

**Faculté des bioingénieurs**

# **Transfert des éléments traces dans le système sol-plante**

**Influence d'apports de matières organiques sur des sols agricoles non contaminés et contaminés**

**Auteur :** **Adil Thami**

**Promoteurs :** Yannick Agnan (SST/ELI/ELIE)  
Bryan Arbalestrie (SST/ELI/ELIE)

**Lecteurs :** Sophie Opfergelt (SST/ELI/ELIE)  
Guillaume Lobet (SST/ELI/ELIA)

**Année Académique :** 2021 - 2022

Mémoire de fin d'études présenté en vue de l'obtention du diplôme

**Bioingénieur : Sciences et technologies de l'environnement**



# Remerciements

*En premier lieu, je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma gratitude à Yannick, mon promoteur, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe chaleureuse. Son aide précieuse, son expertise, sa patience et sa bonne humeur tout au long de la réalisation de ce mémoire ont été clés dans l'éclosion de ce travail.*

*Ensuite, je souhaite remercier Bryan, mon co-promoteur, pour m'avoir pris sous son aile et aidé dans la réalisation de ce travail. Nos réunions, qui ont été tant enrichissantes que divertissantes, furent mémorables.*

*Je remercie également tous les membres de l'équipe SOLS pour leur accueil, leurs recommandations, l'organisation des séminaires et des midi mémorants, et les activités extra académiques auxquelles j'ai pu faire part.*

*Je tiens aussi à exprimer ma gratitude aux techniciennes de la plateforme MOCA, Claudine Givron, Élodie Devos et Laurence Monin, qui ont réalisé certaines de mes analyses et qui m'ont apporté leur expertise lors de mes manipulations en laboratoire.*

*Je suis également reconnaissant envers Marc Migon pour l'aide à la mise en place et au suivi de l'expérimentation en serre, ainsi qu'à Thomas Dagbert.*

*Merci également à mes amis mémorants qui m'ont accompagné, conseillé et encouragé dans la réalisation de ce mémoire et avec qui j'ai passé de très bon moments, en particulier Matthieu et Romain, ainsi qu'Alaeddine, Éléonore, Chloé et Hugo.*

*Ensuite, je tiens à remercier mes amis les plus proches, mes frangins, Bun et Antoine, pour leurs encouragements, les éclats de rire et tous les autres moments partagés et à venir. Cette année fût également marquée par la découverte du Certino, une équipe remplie d'amis, mais surtout d'une seconde famille, avec qui j'ai passé des moments inoubliables et qui m'a motivée jusqu'au bout.*

*Enfin, je souhaite dédier ce mémoire à ma famille, Leïla, Hamida et Mohammed. Je les remercie tout particulièrement pour leur affection, leur soutien et leurs encouragements continuels.*

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>viii</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 État de l’art</b>	<b>3</b>
2.1 Généralité sur les éléments traces . . . . .	3
2.1.1 Définitions . . . . .	3
2.1.2 Sources d’émissions naturelles et anthropiques des éléments traces .	4
2.1.3 Cycles biogéochimiques des éléments traces . . . . .	7
2.2 Les éléments traces dans le sol . . . . .	9
2.2.1 Distribution et formes chimiques des éléments traces dans le sol . .	9
2.2.2 Paramètres modulant la mobilité des éléments traces dans les sols .	11
2.3 Les éléments traces dans les plantes . . . . .	14
2.3.1 Fonctions physiologiques et formes des éléments traces dans les plantes	14
2.3.2 Biodisponibilité . . . . .	14
2.3.3 Transfert des éléments traces dans les plantes . . . . .	14
2.3.4 Indices de transfert . . . . .	17
2.4 Les apports de matières organiques comme levier . . . . .	19
2.4.1 Utilisation des apports de matières organiques . . . . .	19
2.4.2 Interactions entre les matières organiques et les éléments traces . .	19
<b>3 Objectifs</b>	<b>21</b>
<b>4 Matériels et méthodes</b>	<b>22</b>
4.1 Sites d’études . . . . .	22
4.1.1 Contexte géographique et climatique . . . . .	22
4.1.2 Contexte géologique . . . . .	23
4.1.3 Contexte pédologique . . . . .	23
4.1.4 Contexte local . . . . .	23
4.2 Échantillonnage et préparation des échantillons . . . . .	24
4.3 Expérimentation en serre . . . . .	25
4.3.1 Préparation de l’expérimentation . . . . .	25

4.3.2	Échantillonnage des plantes . . . . .	26
4.4	Caractérisation des sols et des matières organiques apportées . . . . .	27
4.4.1	pH . . . . .	27
4.4.2	Carbone et azote total . . . . .	28
4.4.3	Capacité d'échange cationique . . . . .	28
4.4.4	Granulométrie . . . . .	30
4.5	Analyses des éléments traces . . . . .	32
4.5.1	Attaque acide . . . . .	32
4.5.2	Extraction à l'eau et extraction séquentielle . . . . .	33
4.5.3	Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif . . . . .	34
4.5.4	Qualité des données . . . . .	35
4.6	Analyse des données . . . . .	37
4.6.1	Analyse des éléments traces dans la plante . . . . .	37
4.6.2	Analyses statistiques . . . . .	37
<b>5</b>	<b>Influence des sols sur le transfert d'éléments traces dans le système sol- plante</b>	<b>39</b>
5.1	Diversité des sols . . . . .	39
5.1.1	Caractérisation des sols . . . . .	39
5.1.2	Concentrations totales en éléments traces dans les sols . . . . .	41
5.1.3	Quelles sont les relations entre les propriétés du sol et les concen- trations totales en éléments traces dans le sol? . . . . .	43
5.2	Spéciation et disponibilité des éléments traces dans les sols . . . . .	45
5.2.1	Fractionnement des éléments traces dans les sols . . . . .	45
5.2.2	Disponibilité des éléments traces dans les sols . . . . .	48
5.2.3	Influence de l'extractant sur l'évaluation de la disponibilité . . . . .	50
5.3	Transfert des éléments traces dans le système sol-plante . . . . .	51
5.3.1	Concentrations en éléments traces dans la plante . . . . .	52
5.3.2	Indices de transfert . . . . .	53
<b>6</b>	<b>Influence d'apports de matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante</b>	<b>58</b>
6.1	Diversité des matières organiques apportées . . . . .	58
6.1.1	Caractérisation des matières organiques apportées . . . . .	58
6.1.2	Concentrations totales en éléments traces dans les matières orga- niques apportées . . . . .	59
6.1.3	Influence de la matière organique sur les paramètres du sol . . . . .	60
6.2	Transfert des éléments traces dans le système sol-plante après apport de matière organiques . . . . .	61
6.2.1	Concentrations en éléments traces dans les plantes . . . . .	61
6.2.2	Existe-t-il un effet de l'application des matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante? . . . . .	61
6.2.3	Pour quels sites et pour quels éléments les différences sont-elles les plus importantes? . . . . .	63
6.2.4	Facteurs à prendre en compte pour évaluer l'influence des apports de matières organiques sur le transfert d'éléments traces . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>67</b>

<b>Bibliographie</b>	<b>69</b>
<b>Annexes</b>	<b>I</b>

# Liste des figures

2.1	Représentation schématique des principaux flux du cycle biogéochimique des éléments traces et des éléments traces associés aux principales sources naturelles et anthropiques . . . . .	7
2.2	Représentation schématique des différents pools d'éléments traces dans le sol (adapté de TACK, 2010) . . . . .	10
2.3	Représentation schématique des principales tendances à l'augmentation des mobilités des éléments dans les sols (flèches qui s'élargissent) en fonction du potentiel redox et du pH (FÖRSTNER, 1993) . . . . .	12
2.4	Vue schématique des trois différentes voies impliquées dans la translocation des éléments traces du sol vers l'endoderme (BARBERON & GELDNER, 2014)	15
2.5	Principales voies d'absorption et de transport des métaux dans les plantes : lors de l'absorption des racines, les éléments traces sont chargés dans le xylème (1) sous forme d'ions libres ou de formes conjuguées (2). En suivant le flux d'eau, les ions sont délivrés à la pousse, en sortant du xylème (3). Dans les tissus aériens, les ions sont livrés aux cellules et répartis au niveau subcellulaire (oligo-éléments) ou détoxifiés (contaminants) (4). Une petite partie des éléments traces peut être transférée dans le phloème et retourner dans les tissus de la racine (3) (DALCORSO et al., 2014) . . . . .	16
4.1	Localisation des quatre sites d'études en Wallonie, Belgique . . . . .	22
4.2	Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons de sols, des matières organiques exogènes et des plantes . . . . .	24
4.3	Mise en place des pots dans la serre expérimentale de l'UCLouvain . . . . .	25
4.4	Maïs après 90 jours de croissance . . . . .	26
4.5	Échantillonnage des racines (a) et des feuilles (b) de maïs . . . . .	27
4.6	Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) : extraction sur colonne (a) et dosage de l'ammonium par spectrophotométrie (b) . . . . .	29
4.7	Analyse granulométrique . . . . .	31
4.8	Savillex sur plaque chauffante . . . . .	33
4.9	Schéma d'un spectromètre de masse à couplage inductif (TELGSMANN et al., 2017) . . . . .	35
5.1	Prise de vue à la loupe binoculaire ( $\times 10$ ) de la fraction sableuse grossière de Sainte-Walburge (a) et Bressoux (b), et identification de fragments de charbon (cadres rouges) . . . . .	40
5.2	Triangle textural (diagramme de l'Aisne) pour les sols étudiés . . . . .	40
5.3	Concentrations totales moyennes ( $\text{mg kg}^{-1}$ , $n = 2$ ; échelle logarithmique) en éléments traces considérés pour les sols étudiés . . . . .	42

