49,67**			**52,26**			**50,16**
% De l'échantillon récupéré:			**98,32**			**98,80**			**98,34**			**98,02**

Echantillons:	CFF2-C1g			CFF2-(B)2			CFF2-(B)1			CFF2-Ap		
	Poids sec	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**	*Poids sec*	Humidité %	**Poids 105°**
	49,56	1,00	**50,06**	50,42	0,30	50,57	53,04	0,30	**53,20**	50,02	0,30	**50,171**
Réparition des différentes fractions (gr):												
Global (MN+VG) 2000-200µm	14,58	0,00	**14,58**	14,65	0,00	**14,65**	14,98	0,00	**14,98**	13,06	0,00	**13,060**
Global (MN+VG) 200-100µm	11,83	0,00	**11,83**	11,34	0,00	**11,34**	11,76	0,00	**11,76**	11,78	0,00	**11,780**
Global (MN+VG) 100-50µm	12,34	0,00	**12,34**	13,21	0,00	**13,21**	13,05	0,00	**13,05**	12,95	0,00	**12,950**
Global (MN+VG) 50-20µm	6,22	0,00	**6,22**	6,72	0,00	**6,72**	7,65	0,00	**7,65**	6,16	0,00	**6,160**
Global (MN+VG) 20-2 µm	3,10	1,00	**3,13**	2,98	1,00	**3,01**	2,96	1,00	**2,99**	3,56	1,00	**3,596**
Global (MN+VG) <2µm	1,26	4,00	**1,31**	1,26	4,00	**1,31**	1,15	1,00	**1,16**	1,14	4,00	**1,188**
TOTAL			**49,414**			**50,243**			**51,592**			**48,733**
% De l'échantillon récupéré:			**98,708**			**99,349**			**96,977**			**97,136**

2.2. Dosage en éléments totaux des fractions granulométriques des différents horizons

Ap								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg							
2000-200 µm	31,880	15,200	3,130	0,114	2,988	3,600	0,300	12,000
100-200 µm	40,650	23,570	6,030	0,157	3,530	4,920	0,215	22,884
50-100 µm	57,540	32,560	8,710	0,211	3,910	5,340	0,350	15,257
20-50 µm	118,870	67,770	17,820	0,654	8,100	12,100	0,725	16,690
2-20 µm	384,750	209,790	40,100	1,315	22,100	32,700	1,670	19,581
<2 µm	984,330	586,900	79,170	4,574	60,590	64,950	7,465	8,701

(B)1								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	13,560	1,990	2,480	0,039	1,580	0,912	-	-
100-200 µm	20,510	3,150	3,560	0,056	3,920	1,226	-	-
50-100 µm	29,970	3,890	4,040	0,101	4,020	1,280	-	-
20-50 µm	50,970	7,760	7,600	0,196	7,300	2,920	0,153	19,085
2-20 µm	216,170	60,640	18,900	0,624	23,820	7,340	0,910	8,066
<2 µm	870,970	250,160	59,850	2,395	58,540	18,050	4,980	3,624

(B)2								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	6,160	2,700	2,320	0,190	2,130	0,600	-	-
100-200 µm	15,370	4,490	3,970	0,036	3,380	0,930	-	-
50-100 µm	18,240	4,700	4,320	0,035	3,610	1,077	-	-
20-50 µm	36,610	9,980	8,580	0,920	7,150	2,250	-	-
2-20 µm	136,210	28,150	18,500	0,256	16,320	5,180	0,705	7,348
<2 µm	519,940	135,590	45,540	0,908	103,770	14,450	3,550	4,070

Cg1								
fraction	**Zn**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Fe**	**C**	**N**	**C/N**
	mg/kg				g/kg			
2000-200 µm	4,040	2,770	1,706	0,004	2,360	0,110	0,025	4,400
100-200 µm	8,950	4,130	2,479	0,008	5,190	0,570	0,080	7,125
50-100 µm	13,150	4,510	2,916	0,009	7,050	0,780	0,094	8,298
20-50 µm	24,520	19,620	4,850	0,028	12,400	1,635	0,630	2,595
2-20 µm	108,930	42,800	13,370	0,068	38,140	4,410	1,790	2,464
<2 µm	335,500	157,590	35,690	0,193	106,460	10,520	3,285	3,202