5.4	Matrice de corrélation ( $r$ ; $n = 4$ ) entre les paramètres du sol étudiés (CEC, pH, teneur en C total, teneur en N total) et les concentrations en éléments traces considérés pour les sols étudiés . . . . .	44
5.5	Partition des fractions (%) obtenues par le protocole d'extraction séquentielle BCR pour les sols étudiés selon l'élément trace considéré . . . . .	46
5.6	Moyennes et écarts types ( $n = 2$ ) des extractibilités ( $\text{mg kg}_{\text{sol}}^{-1}$ ; a) et des potentiels d'extractibilité ( $\text{mg kg}_{\text{élément}}^{-1}$ ; b) en échelle logarithmique des éléments traces considérés dans les sols étudiés . . . . .	48
5.7	Fraction échangeable extraite (%) pour Cu (a) et Zn (b) selon huit extractants (JALALI et HURSERESHT, 2020) . . . . .	50
5.8	Comparaison des concentrations obtenues ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) pour tous les éléments étudiés ( $n = 28$ ) par extraction à l'acide acétique ( $C_{\text{échangeable BCR}}$ ; première étape du protocole BCR) et par extraction à l'eau ( $C_{\text{échangeable H}_2\text{O}}$ ). La zone grise représente l'intervalle de confiance, $\rho$ le coefficient de corrélation de Spearman et $p$ la valeur p. La droite pointillée représente la droite 1 : 1 et la droite grise est la droite de régression linéaire ( $y$ ) obtenue après double transformation logarithmique . . . . .	51
5.9	Concentrations totales moyennes ( $\text{mg kg}^{-1}$ , $n = 3$ ; échelle logarithmique) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) pour les sols étudiés . . . . .	52
5.10	Indices de transfert (TF) moyens et écarts types ( $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes pour Cu et Zn (oligo-éléments) dans les sols étudiés. La ligne pointillée rouge représente $TF = 1$ . . . . .	55
5.11	Indices de transfert moyens et écarts types (TF; $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes pour Cd, Sb, As, Pb et Cr (contaminants stricts et émergents) dans les sols étudiés. La ligne pointillée rouge représente $TF = 1$ . . . . .	55
6.1	Concentrations totales ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en éléments traces considérés dans les matières organiques apportées . . . . .	59
6.2	Concentrations totales moyennes ( $\text{mg kg}^{-1}$ , $n = 3$ ; échelle logarithmique) en éléments traces considérés dans la plante selon la modalité appliquée dans les sols étudiés . . . . .	61
6.3	Comparaison des concentrations dans la plante ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; échelle logarithmique) après application de matières organiques ( $C_{\text{apport}}$ ) et des concentrations obtenues dans la plante ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; échelle logarithmique) sans apport de matières organiques ( $C_{\text{sans apport}}$ ) pour tous les éléments considérés. La zone grise représente l'intervalle de confiance, $R^2$ le coefficient de détermination de Spearman. La droite pointillée représente la droite 1 : 1 et $y$ l'équation de la droite de régression obtenue pour chaque apport . . . . .	62
6.4	Analyse en composantes principales (ACP) des concentrations en éléments traces étudiés dans la plante selon les sites d'études pour chaque modalité ( $n = 16$ ) . . . . .	63
7.1	Schéma de synthèse du transferts d'éléments traces considérés dans le système sol-plante entre un sol non contaminé et un sol contaminé . . . . .	68
A.1	Indices de transfert (TF) moyens et écarts types ( $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes en éléments traces considérés dans les sols étudiés. La droite pointillée rouge représente $TF = 1$ . . . . .	IX

- A.2 Analyse en composantes principales (ACP) des concentrations en éléments traces considérés dans la plante selon les modalités ( $n = 16$ ) . . . . . XIV
- A.3 Distribution des rapports de concentrations ( $C_{apport}/C_{sans\ apport}$ ) autour de la médiane hypothétique (0) après transformation. La droite pointillée rouge représente la moyenne de chaque jeu de données . . . . . XIV

# Liste des tableaux

2.1	Principales sources naturelles et anthropiques classées par ordre décroissant de contamination de l'air, de l'eau et du sol en éléments traces (NRIAGU & PACYNA, 1988 ; NRIAGU, 1989 ; PACYNA & PACYNA, 2001 ; BRADL, 2005 ; UNEP, 2013 ; PACYNA et al., 2016) . . . . .	5
2.2	Émissions mondiales annuelles des principaux éléments traces dans l'environnement en $10^3 \text{ t an}^{-1}$ (adapté de PACYNA et al., 2016) . . . . .	6
2.3	Éléments traces susceptibles d'être libérés lors de l'altération de certains minéraux, classés du plus (++) au moins (- -) altérable (adapté de BRADL, 2005) . . . . .	7
2.4	Échelles spatiales de perturbations des cycles géochimiques (adapté de PACYNA et al., 2016) . . . . .	9
2.5	Capacité d'échange cationique (CEC) et point de charge nulle ( $\text{pH}_{PCN}$ ) de certains minéraux communément retrouvés dans les sols (KABATA-PENDIAS, 2004 ; CLOZEL-LELOUP et al., 2009 ; KOSMULSKI, 2009a, 2009b) . . . . .	11
4.1	Statistiques des paramètres de suivi de la serre expérimentale entre le 12/04/2021 et le 09/07/2021 . . . . .	26
4.2	Recouvrements moyens (% , n=2) obtenus par rapport aux échantillons de référence . . . . .	35
4.3	Rapport (%) entre la moyenne des blancs analytiques et la moyenne des échantillons pour l'attaque acide . . . . .	36
4.4	Limite de détection (LD) et de quantification (LQ) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtenues pour les échantillons d'attaque acide et d'extraction (à l'eau et séquentielle) . . . . .	36
A.1	Formes et principales fonctions de certains éléments traces essentiels aux plantes (adapté de KABATA-PENDIAS, 2011) . . . . .	II
A.2	Moyennes et écarts types (n = 2) des paramètres des sols étudiés . . . . .	III
A.3	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; n = 2) en éléments traces considérés dans les sols étudiés, concentrations de fond en Wallonie (PEREIRA et al., 2018) et valeurs seuils (VS ; $\text{mg kg}^{-1}$ ; MONITEUR BELGE, 2018) pour sols à usage agricole (II). Les valeurs avec (*) sont inférieures à VS (II) + écart type et les valeurs avec (**) dépassent les VS (II) . . . . .	IV
A.4	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; n = 3) en éléments traces considérés dans les fractions (échangeable, réductible, oxydable, résiduelle) des sols étudiés . . . . .	V
A.5	Biomasses récoltées moyennes et écarts types (g ; n = 3) des racines, tiges, feuilles et au total pour le maïs selon les modalités étudiées . . . . .	VI

---

A.6	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) pour les sols étudiés . . . . .	VII
A.7	Indices de transfert (TF) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes moyens et écarts types ( $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans les sols étudiés . . . . .	VIII
A.8	Moyennes et écarts types ( $n = 2$ ) des paramètres des matières organiques apportées et gammes de valeurs trouvées dans la littérature pour ces paramètres . . . . .	IX
A.9	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans les matières organiques et fractions massiques (%) apportées par sol étudié . . . . .	X
A.10	Gammes de concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en éléments traces considérés dans les matières organiques selon la littérature (HE et al., 1992; RAVEN & LOEPPERT, 1997; SOUMARÉ et al., 2002; AL CHAMI et al., 2013; CIADAMIDARO et al., 2017) . . . . .	X
A.11	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de compost pour les sols étudiés . . . . .	XI
A.12	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de fumier pour les sols étudiés . . . . .	XII
A.13	Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de résidus d'interculture (restitution) pour les sols étudiés . . .	XIII

# Chapitre 1 : Introduction

Les éléments traces sont des éléments chimiques présents dans tous les compartiments naturels de la Terre, bien qu'en faibles quantités. Ils résultent de sources variées, tant naturelles (altération, émissions biogéniques, *etc.*) qu'anthropiques (métallurgie, transport, agriculture, *etc.*) et peuvent s'accumuler durablement dans les sols (KABATA-PENDIAS, 2011; PACYNA et al., 2016). Or, dans les sols agricoles de nombreux pays, certains éléments traces dépassent le fond pédogéochimique naturel<sup>1</sup> (*e.g.* As, Cd, Zn; HUANG et al., 2016), notamment en Belgique près de zones industrielles, dépassant parfois les valeurs établies par la législation, comme observé en région liégeoise (PEREIRA et al., 2018).

Les éléments traces peuvent être transférés depuis les sols vers les plantes, ce qui soulève de nombreuses questions du point de vue des risques environnementaux et sanitaires (KABATA-PENDIAS, 2004; TREMEL-SCHAUB & FEIX, 2005). En effet, à de fortes concentrations, ces éléments peuvent être toxiques pour les plantes et diminuer les rendements agricoles, ou être accumulés puis transférés à l'humain *via* l'alimentation. Par conséquent, l'évaluation du transfert et de l'accumulation des éléments traces dans le système sol-plante est une priorité, nécessitant de comprendre les facteurs de contrôle pour en limiter les risques.

Le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante est un processus complexe régi par plusieurs facteurs naturels (géochimiques et biologiques) et largement influencés par les activités anthropiques (KABATA-PENDIAS, 2004). La (bio)disponibilité des éléments traces pour la plante est une variable fondamentale pour évaluer le transfert d'éléments traces vers la plante. Les propriétés du sol (pH, potentiel redox, capacité d'échange cationique, teneur en matière organique du sol, *etc.*) contrôlent largement la mobilité des éléments traces, et donc la (bio)disponibilité, en modifiant notamment la spéciation des éléments (KABATA-PENDIAS, 2011).

En vue d'améliorer la qualité des sols agricoles, l'épandage de matières organiques, telles que le compost, le fumier, ou les boues d'épuration sur les sols, est une solution potentielle afin de limiter le transfert d'éléments traces vers la plante (HUANG et al.,

---

1. « Le fond pédogéochimique naturel est la concentration d'un élément chimique dans un sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine » (BAIZE, 1997)

2016). En plus d'être une alternative écologique peu coûteuse aux fertilisants chimiques, ces matières organiques permettent d'augmenter la fertilité chimique et la structuration des sols, et joueraient un rôle sur la mobilité et la (bio)disponibilité de certains éléments traces dans les sols (HUANG et al., 2016). Néanmoins, les effets ne sont pas toujours similaires selon les éléments traces et le type de matières organiques.

Ce mémoire a donc pour but de comprendre comment le transfert d'éléments traces est effectué depuis des sols non contaminés et contaminés vers la plante et de comparer ce transfert après apport de trois types de matières organiques. Pour ce faire, les sols et les matières organiques considérés sont caractérisés, tant au niveau des concentrations en éléments traces que pour les propriétés contrôlant la (bio)disponibilité.

# Chapitre 2 : État de l'art

## 2.1 Généralité sur les éléments traces

### 2.1.1 Définitions

Les 118 éléments du tableau périodique des éléments chimiques sont classés en trois catégories selon leur caractère métallique<sup>1</sup> : les éléments métalliques (métaux alcalins et alcalino-terreux, métaux de transition et post-transition, lanthanides et actinides), les métalloïdes (éléments chimiques à caractère métallique partiel aux propriétés intermédiaires entre les non-métaux et métaux) et les éléments non-métalliques (non-métaux réactifs, halogènes et gaz nobles).

#### Les éléments traces

Le terme « éléments traces » (ET), par opposition aux « éléments majeurs », désigne les éléments chimiques qui sont faiblement concentrés dans un milieu donné (sol, eau souterraine, plante, *etc.*). La concentration limite des éléments traces dépend de la discipline d'étude : en géochimie, ces éléments comptent pour  $<1 \text{ ‰}$  soit  $<1 \text{ g kg}^{-1}$  (ADRIANO, 2001 ; KABATA-PENDIAS, 2011), tandis qu'en sciences biologiques leur concentration ne dépasse pas  $0,1 \text{ ‰}$  (ADRIANO, 2001).

La notion d'éléments traces regroupe différents éléments chimiques, dont les plus étudiés sont les éléments métalliques (Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn, *etc.*) et métalloïdes (As, Sb, *etc.*), mais cela englobe également des éléments non métalliques (*e.g.* Se). Dans le cas où l'on s'intéresse uniquement aux éléments à caractère métallique, le terme « éléments traces métalliques » (ETM) est utilisé. Dans le cadre de ce mémoire, le terme « élément trace » est utilisé principalement pour désigner les éléments métalliques et les métalloïdes.

---

1. Le caractère métallique d'un élément est défini comme étant la tendance de ce dernier à libérer les électrons de valence. Les éléments métalliques sont dits « électropositifs », c'est-à-dire qu'ils ont tendance à former des cations.

### Les métaux lourds

Historiquement, la notion d'« éléments traces » est souvent confondue avec le terme « métaux lourds » dont la définition ne fait pas l'unanimité. En effet, il existe diverses définitions, souvent imprécises, regroupant les métaux sur base de leur masse volumique (généralement  $>3,5 \text{ g cm}^{-3}$ ), masse atomique (élevée ou  $>\text{Na}$ ), nombre atomique (élevé ou  $>20$ ), propriétés chimiques et/ou toxicité (DUFFUS, 2002). Ce terme n'inclut pas certains éléments traces tels que les métaux de faible densité (Al, Ti, *etc.*) ou les métalloïdes (As, Sb, *etc.*).

### Les oligo-éléments, contaminants stricts et micro-polluants métalliques

Les éléments traces peuvent jouer des rôles physiologiques à faible concentration chez les êtres vivants. Par exemple, Co, Cu et Zn sont des « oligo-éléments » (micro-nutriments) pour les plantes (HOODA, 2010 ; KABATA-PENDIAS, 2011). Au contraire, les éléments traces ne présentant aucun rôle essentiel identifié sont considérés comme des « contaminants stricts » pour les plantes, comme c'est le cas de Cr ou Pb. Notons qu'au-delà d'un certain seuil, tout élément trace devient toxique. Ainsi, une autre terminologie peut être utilisée : « éléments traces potentiellement toxiques » (ETPT). Lorsque ces éléments dégradent l'environnement et impliquent des risques potentiels pour les êtres vivants au-delà d'un certain seuil, ils sont qualifiés de « micro-polluants » (TREMEL-SCHAUB & FEIX, 2005).

## 2.1.2 Sources d'émissions naturelles et anthropiques des éléments traces

### Sources d'émissions naturelles

Les éléments traces sont omniprésents dans les compartiments de la géosphère (atmosphère, hydrosphère, lithosphère et cryosphère) et dans la biosphère (plantes, animaux, *etc.* ; RAUCH et PACYNA, 2009). Les sources naturelles majeures d'éléments traces dans l'environnement sont les matériaux parentaux et les minéraux qui les constituent (ADRIANO, 2001). L'érosion (en particulier la suspension de particules transportées par le vent), le volcanisme, les sources biogéniques (composés volatiles ou particules telles que le pollen, spores, *etc.*) contribuent aux émissions naturelles des éléments traces dans l'environnement (Tab. 2.1).

Il existe une disparité en termes de contribution des sources d'émission selon les éléments traces. L'érosion et la mise en suspension dans l'atmosphère de particules de sols compte en moyenne pour 50 % des émissions atmosphériques naturelles de Cr, Mn et V, 20-30 % pour Pb, Sb et Zn, mais seulement  $<10$  % pour Hg et Se (NRIAGU, 1989). Le

volcanisme compte pour 40-50 % des émissions de Cd et Hg et entre 20-40 % des émissions de As, Cr, et Sb. Les émissions biogéniques correspondent à 50 % des émissions de Se, Hg et Mo et entre 30-50 % des émissions de Cu, Pb et Zn (NRIAGU, 1989). En revanche, les embruns marins et les feux de forêts ont une contribution plus faible avec <15 % des émissions d'éléments traces (NRIAGU, 1989).

TABLEAU 2.1 – Principales sources naturelles et anthropiques classées par ordre décroissant de contamination de l'air, de l'eau et du sol en éléments traces (NRIAGU & PACYNA, 1988 ; NRIAGU, 1989 ; PACYNA & PACYNA, 2001 ; BRADL, 2005 ; UNEP, 2013 ; PACYNA et al., 2016)

Sources	Éléments traces	Contribution relative (%)
<b>Naturelles<sup>b</sup></b>		
Altération (érosion, dépôts...)	Co, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn...	~60
Volcanisme (éruption, géothermie...)	As, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Sb...	~20
Biogénique	As, Cu, Hg, Mn, Mo, Se, Zn...	~10
Feux de biomasse	Cu, Mn, Ni, V, Zn...	<10
Aérosols marins (embruns)	As, Cr, Cu, Sb...	<5
<b>Anthropiques<sup>b</sup></b>		
Métallurgie (exploitation minière, fonte...)	As, Cd, Cu, Mn, Zn...	~40
Production énergétique (charbon, pétrole...)	Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V...	~30
Transport (combustible, freins...)	Pb	~30
Traitement des déchets et eaux usées	As, Cr, Cu, Pb, Sb, Zn...	<10
Agriculture (fertilisants, amendements, pesticides)	As, Cu, Zn...	<10

<sup>a</sup> Contributions atmosphériques annuelles relatives d'après NRIAGU (1989). Prend en compte les éléments suivants : As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Sb, Se, V et Zn

<sup>b</sup> Contributions atmosphériques annuelles relatives d'après NRIAGU et PACYNA (1988). Prend en compte les éléments suivants : As, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V et Zn

## Sources anthropiques

Les éléments d'origines anthropiques s'additionnent aux *pools* d'éléments naturels, augmentant les concentrations dans l'air, l'eau et le sol. Ils sont présents au sein de matières premières sous forme d'impuretés comme dans le cas des ressources fossiles (charbon, pétrole) ou des minerais (PACYNA et al., 2016). Des éléments traces spécifiques sont associés à diverses sources d'émissions existantes (Tab. 2.1). L'industrie métallurgique, la combustion d'énergies fossiles et le transport contribuent majoritairement à l'augmentation des concentrations atmosphériques en éléments traces (PACYNA & PACYNA, 2001).

La combustion de combustibles fossiles pour produire de l'énergie représente >85 % des émissions anthropiques atmosphériques de Ni, Sn et V et est également à l'origine d'environ 45-70 % des émissions de Hg et Sb et de <15 % de As et Cu (NRIAGU & PACYNA, 1988 ; PACYNA & PACYNA, 2001). Le secteur métallurgique représente la principale source de Cr, Cu, et Zn (40-65 %) (NRIAGU & PACYNA, 1988). Le transport (principalement la

combustion de gaz d'échappement) compte pour 75 % des émissions de Pb (NRIAGU & PACYNA, 1988 ; PACYNA & PACYNA, 2001). Bien que ces chiffres proviennent d'études parmi les plus complètes à ce jour, ils datent de la fin du XX<sup>e</sup> siècle et ne sont probablement plus d'actualité en raison des avancées technologiques qui visent à réduire les émissions en éléments traces et l'émergence de nouveaux polluants tels que Sb (FILELLA et al., 2009).

### Émissions globales

Les émissions atmosphériques annuelles anthropiques relatives à chaque élément sont généralement inférieure ou du même ordre de grandeur que les émissions atmosphériques annuelles naturelles (rapport des émissions anthropiques et naturelles compris entre 0,3-1,2), hormis pour Cd, Ni, Pb et V où les émissions anthropiques sont plus élevées que les émissions naturelles (Tab. 2.2). Néanmoins, en considérant les émissions et les apports sur les compartiments terrestres, on remarque les quantités d'éléments traces anthropiques apportées au sol (dépôts atmosphériques, fertilisation, etc.) sont les plus élevées. Ces dépôts sont également plus importants que les émissions naturelles.