Annexe D : Extraction cinétique à l'EDTA

1. SITE DE LA GLORIEUSE (PRAIRIE PERMANENTE)

Zn (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
A1_1	25,4	26,57	27,24	27,47	28,866	30,0131	34,25	34,72
A1-2	24,3	25,4	27,03	27,25	28,04	28,96	31,134	32,09
AB	20,468	22,7	22,95	24,52	24,75	25,28	26,74	26,95
BC	20,06	21,08	21,864	22,25	22,57	23,96	24,54	26,57
C1g	4,029	6,72	6,87	7,27	7,38	8,12	8,43	8,88

Pb (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
A11	29,47	30,58	31,46	35,24	35,56	37,21	40,98	41,7
A12	30,34	31,86	39,73	42,5291	42,656	42,936	43,91	44,05
A(B)	6,562	6,344	6,781	8,8	14,21	14,476	15,456	15,826
AC(g)	2,115	2,547	3,2575	4,045	4,757	5,9848	6,205	6,5
Cg2	0,4897	0,6208	0,9334	0,974	1,013	1,0635	1,16	1,303

Cu (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
A11	1,24	1,5797	1,7064	2,0154	2,135	2,4094	2,81	3,00579
A12	1,0635	1,675	1,958	1,96125	2,13	2,304	2,3914	2,512
A(B)	0,9424	1,6746	1,7404	1,975	2,1479	2,37	2,38175	2,413
AC(g)	0,83	1,0152	1,0407	1,227	1,23	1,3239	1,44	1,505
Cg2	0,3036	0,5148	0,5261	0,54	0,57	0,6036	0,638	0,66149

Fe (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
A11	300,811	395,525	444,17	593,756	640,4	702,377	809,116	858,224
A12	97,658	236,842	243,68	376,211	403,459	406,5	409,122	426,23
A(B)	36,947	54,647	60,674	100,4	113,723	126,89	176,54	195,033
AC(g)	23,025	36,95	38,287	61,13	68,835	75,285	130,56	142,245
Cg2	37,81	110,243	112,881	113,314	123,56	181,554	192,572	246,04

Cd (mg/kg)	
Temps (s)	**1440**
A11	1,08
A12	0,64
A(B)	0,49
AC(g)	0,16
Cg2	<LQ

2. SITE CFF2 (SOL DE CULTURE)

Zn (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
L	23,42	26,82	32,61	33,968	35,73	40,589	47,01	49,55
AS	19,65	22,12	24,095	25,2233	26,4838	28,47	30,69	32,59
S	8,2353	8,34	9,0949	9,668	10,5394	11,63	12,89	13,7
C1g	3,34	3,78379	3,994	4,5723	5,02235	6,25	7,09	7,15
C2g	0,342	0,4992	0,554	0,6653	0,6417	1,077	1,1926	1,96

Pb (mg/kg)								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
Ap	7,91	12,012	14,13	16,063	21,4541	27,74	31,32	32,496
(B)1	1,234	1,372	1,7778	2,0363	2,64	3,01	3,63	3,909
(B)2	0,9876	1,3235	1,541	1,561	1,9906	2,445	2,881	3,015
Cg1	0,934	1,4075	1,5995	1,8355	2,0635	2,68	3,087	3,194
Cg2	0,1889	0,4209	0,4243	0,5153	0,6422	0,781	0,845	0,8533

Cu (mg/kg								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
Ap	1,077	1,581	1,8387	1,90878	2,0864	2,4464	2,8346	2,94
(B)1	0,807	1,0089	1,0293	1,2459	1,2763	1,31	1,379	1,4416
(B)2	0,5945	0,6807	0,6961	0,7466	0,7988	0,877	0,8886	0,9224
Cg1	0,2849	0,4492	0,4981	0,5475	0,6453	0,6548	0,7351	0,7986
Cg2	0,3524	0,418	0,4476	0,4574	0,4698	0,477	0,4918	0,5585

Cu (mg/kg								
Temps (s)	**5**	**15**	**30**	**60**	**120**	**300**	**960**	**1440**
Ap	42.132	67.121	83.18	95.92	110.7414	157.745	172.71	186.6
(B)1	22.662	37.8328	42.134	69.5282	92.887	114.781	147.073	152.218
(B)2	19.944	28.8235	42.82	55.04	62.6	83.5058	107.6748	122.05
Cg1	11.4	36.736	46.4959	59.331	75.5401	115.28	132.983	148.7097
Cg2	16.54	42.189	52.6	60.9237	74.5795	110.355	131.591	151.2163