TABLEAU 2.2 – Émissions mondiales annuelles des principaux éléments traces dans l'environnement en  $10^3 \text{ t an}^{-1}$  (adapté de PACYNA et al., 2016)

Élément trace	Émissions naturelles <sup>a</sup> $10^3 \text{ t an}^{-1}$	Émissions anthropiques				Rapport anthropiques <sup>b</sup> / naturelles (-)
		Air $10^3 \text{ t an}^{-1}$	Eau $10^3 \text{ t an}^{-1}$	Sol $10^3 \text{ t an}^{-1}$	Total $10^3 \text{ t an}^{-1}$	
As	12,0	5,0	41,0	82,0	128,0	0,4
Cd	1,3	3,0	9,4	22,0	34,4	2,3
Cr	44,0	14,7	142,0	896,0	1053,7	0,3
Cu	28,0	25,9	112,0	955,0	1092,9	0,9
Hg	2,5	2,0	4,6	8,3	14,9	0,8
Mo	3,0	2,6	11,0	88,0	101,6	0,9
Ni	30,0	95,3	113,0	325,0	533,3	3,2
Pb	12,0	119,3	138,0	796,0	1053,3	10,0
Sb	2,4	1,6	18,0	26,0	45,6	0,7
Se	9,3	4,6	41,0	41,0	86,6	0,5
V	26,0	240,0	12,0	132,0	384,0	9,2
Zn	45,8	57,0	226,0	1372,0	1655,0	1,2

<sup>a,b</sup> Émissions atmosphériques uniquement

### 2.1.3 Cycles biogéochimiques des éléments traces

Les sources en éléments traces sont impliquées dans les différents processus de transport et de transformation qui font partie des cycles biogéochimiques des élément traces (Fig. 2.1). Ces cycles biogéochimiques interviennent dans tous les compartiments naturels de la Terre.

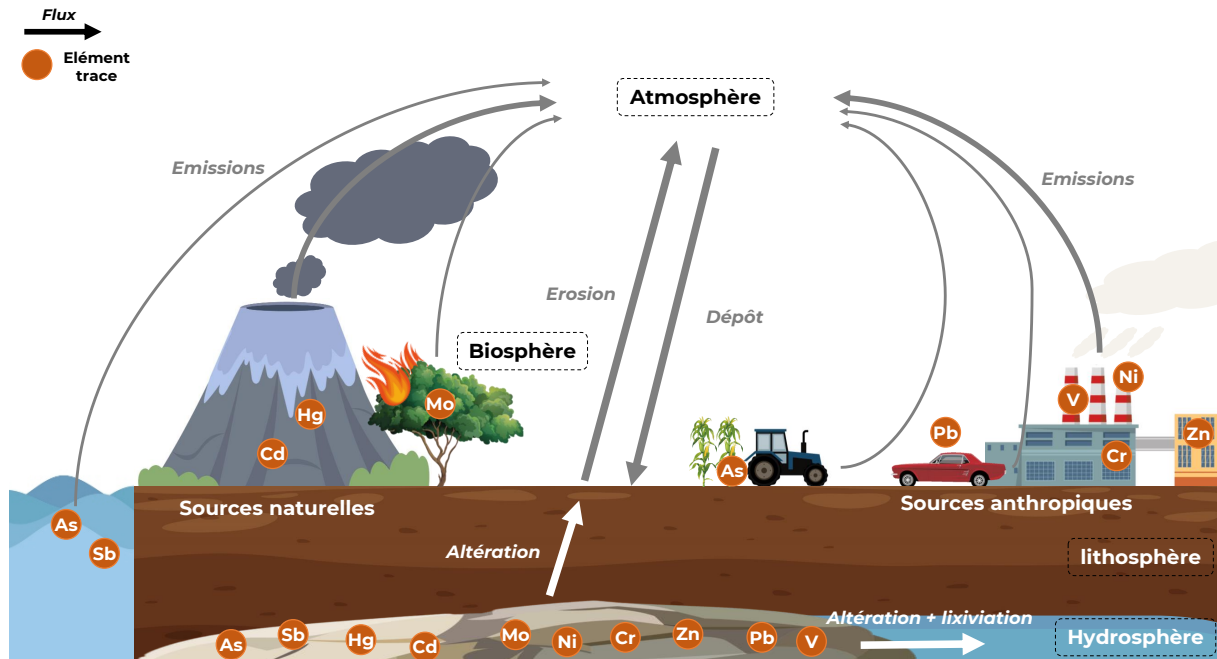


FIGURE 2.1 – Représentation schématique des principaux flux du cycle biogéochimique des éléments traces et des éléments traces associés aux principales sources naturelles et anthropiques

Les éléments traces sont initialement incorporés dans la matrice des minéraux primaires par substitution isomorphique lors de la cristallisation des roches magmatiques (BRADL, 2005 ; UNEP, 2013 ; PACYNA et al., 2016). Dans les sols, en contexte naturel, les concentrations en éléments traces varient selon la nature du matériau parental (Tab. 2.3) et selon les processus d'altération chimique, de désagrégation physique et l'activité biologique se déroulant lors de la pédogenèse (KABATA-PENDIAS, 2011).

TABLEAU 2.3 – Éléments traces susceptibles d'être libérés lors de l'altération de certains minéraux, classés du plus (++) au moins (-) altérable (adapté de BRADL, 2005)

Minéral	Éléments traces	Altérabilité
Olivine	Ni, Co, Mn, Li, Zn, Cu, Mo	++
Biotite	Rb, Ba, Ni, Co, Mn, Se, Li, V, Zn, Cu, Ga	+
Garnet	Mn, Cr, Ga	±
Magnetite	Zn, Co, Ni, Cr, V	-
Quartz	/	--

La spéciation des éléments traces détermine leur mobilité au sein des différentes phases d'un milieu. Dans le sol, les réactions chimiques (oxydo-réduction, complexation, dissolution, *etc.*), physico-chimiques (sorption) et/ou biologiques (biométhylation) ont un impact direct sur le devenir et les fonctions biologiques des éléments traces (PACZYNA et al., 2016). Soulignons que les éléments traces d'origine anthropique existent sous des formes généralement plus biodisponibles que les éléments traces de nature lithogénique (TREMEL-SCHAUB & FEIX, 2005 ; KABATA-PENDIAS, 2011). Les plantes sont des réservoirs intermédiaires par lesquels les éléments traces des sols, provenant en partie des eaux et de l'air, passent à l'être humain et aux autres animaux (KABATA-PENDIAS, 2011).

Par altération chimique des roches et lixiviation des sols, les éléments traces sont libérés sous forme d'ions et transférés vers les eaux naturelles (souterraines et de surface). D'autres processus (micro-)biologiques peuvent contrôler ces processus. En milieu aqueux, les éléments traces sont transportés sous trois formes (KABATA-PENDIAS, 2011) : ions libres, complexes (*e.g.* complexes organométalliques) ou colloïdes (*i.e.* adsorbés à des particules organiques ou minérales).

Dans l'atmosphère, les éléments traces existent sous forme d'aérosols (*i.e.* associés à des particules organiques ou minérales dans l'air) et à l'état gazeux pour les éléments plus volatiles comme As, Hg, Se, *etc.* (ADRIANO, 2001 ; KABATA-PENDIAS, 2011 ; PACZYNA et al., 2016). Le temps de séjour dans l'air et la distance à laquelle sont déposés les éléments traces sont inversement proportionnels au diamètre et à la densité des particules. À l'état gazeux, ils vont être distribués sur de plus grandes distances. C'est par voie atmosphérique que la majorité des éléments traces sont transportés puis déposés (par voie humide ou sèche) dans les autres compartiments (sols, eaux, végétation, *etc.* ; KABATA-PENDIAS, 2011).

L'être humain joue un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments traces en perturbant les flux naturels sur des échelles spatiales (Tab. 2.4) et temporelles. La mobilisation des éléments par des activités anthropiques dépassent annuellement la mobilisation naturelle (Tab. 2.2). Cependant, en considérant tous les compartiments à l'échelle de la planète, les flux massiques totaux dans le système naturel (formation de la croûte terrestre, la subduction, l'érosion, les dépôts océaniques, *etc.*) dépassent les flux massiques d'éléments anthropiques (extraction minière, production de métaux et consommation de métaux, *etc.* ; RAUCH et PACZYNA, 2009). La prise en compte de la temporalité de ces flux est également importante : les activités anthropiques perturbent les cycles biogéochimiques sur le court terme, contrairement aux flux naturels qui se déroulent sur le long terme (KABATA-PENDIAS, 2011).

TABLEAU 2.4 – Échelles spatiales de perturbations des cycles géochimiques (adapté de PACYNA et al., 2016)

Élément trace	Échelle de perturbation <sup>a</sup>		
	Globale	Régionale	Locale
As	-	+	+
Cd	-	+	+
Cr	-	+, c	+
Cu	-	+	+
Hg	+	+	+
Mo	-	+	+
Ni	-	+	+
Pb	+	+	+
Sb	-	+	+
Se	+	+	+
V	-	+, c	+
Zn	-	+	+

<sup>a</sup> (+) signifie que les perturbations sont importantes, (-) signifie qu'il n'y a pas de perturbation, (c) signifie qu'elles sont renforcées par la mobilisation des matériaux de la croûte terrestre

## 2.2 Les éléments traces dans le sol

### 2.2.1 Distribution et formes chimiques des éléments traces dans le sol

Les éléments traces dans le sol sont distribués entre les phases solides et aqueuses (voire gazeuses) sous différentes formes chimiques (TACK, 2010). Il existe deux grandes catégories d'espèces chimiques d'éléments traces dans le sol (Fig. 2.2) : (1) les espèces dissoutes dans la solution de sol ; et (2) les espèces liées à la phase solide minérale et/ou organique du sol. Les processus physiques, chimiques et biologiques du sol déterminent la spéciation, la redistribution, la mobilité et finalement la biodisponibilité des éléments traces.

Comme observé en milieu aqueux, de nombreux éléments traces dans la solution du sol existent sous forme ionique libre en tant que cations hydratés ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , *etc.*) ou oxyanions ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , *etc.* ; TACK, 2010). Le chrome se trouve notamment sous forme hexavalente (Cr(VI)) en tant que  $\text{CrO}_4^{2-}$  qui est une forme instable principalement introduite dans les sols par les activités anthropiques (TACK, 2010). L'arsenic tend aussi à former des oxyanions en solution : à pH entre 4-8, il existe sous forme d'arséniate ( $\text{AsO}_4^{3-}$ , As(V)) alors qu'au dessus d'un pH 8 il est convertit en arsénite ( $\text{AsO}_3^{3-}$ , As(III) ; TACK, 2010).