Cd (mg/kg)	
Temps (s)	**1440**
Ap	0,75
(B)1	0,23
(B)2	0,07
Cg1	<LQ
Cg2	<LQ

Annexe E : Dosage isotopique des échantillons

1. SITE DE LA GLORIEUSE (PRAIRIE PERMANENTE)

	Mesure						Erreur					
	206/204	207/204	208/204	206/207	208/206	208/207	206/204	207/204	208/204	206/207	208/206	208/207
Blc	17,6380	15,7042	38,2462	1,1247	2,1714	2,4386	0,1501	0,1357	0,3442	0,0065	0,0134	0,0152
0-5	17,8809	15,5754	37,7353	1,1475	2,1109	2,4207	0,1003	0,0903	0,2479	0,0063	0,0144	0,0156
5-10	17,8761	15,5344	37,6849	1,1500	2,1074	2,4244	0,1621	0,1433	0,3635	0,0075	0,0150	0,0172
10-15	17,9095	15,5908	37,8911	1,1483	2,1151	2,4294	0,0975	0,0896	0,2344	0,0061	0,0134	0,0150
15-20	17,8974	15,5803	37,6723	1,1486	2,1039	2,4165	0,0953	0,0876	0,2340	0,0060	0,0134	0,0150
20-25	17,8979	15,6026	37,8351	1,1473	2,1130	2,4239	0,0959	0,0888	0,2359	0,0060	0,0135	0,0152
25-30	17,9834	15,5547	37,7441	1,1559	2,0983	2,4249	0,0951	0,0876	0,2418	0,0061	0,0135	0,0152
30-35	18,2092	15,6313	37,9508	1,1645	2,0837	2,4262	0,0967	0,0873	0,2394	0,0061	0,0132	0,0151
35-40	18,0849	15,5869	37,7572	1,1600	2,0881	2,4216	0,0973	0,0708	0,1933	0,0049	0,0107	0,0122
40-45	18,2414	15,5873	38,0096	1,1698	2,0834	2,4374	0,0970	0,0865	0,2450	0,0062	0,0133	0,0152
45-50	18,0202	15,5755	37,6461	1,1563	2,0892	2,4157	0,0955	0,0866	0,2425	0,0061	0,0135	0,0152
55-60	18,6484	15,6721	38,5445	1,1890	2,0669	2,4584	0,0991	0,0866	0,2462	0,0061	0,0132	0,0153
60-65	18,5901	15,6827	38,3759	1,1850	2,0644	2,4462	0,1007	0,0886	0,2359	0,0064	0,0133	0,0147
65-70	18,6039	15,6690	38,4317	1,1868	2,0647	2,4514	0,0990	0,0877	0,2378	0,0062	0,0128	0,0146
70-75	18,7646	15,7239	38,6978	1,1928	2,0615	2,4599	0,1008	0,0887	0,2394	0,0062	0,0129	0,0147
75-80	18,6584	15,7025	38,5901	1,1879	2,0678	2,4564	0,1046	0,0913	0,2491	0,0064	0,0136	0,0154
80-85	18,7079	15,6746	38,6019	1,1930	2,0633	2,4616	0,1055	0,0905	0,2461	0,0066	0,0136	0,0153
85-90	18,6848	15,6897	38,6923	1,1907	2,0703	2,4652	0,1035	0,0909	0,2445	0,0065	0,0135	0,0153
90-95	18,6745	15,6972	38,5030	1,1894	2,0613	2,4517	0,1112	0,0955	0,2592	0,0066	0,0145	0,0160
95-100	18,6983	15,6931	38,5759	1,1914	2,0631	2,4571	0,1156	0,1004	0,2673	0,0069	0,0148	0,0161
A11	17,9172	15,5919	37,8005	1,1494	2,1096	2,4241	0,1105	0,0983	0,2651	0,0068	0,0152	0,0165
A12	17,8637	15,4943	37,6672	1,1533	2,1081	2,4312	0,1151	0,1051	0,2821	0,0071	0,0161	0,0171
A/(B)	18,1844	15,5361	37,9611	1,1704	2,0882	2,4439	0,1184	0,1069	0,2841	0,0072	0,0162	0,0171
AC(g)	18,2566	15,5393	37,9318	1,1748	2,0779	2,4409	0,1192	0,1062	0,2850	0,0071	0,0159	0,0169
Cg1	18,6153	15,6366	38,4188	1,1905	2,0650	2,4579	0,1240	0,1106	0,2915	0,0072	0,0162	0,0172