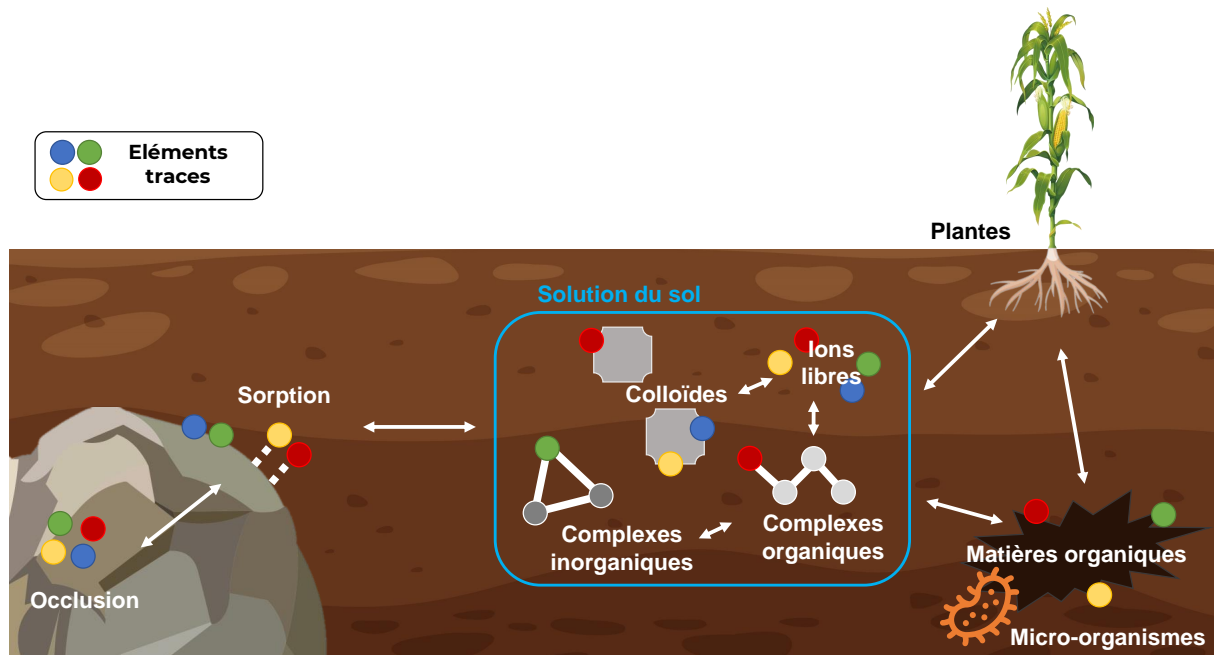


FIGURE 2.2 – Représentation schématique des différents pools d'éléments traces dans le sol (adapté de TACK, 2010)

Certains éléments traces peuvent exister sous forme de complexes organiques, *i.e.* l'élément est chimiquement lié à un atome de carbone d'un groupe organique, sous forme de complexes de coordination, *i.e.* l'élément trace est lié à une molécule organique par l'intermédiaire d'un hétéroatome (*e.g.* O, N) ou sous forme de complexes inorganiques, *i.e.* l'élément trace (cation) forme une liaison avec un anion inorganique (ADRIANO, 2001; KABATA-PENDIAS, 2004; TACK, 2010). Les complexes organiques peuvent être formés avec des molécules organiques en solution (acides organiques), par des réactions biologiques telle que la biométhylation ou des processus industriels. Par exemple, As peut être méthylyé pour former du monométhylarsonate [ $\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ ] ou du diméthylarsonate ( $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ ; TACK, 2010). Le plomb peut être retrouvé dans le sol en tant que tétraéthyle de plomb ( $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{Pb}$ ) ou tétraméthyle de plomb ( $(\text{CH}_3)_4\text{Pb}$ ) qui sont utilisés dans le diesel comme additif antidétonant. Les complexes inorganiques sont formés par des ligands tels que  $\text{OH}^-$  (*e.g.*  $\text{ZnOH}^+$ ),  $\text{CO}_3^{2-}$  (*e.g.*  $\text{CuCO}_3$ ) ou  $\text{Cl}^-$  (*e.g.*  $\text{CdCl}_2$ ; TACK, 2010).

Les éléments peuvent également être inclus dans différentes phases solides existant dans le système du sol, comme la matière organique, les oxyhydroxydes de Fe et de Mn, les carbonates ou, dans les sols réduits, les sulfures (TACK, 2010). Les éléments traces qui sont superficiellement adsorbés ou complexés avec des composants de la phase solide tels que les minéraux argileux, les oxyhydroxydes de Fe et Mn ou la matière organique sont plus ou moins échangeables avec la solution du sol. Les éléments traces peuvent également former des précipités lorsque leur solubilité est faible. Les éléments traces incorporés dans

la structure des minéraux du sol ne sont pas directement disponibles. Ils peuvent être libérés sur de grandes échelles de temps lors de l'altération progressive des minéraux.

## 2.2.2 Paramètres modulant la mobilité des éléments traces dans les sols

### La capacité d'échange cationique

La CEC d'un sol est une mesure de la quantité de sites de surface qui peuvent retenir les ions chargés positivement (cations) par des forces électrostatiques (TACK, 2010). Elle est exprimée en quantité de charge par masse de sol ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ).

La CEC d'un sol est directement liée à sa texture et donc la mobilité des éléments traces dans le sol (TACK, 2010 ; KABATA-PENDIAS, 2011). La fraction argileuse ( $<2 \mu\text{m}$ ) dispose d'une plus grande surface spécifique et réactivité de surface, *i.e.* une plus grande CEC, que les limons ( $2 \mu\text{m} - 20 \mu\text{m}$ ) et les sables ( $20 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$ ). En fonction du type de minéral faisant partie de la fraction argileuse, la CEC du sol sera plus ou moins importante : les minéraux secondaires (phyllosilicates, oxyhydroxydes de Fe et Mn, *etc.*) présentent généralement une plus grande CEC que les minéraux primaires (Tab. 2.5). Si la sorption des éléments traces depuis la solution de sol se déroule principalement à la surface de ces constituants (sous forme de colloïdes), elle peut également se produire sur les surfaces internes des structures minérales, tels que les espaces interfoliaires des phyllosilicates.

TABLEAU 2.5 – Capacité d'échange cationique (CEC) et point de charge nulle ( $\text{pH}_{PCN}$ ) de certains minéraux communément retrouvés dans les sols (KABATA-PENDIAS, 2004 ; CLOZEL-LELOUP et al., 2009 ; KOSMULSKI, 2009a, 2009b)

Minéral	Type	CEC ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ )	$\text{pH}_{PCN}$
Quartz	Tectosilicate	7	$\sim 2$
Kaolinite	Phyllosilicate	3-22	2-4,6
Illite	Phyllosilicate	20-50	2,5
Halloysite	Phyllosilicate	3-57	-
Montmorillonite	Phyllosilicate	80-150	2,5
Goethite	Oxyhydroxyde de Fe	160	4-9
Vermiculite	Phyllosilicate	10-200	-

Avec une CEC de l'ordre de  $100-300 \text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , la matière organique du sol est une source de charges négatives et peut donc contribuer de façon importante à la CEC d'un sol (TACK, 2010). Elle comprend : (1) des macromolécules telles que les polysaccharides et les protéines ; et (2) des molécules simples telles que les sucres et les acides aminés. Les interactions avec les éléments traces n'impliquent pas seulement les réactions de sorption, mais également la formation de complexes organométalliques en solution, l'échange d'ion

ou la complexation de surface (TACK, 2010; GUPTA et al., 2019). Lorsque le pH est supérieur à 6-7, la matière organique forme des complexes en solution, principalement avec les cations divalents (TACK, 2010). L'ordre général d'affinité des cations complexés par la matière organique est le suivant :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  (ADRIANO, 2001). Si la concentration en cation est suffisante, il y a floculation et le complexe se comporte alors comme un colloïde.

### Le pH et le potentiel rédox

Le pH et le potentiel redox ( $E_h$ ) de la solution du sol influencent directement et indirectement tous les processus physico-chimiques dans le sol, ce qui détermine également le comportement des éléments traces dans le sol. Les effets du pH et du potentiel redox sont spécifiques aux éléments traces : la solubilité des éléments traces qui existent sous forme cationique ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , *etc.*) augmente généralement avec la diminution du pH tandis que les éléments sous forme anioniques ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ , *etc.*), sont plus mobiles en conditions alcalines (Fig. 2.3; TACK, 2010).

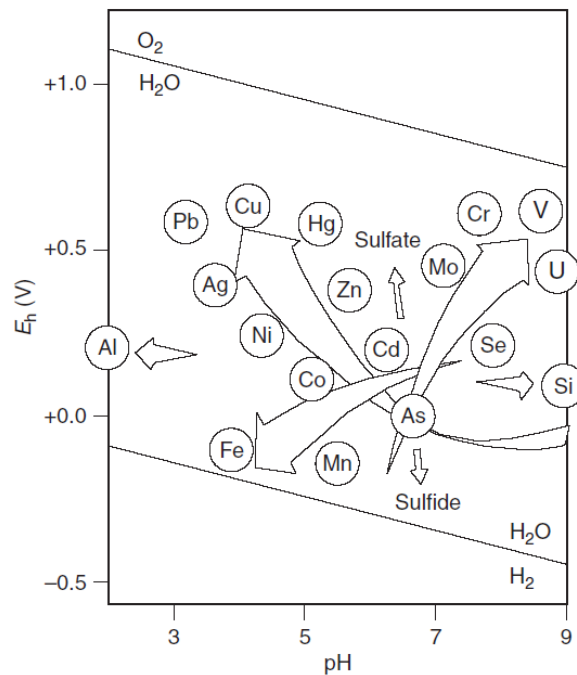


FIGURE 2.3 – Représentation schématisée des principales tendances à l'augmentation des mobilités des éléments dans les sols (flèches qui s'élargissent) en fonction du potentiel redox et du pH (FÖRSTNER, 1993)

Divers facteurs expliquent ce comportement différent entre les cations et les anions. Lorsque le pH de la solution du sol diminue, l'activité des ions  $\text{H}^+$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  (et leur hydroxyde chargé positivement) augmente (TACK, 2010). Cela implique qu'ils vont entrer en compétition avec les éléments traces cationiques pour les sites de sorption négatifs de la CEC. Ces sites, dont la charge négative est issue de la dissociation des groupes OH

de surface sur les minéraux ou des groupes fonctionnels sur les matières organiques, sont neutralisés par protonation. De plus, des charges positives peuvent apparaître lorsque  $H^+$  forme une liaison covalente avec les hydroxydes de Fe et Mn ou sur les groupes fonctionnels de la matière organique (TACK, 2010). Ainsi, la mobilité des éléments traces formant des cations libres en solution augmente avec une diminution du pH tandis que les éléments traces anioniques ont un comportement inverse.

Dans la gamme de pH habituellement rencontrée dans les sols (pH 4-8), la surface des phyllosilicates et de la matière organique a une charge net négative et se comporte comme un échangeur de cations (SADIQ, 1997; TACK, 2010). En revanche, les oxyhydroxydes de Fe ont tendance à avoir une charge nette positive et donc à adsorber des oxyanions depuis la solution de sol (SADIQ, 1997). La charge nette de surface d'un constituant du sol dépend du point de charge nul ( $pH_{PCN}$ ) du minéral (Tab. 2.5), *i.e.* « la valeur du pH pour laquelle la charge globale de surface du solide est nulle<sup>2</sup> » (CLOZEL-LELOUP et al., 2009). D'autres processus, tels que la chimisorption ou l'échange de ligands, peuvent expliquer l'adsorption d'éléments traces sur la phase solide du sol (TACK, 2010).

Dans les sols, la plupart des éléments traces n'existent qu'à un seul état d'oxydation comme pour Cd, Pb ou Zn, alors que As, Cr et Se peuvent se trouver à différents états d'oxydation (TACK, 2010). Le changement d'état rédox d'un milieu entraîne une modification de la spéciation des éléments traces et donc de leur comportement et mobilité dans le sol. Généralement, les éléments traces ont tendance à être moins mobiles dans des conditions réductrices que dans des conditions oxydantes (Fig. 2.3; TACK, 2010). Par exemple, Cr existe sous deux états d'oxydation dont la forme réduite  $Cr^{3+}$  est assez insoluble dans l'eau, tandis que la forme oxydée  $Cr^{6+}$  est très soluble et biodisponible (GUPTA et al., 2019). L'activité biologique (microorganismes, plantes) induit des conditions réductrices lorsque les conditions sont anaérobies ou anoxiques. En conditions réductrices, Fe et Mn sont sous forme réduite, *i.e.*  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ , plus solubles que leur forme oxydée (Fig. 2.3) présente sous forme d'hydroxyde de Fe(III) et Mn(III-IV). La dissolution de ces hydroxydes peut résulter en la libération d'éléments traces adsorbés à leur surface et occlus dans la matrice de ces hydroxydes (TACK, 2010). Les conditions oxydantes et aérobies favorisent également la minéralisation de la matière organique, libérant ainsi les éléments traces associés tels que Cu, Cd, Hg, Pb ou Zn (FÖRSTNER, 1993).

---

2. Lorsque le pH du sol est supérieur au  $pH_{PCN}$ , la surface du solide est nettement chargée négativement; lorsque le pH du sol est inférieur au  $pH_{PCN}$ , la surface du solide est nettement chargée positivement.

## 2.3 Les éléments traces dans les plantes

### 2.3.1 Fonctions physiologiques et formes des éléments traces dans les plantes

Dix-sept éléments traces (Al, B, Br, Cl, Co, Cu, F, Fe, I, Mn, Mo, Ni, Rb, Si, Ti, V et Zn) sont connus pour être essentiels à toutes les plantes (KABATA-PENDIAS, 2011). En revanche, plusieurs s'avèrent nécessaires pour quelques espèces seulement, et d'autres sont connus pour avoir des effets stimulants sur la croissance des plantes, mais leurs fonctions ne sont pas encore complètement connues (Annexe - Tab. A.1). Les voies métaboliques dans lesquelles les éléments traces sont impliqués sont diverses : la respiration, la photosynthèse, la fixation et l'assimilation de certains nutriments majeurs (N, S, *etc.*), *etc.* Les éléments traces du groupe des métaux de transition sont connus pour être impliqués dans les systèmes enzymatiques, notamment en tant que transporteurs d'électrons (Cu, Fe, Mn et Zn ; BOWEN, 1979).

### 2.3.2 Biodisponibilité

La biodisponibilité d'un élément trace pour une plante peut être définie comme étant le potentiel de la plante à absorber cet élément depuis l'environnement abiotique (*i.e.* par voie externe) dans la mesure où l'élément peut intervenir dans le métabolisme de la plante (ADRIANO, 2001). Ainsi, les propriétés de la plante et du sol (pH,  $E_h$ , CEC, texture, matière organique du sol, *etc.*), qui dictent la spéciation des éléments traces dans le sol (*cf.* section 2.2.1), influencent la biodisponibilité des éléments traces. En effet, les formes libres en solution ou échangeables (liées à la CEC) sont plus disponibles que les éléments traces fixés dans la matière organique ou dans les minéraux primaires ou secondaires (KABATA-PENDIAS, 2011).

### 2.3.3 Transfert des éléments traces dans les plantes

#### Absorption racinaire

L'absorption racinaire est le processus principal de transfert des éléments traces de l'environnement vers la plante. Ce type de transfert dépend principalement du génotype de la plante, des propriétés du sol et du climat (KABATA-PENDIAS, 2011). Le moteur principal de l'absorption racinaire est la transpiration. Le flux d'éléments traces au niveau de la rhizosphère est régit par les mouvements d'eau dans le sol induits par transpiration (SHEORAN et al., 2016 ; GUPTA et al., 2019). Les propriétés physico-chimiques de la rhizosphère (pH,  $E_h$ , *etc.*), contrôlées par les exsudats racinaires et les microorganismes, influencent les processus d'absorption des éléments traces.

Différentes stratégies sont employées par les plantes pour absorber les éléments traces. Les plantes acidifient la rhizosphère par libération de  $H^+$  *via* des pompes à protons ( $H^+$ -ATPases) ce qui augmente la solubilité des éléments traces dans la rhizosphère (DALCORSO et al., 2014). Les exsudats racinaires, qui comprennent divers composés organiques tels que les acides aminés, les phytosidérophores, *etc.*, contrôlent également la solubilité des éléments traces en : (1) modifiant le pH et le  $E_h$  de la solution du sol à proximité des racines ; et (2) en formant des complexes stables avec les éléments traces (HINSINGER et al., 2006).

Les cations tels que  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , *etc.*, peuvent être adsorbés par échange d'ions spécifiques aux parois de l'épiderme racinaire en raison de la charge négative de surface (due aux constituants : pectine, cellulose, glycoprotéine ; KRZESŁOWSKA, 2011 ; ARIF et al., 2016) ou directement absorbés par les racines *via* un processus passif, *i.e.* non métabolique, impliquant la diffusion des ions de la solution externe vers les cellules racinaires le long d'un gradient de concentration. Les éléments traces sont accumulés dans l'apoplaste de la racine et peuvent suivre deux voies selon l'élément : (1) ils entrent dans les cellules de la racine et sont retenus par les composants intracellulaires ; (2) ils sont transloqués radialement dans la stèle racinaire par voie apoplastique et/ou symplastique et transportés dans le xylème et le phloème (Fig. 2.4 ; DALCORSO et al., 2014).

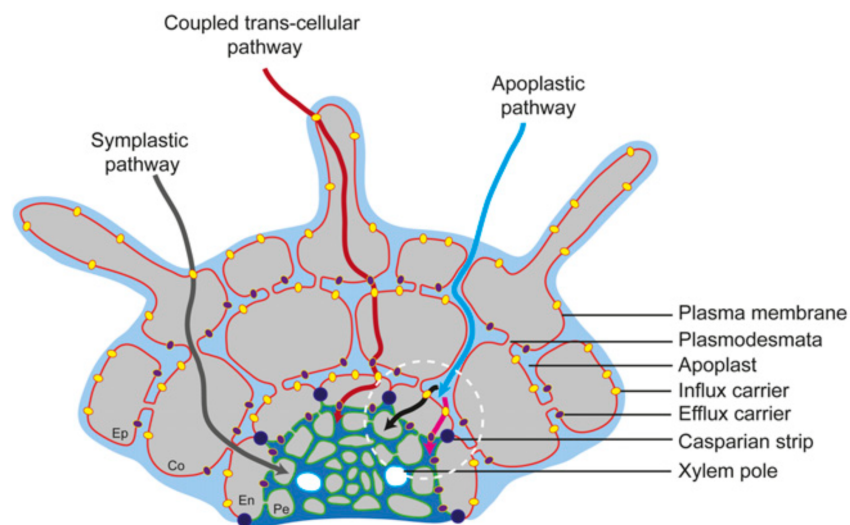


FIGURE 2.4 – Vue schématique des trois différentes voies impliquées dans la translocation des éléments traces du sol vers l'endoderme (BARBERON & GELDNER, 2014)

## Translocation

Le transport des ions à l'intérieur des tissus et organes végétaux implique de nombreux processus (Tab. 2.5). Le flux de transpiration conduit la sève du xylème vers les parties aériennes de la plante, où les métaux peuvent être alloués aux tissus aériens. Ce transport depuis les racines vers les parties aériennes est principalement effectué *via* des ligands ché-

lateurs (acides organiques : acides citriques, maliques et aminés, *etc.*; KABATA-PENDIAS, 2011; DALCORSO et al., 2014). Ces ligands évitent aux éléments traces (principalement les métaux de transition) d'induire un stress oxydatif et facilitent la translocation des ions dans le système vasculaire de la plante. Aux niveaux des parties aériennes, les éléments traces sont livrés aux cellules et distribués dans tous les différents compartiments subcellulaires (vacuole, mitochondries, *etc.*). Les éléments traces peuvent également être redistribués *via* le phloème, qui transporte les produits de la photosynthèse, les nutriments et les hormones depuis les parties aériennes vers les autres organes de la plante (*e.g.* les racines). Ce transport se fait de façon semblable au transport dans le xylème. Notons que de nombreux autres facteurs tels que le pH, l'état d'oxydoréduction, les éléments traces concurrents, l'hydrolyse, la polymérisation et la formation de sels insolubles (phosphate, oxalate, *etc.*) régissent la mobilité des métaux dans les tissus végétaux.