2. SITE CFF2 (SOL DE CULTURE)

	Mesure						Erreur					
	206/204	**207/204**	**208/204**	**206/207**	**208/206**	**208/207**	**206/204**	**207/204**	**208/204**	**206/207**	**208/206**	**208/207**
BLC	18,1963	15,6456	38,7132	1,1652	2,1287	2,4771	0,1864	0,1662	0,4187	0,0075	0,0155	0,0164
BLC	18,0605	15,7612	38,6152	1,1527	2,1433	2,4605	0,2504	0,2284	0,5563	0,0090	0,0179	0,0192
0-10	17,3850	15,5806	37,3017	1,1158	2,1460	2,3951	0,1207	0,1145	0,2936	0,0071	0,0169	0,0175
10-20	17,3495	15,4866	37,2501	1,1206	2,1479	2,4055	0,1189	0,1139	0,2960	0,0073	0,0172	0,0176
20-30	17,4350	15,6045	37,5537	1,1173	2,1553	2,4078	0,1225	0,1156	0,2977	0,0072	0,0174	0,0177
30-35	17,7062	15,5375	37,6703	1,1392	2,1280	2,4233	0,1177	0,1075	0,2860	0,0072	0,0167	0,0179
35-40	17,8437	15,5466	37,7321	1,1476	2,1147	2,4255	0,1184	0,1082	0,2885	0,0074	0,0165	0,0178
40-45	18,0805	15,6391	38,0522	1,1561	2,1050	2,4326	0,1201	0,1098	0,2978	0,0074	0,0169	0,0183
45-50	18,3907	15,6348	38,3201	1,1760	2,0838	2,4513	0,1057	0,0955	0,2362	0,0056	0,0120	0,0118
50-55	18,5912	15,6385	38,5279	1,1881	2,0720	2,4632	0,0923	0,0841	0,2159	0,0049	0,0104	0,0107
55-60	18,6657	15,6516	38,5210	1,1924	2,0643	2,4638	0,0971	0,0868	0,2197	0,0051	0,0108	0,0110
60-65	18,8698	15,6825	38,8889	1,2031	2,0615	2,4804	0,0984	0,0885	0,2254	0,0052	0,0110	0,0108
65-70	18,8988	15,6644	38,8381	1,2066	2,0551	2,4803	0,1032	0,0917	0,2364	0,0052	0,0107	0,0108
70-75	18,8073	15,6451	38,7221	1,2021	2,0596	2,4766	0,1038	0,0925	0,2384	0,0054	0,0114	0,0114
75-80	18,8711	15,7077	38,8211	1,2017	2,0580	2,4740	0,1102	0,0972	0,2454	0,0055	0,0115	0,0113
80-85	18,6883	15,5859	38,4305	1,1983	2,0576	2,4658	0,1120	0,1006	0,2609	0,0055	0,0124	0,0115
85-90	18,7223	15,6353	38,5795	1,1984	2,0633	2,4701	0,1201	0,1079	0,2687	0,0060	0,0133	0,0122
90-95	18,8027	15,6895	38,7778	1,1995	2,0653	2,4740	0,1231	0,1103	0,2772	0,0061	0,0136	0,0123
95-100	18,8119	15,6726	38,7112	1,2031	2,0639	2,4748	0,1379	0,1272	0,3060	0,0070	0,0157	0,0136
100-105	18,5524	15,6088	38,4945	1,1912	2,0807	2,4708	0,1361	0,1269	0,3059	0,0067	0,0158	0,0136
105-110	18,7533	15,6959	38,7525	1,1976	2,0748	2,4747	0,1451	0,1320	0,3173	0,0071	0,0167	0,0142
AP	17,2874	15,4567	37,1233	1,1190	2,1487	2,4025	0,1093	0,1057	0,2520	0,0053	0,0133	0,0107
(B)1	18,0761	15,5609	37,9976	1,1634	2,1060	2,4444	0,1244	0,1170	0,2800	0,0062	0,0147	0,0121
(B2)	18,1505	15,5836	38,0662	1,1668	2,1018	2,4460	0,1307	0,1231	0,2953	0,0063	0,0152	0,0126
Cg1	18,1485	15,5497	37,8181	1,1694	2,0895	2,4361	0,1270	0,1182	0,2792	0,0064	0,0150	0,0125
Cg2	18,5681	15,5886	38,3903	1,1949	2,0750	2,4685	0,1403	0,1302	0,3110	0,0072	0,0162	0,0137