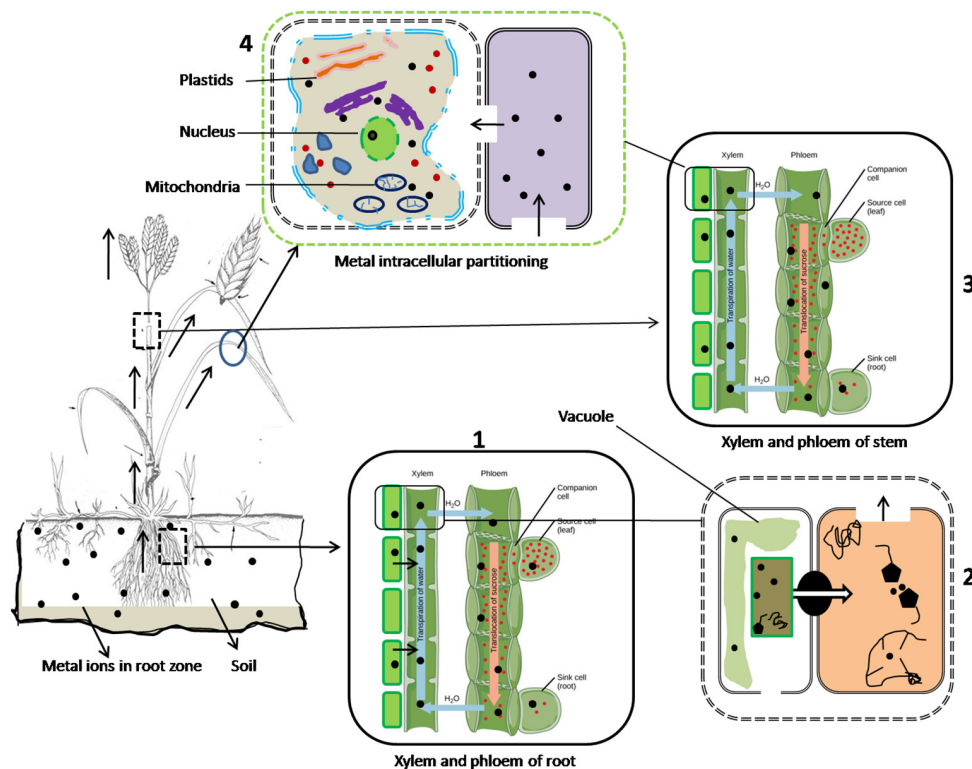


FIGURE 2.5 – Principales voies d'absorption et de transport des métaux dans les plantes : lors de l'absorption des racines, les éléments traces sont chargés dans le xylème (1) sous forme d'ions libres ou de formes conjuguées (2). En suivant le flux d'eau, les ions sont délivrés à la pousse, en sortant du xylème (3). Dans les tissus aériens, les ions sont livrés aux cellules et répartis au niveau subcellulaire (oligo-éléments) ou détoxifiés (contaminants) (4). Une petite partie des éléments traces peut être transférée dans le phloème et retourner dans les tissus de la racine (3) (DALCORSO et al., 2014)

## Absorption foliaire

L'absorption foliaire, bien que moins importante que l'absorption racinaire, est régie par plusieurs facteurs : (1) les propriétés de surface des feuilles ; et (2) le dépôt atmosphérique d'éléments traces sur la feuille (KABATA-PENDIAS, 2011 ; GUPTA et al., 2019). En cas de pollution atmosphérique (agriculture, industries, *etc.*), une forte proportion d'éléments traces peut pénétrer dans les tissus végétaux. Certains éléments traces (*e.g.* Pb) ont tendance à peuvent être lessivés du feuillage des plantes (pluiolessivats) jusqu'au sol, notamment par les pluies acides, tandis que d'autres (*e.g.* Cd, Cu, Zn) semblent être préférentiellement absorbés par les feuilles. Les éléments traces absorbés peuvent être transloqués *via* le phloème vers d'autres tissus végétaux, y compris les racines où certains éléments traces semblent s'y accumuler (*e.g.* Cu).

### 2.3.4 Indices de transfert

Le transfert des éléments traces du sol à la plante est l'une des principales voies d'entrée dans le réseau trophique et revêt une grande importance dans l'étude des risques pour la santé animale et humaine. Afin d'évaluer la capacité des plantes à absorber les éléments traces du sol et de quantifier le transfert et l'accumulation des éléments dans les différents organes de la plante, on peut utiliser différents indices de transfert (ANTONIADIS et al., 2017b ; BUSCAROLI, 2017).

#### Indice sol-plante

Diverses dénominations existent pour l'indice sol-plante : coefficient de transfert (TC), facteur de bioconcentration (BCF), facteur de bioaccumulation (BAF), *etc.* (ANTONIADIS et al., 2017b ; BUSCAROLI, 2017). Pour évaluer la capacité d'une plante à absorber des éléments, on calcule un rapport entre les concentrations d'éléments dans la ou les parties de la plante (respectivement  $C_{plante}$  et  $C_{organe}$ ) et les concentrations d'éléments dans le sol ( $C_{sol}$ ) sur lequel la plante croît (Eq. 2.1 ; Eq. 2.2 ; ANTONIADIS et al., 2017b).

$$TC_{sol-plante} = \frac{C_{plante}}{C_{sol}} \quad (2.1)$$

$$TC_{sol-organe} = \frac{C_{organe}}{C_{sol}} \quad (2.2)$$

Ce type d'indice dépend aussi bien des propriétés de la plante (capacité à absorber et à transférer les éléments traces au sein de la plante) que des propriétés du sol (biodisponibilité ; ANTONIADIS et al., 2017b). La nature de l'élément étudié peut également influencer ces valeurs, au vu de leurs fonctions biologiques. La biodisponibilité tient compte de la

concentration disponible dans le sol, ce qui ne correspond généralement pas à la concentration totale (*e.g.* éléments traces des minéraux silicatés) (BUSCAROLI, 2017). Un  $TC = 1$  est typique de plante indicatrices, *i.e.* reflétant les concentrations en éléments traces dans le sol (BAKER, 1981).

### Facteur de translocation

Un autre d'indice, appelé facteur de translocation (TF), permet d'évaluer la capacité des plantes à transférer des éléments traces depuis les racines vers les parties aériennes (Eq. 2.3; ANTONIADIS et al., 2017b). Les parties aériennes ( $C_{parties\ aeriennes}$ ) comprennent la/les tige(s) ou les feuilles, mais on peut adapter cet indice pour des organes individuels (respectivement  $C_{tige}$  ou  $C_{feuilles}$ ). Notons que le choix de l'organe aérien a son importance étant donné que les éléments traces ne sont pas distribués uniformément au sein de la plante.

$$TF = \frac{C_{parties\ aeriennes}}{C_{racine}} \quad (2.3)$$

Un  $TF < 1$  est caractéristique de plantes « stabilisatrices » (*excluders*) qui maintiennent des concentrations constantes dans les parties aériennes en deçà d'un seuil de tolérance, alors qu'un  $TF > 1$  est caractéristique de plantes tolérantes (BAKER, 1981; ANTONIADIS et al., 2017b). Les plantes (hyper)accumulatrices sont capables d'absorber des métaux au-delà des concentrations de fond établies et plus que d'autres espèces provenant des mêmes sols (KABATA-PENDIAS, 2011). Ce type d'indice a donc deux utilités : il permet d'une part d'évaluer le transfert éventuel d'éléments traces dans la chaîne alimentaire (organes d'intérêt) et d'autre part permet d'identifier des plantes phytoremédiatrices dans des environnements pollués (BUSCAROLI, 2017).

#### La phytoremédiation

La « phytoremédiation » peut être définie comme étant l'utilisation de plantes et de microorganismes associés pour réduire, dégrader ou immobiliser des polluants (KABATA-PENDIAS, 2011). La « phytostabilisation » ( $TF < 1$ ) permet de réduire la mobilité des éléments traces par adsorption. La « phytoextraction » ( $TF > 1$ ) est l'utilisation de plantes (hyper)accumulatrices qui absorbent les polluants.

## 2.4 Les apports de matières organiques comme levier

### 2.4.1 Utilisation des apports de matières organiques

Dans une optique d'amélioration des pratiques culturales, les amendements organiques comme le compost, le fumier, la restitution de couvert d'interculture, *etc.*, sont des alternatives peu coûteuses et écologiques comparées aux intrants chimiques (HUANG et al., 2016). En Région wallonne, la production annuelle de matières organiques s'élève à environ 2,5 millions de tonnes de matières sèches, dont 60 % est issus d'effluents d'élevages (*e.g.* fumier) et 5 % consiste en des déchets verts (potentiellement compostables; CULOT, 2005).

Le « compostage » est le processus d'humification et de stabilisation de déchets organiques, tels que les déchets verts, le fumier, les boues d'épurations, *etc.* par des microorganismes (HUANG et al., 2016). D'autres matières organiques non compostées sont également utilisées, telles que la restitution de couvert d'interculture.

L'apport de ces matières organiques ont notamment l'avantage d'améliorer la structure et la fertilité du sol, d'augmenter l'activité microbienne du sol, la biomasse et la croissance des cultures. Elles sont décomposées et transformées par les microorganismes et enzymes du sol en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ions minéraux et en acides organiques, et peuvent interagir avec les éléments traces présents dans le sol.

### 2.4.2 Interactions entre les matières organiques et les éléments traces

Différents types de réactions sont impliqués entre les matières organiques et les éléments traces. Les matières organiques contiennent une variété de groupes fonctionnels comme les carboxyles, carbonyles ou phénols (KUMAR et al., 2013) qui peuvent complexer les éléments traces (HUANG et al., 2016). Outre les substances organiques, les microorganismes et les constituants inorganiques, qui constituent les matières compostés, peuvent également jouer un rôle dans l'adsorption des éléments traces (HETTIARACHCHI et al., 2003; del CARMEN VARGAS-GARCÍA et al., 2012). Par exemple, Pb peut être biosorbé par des microorganismes issus du processus de compostage (del CARMEN VARGAS-GARCÍA et al., 2012), tandis que Cd peut être adsorbé quasi irréversiblement sur la fraction inorganique (HETTIARACHCHI et al., 2003). Les matières organiques peuvent également adsorber les éléments traces directement sur leur surface ou indirectement sur les particules minérales du sol en modifiant les propriétés physico-chimiques du sol (pH,  $E_h$ , *etc.*).

Les réactions de précipitation peuvent également avoir lieu lorsque les éléments traces forment des complexes stables insolubles avec les acides organiques (*e.g.* Cu) ou les composés phosphorés (*e.g.* Pb) provenant de la matière organique apportée (GARCIA-MINA, 2006 ; KATOH et al., 2014). Ces réactions sont favorisées avec une augmentation du pH. Les réactions rédox sont particulièrement importantes pour les éléments traces qui montrent plusieurs états d'oxydoréduction (*e.g.* As, Cr). Elles prennent place *via* : (1) certains groupes fonctionnels actifs dans ces réactions (*e.g.* quinones ; YUAN et al., 2011) ; et (2) l'oxydation des matières organiques apportées (HASHIMOTO et al., 2011).

L'apport de matières organiques (*e.g.* compost, fumier), réduit généralement les formes disponibles des éléments traces pour les plantes ce qui peut potentiellement réduire l'accumulation d'éléments traces dans les plantes (HUANG et al., 2016). Toutefois, ces apports jouent un rôle différent selon la nature de l'élément trace. En effet, As, qui se trouve principalement sous forme anionique dans les sols, a tendance à être plus mobile et disponible après un apport de matières organiques que les éléments qui forment des cations sont fixés sur la matière organique (UDOVIC & MCBRIDE, 2012). Le type, la composition et la stabilité des matières organiques peut également influencer la disponibilité des éléments traces dans le sol et potentiellement vers la plante (HUANG et al., 2016). Les matières organiques peuvent contenir des éléments traces sous formes : (1) disponibles, adsorbés aux molécules organiques ; ou (2) non disponibles, liés dans la structure chimique de la matière organique (HE et al., 1992 ; SOUMARÉ et al., 2002). De plus, selon la décomposabilité de ces matières organiques ou les modifications des conditions du sol (*e.g.* variation du pH) avec le temps, elles deviennent moins stables et peuvent libérer les éléments traces précédemment fixés (ARIF et al., 2016).

Dès lors, différents effets antagonistes peuvent être observés selon la nature des éléments traces, les différents type de sols, la disponibilité des éléments traces dans ces sols, l'espèce végétale considérée, la diversité des matières organiques apportées, *etc.* Il est donc important de considérer tout ces facteurs lorsque l'on étudie le transfert des éléments traces dans le système sol-plante.

# Chapitre 3 : Objectifs

Le transfert d'éléments traces vers la plante est contrôlé par des comportements complexes et peut, *in fine*, générer des risques pour la plante et pour l'humain en cas de contamination des sols.

L'objectif général de ce mémoire est d'évaluer le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante en conditions contrôlées et l'influence de l'apport de matières organiques sur ce transfert dans des sols agricoles non contaminés et contaminés. Un sol non contaminé, deux sols contaminés par des activités anthropiques et un sol naturellement contaminé sont échantillonnés en Région wallonne. Une expérimentation en serre est réalisée sur du maïs (*Zea mays*) sur ces différents sols et pour quatre modalités testées : sans apport, compost, fumier et restitution de couvert végétal. Les éléments traces étudiés comprennent deux oligo-éléments (Cu, Zn), trois contaminants stricts (As, Cd, Pb) et un polluant émergent (Sb).

De cet objectif général en découlent deux sous-objectifs :

1. *Évaluer l'influence de la nature du sol sur le transfert d'éléments traces vers la plante.*

Pour ce faire, une caractérisation des sols (pH, teneur en carbone et azote total, CEC, granulométrie et concentration des éléments traces considérés) et des plantes (concentrations en éléments traces considérés) en laboratoire est réalisée. Une extraction sélective est effectuée pour déterminer la distribution des éléments traces dans les différentes fractions du sol, et ainsi permettre d'évaluer la biodisponibilité des éléments traces pour les plantes. L'évaluation du transfert entre le sol et la plante est possible *via* le calcul d'indices de transfert.

2. *Évaluer l'influence de l'apport de matière organique sur le transfert d'éléments traces vers la plante.*

Pour ce deuxième sous-objectif, les matières organiques apportées (compost de déchets verts, fumier de bovin et restitution de couvert d'interculture) sont caractérisées (teneur en carbone et azote total, CEC et concentration en éléments traces considérés) et les éléments traces accumulés dans la plante sont comparés entre les quatre modalités et les différents sols.

# Chapitre 4 : Matériels et méthodes

## 4.1 Sites d'études

### 4.1.1 Contexte géographique et climatique

L'étude est réalisée sur des sols provenant de quatre sites agricoles en Wallonie (Belgique - Fig. 4.1) : le centre Alphonse de Marbaix (ferme expérimentale de l'UCLouvain) à Corroy-le-Grand (province du Brabant Wallon), Bressoux et Sainte-Walburge qui sont des quartiers administratifs de la ville de Liège (province de Liège), et Aubange (province de Luxembourg). Les sites de Marbaix, Sainte-Walburge et Bressoux sont choisis sur base d'un gradient de concentrations en éléments traces croissantes, tandis que le site d'Aubange est choisi en raison de la contamination naturelle en certains éléments traces due à la lithologie du site (PEREIRA et al., 2018).

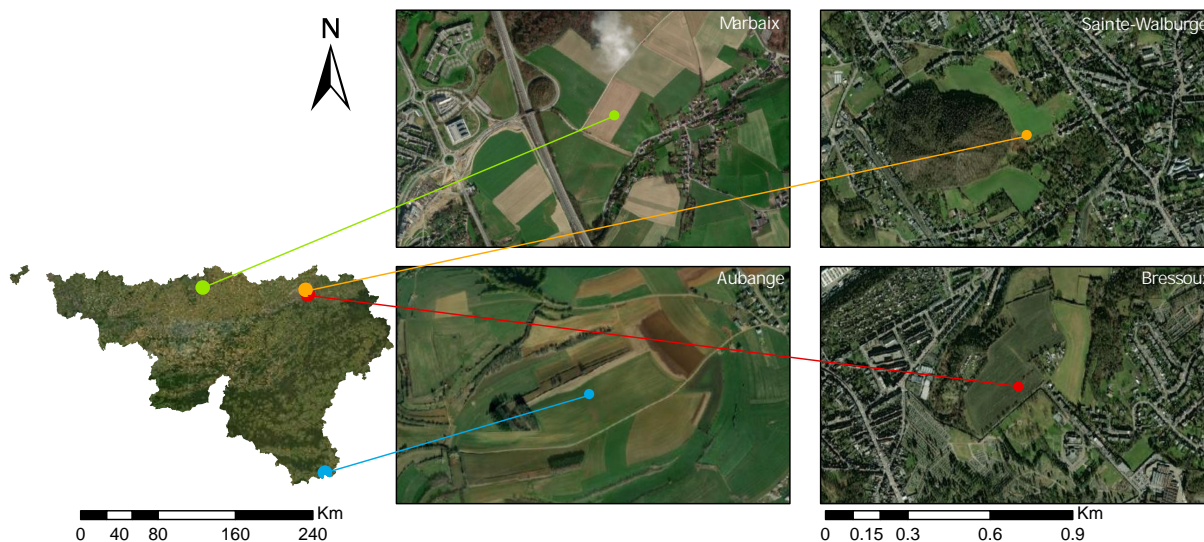


FIGURE 4.1 – Localisation des quatre sites d'études en Wallonie, Belgique

Les quatre sites d'étude sont caractérisés par un climat océanique tempéré, avec des températures moyennes annuelles variant peu : entre 9,4 °C (Aubange) et 11,2 °C (Liège; INSTITUT ROYAL MÉTÉOROLOGIQUE, 2020). La gamme de précipitations annuelles moyennes montre une plus grande variation avec 790 mm à Marbaix, 850 mm à Liège et 1100 mm à Aubange.

### 4.1.2 Contexte géologique

Ces quatre sites sont dans des régions agricoles présentant des caractéristiques naturelles (climat, géologie, pédologie) et des potentiels agronomiques différents (MONITEUR BELGE, 2016). Le centre Alphonse de Marbaix est situé dans la région limoneuse brabançonne, sur une formation de sables fins (Formation de Sint-Huibrechts-Hern ; SHH) recouvert d'un épais dépôt lœssique (HERBOSCH & BLOCKMANS, 2005). Bien que Sainte-Walburge et Bressoux se trouvent dans la région herbagère liégeoise, le site de Sainte-Walburge est localisé sur une formation de craies argileuses (Formation de Gulpen ; GUL) tandis que Bressoux repose sur la Formation d'alluvions anciennes (ALA), composée d'alluvions fluviales (proximité de la Meuse), généralement des graviers de silex, du grès, des sables et de limons. Enfin, le site d'Aubange repose sur la Formation d'Aubange, dans la région jurassique luxembourgeoise, composée de roches sédimentaires (grès tendre, grès calcaire ferrugineux, siltite et argilite) à haute teneur en fer (BELANGER et al., 2002).

### 4.1.3 Contexte pédologique

Cette diversité géologique se reflète sur les types de sols que l'on retrouve dans ces régions. Caractérisé par des sols limoneux à drainage naturel favorable (sigle *aba*) qui constituent les sols agricoles typiques de la région limoneuse, le site de Marbaix présente le même type de sol que le site de Sainte-Walburge (SERVICE PUBLIC DE WALLONIE, 2005). À Bressoux, le sol est classé comme sol artificialisé ou non cartographié (NC ; SERVICE PUBLIC DE WALLONIE, 2005). Si on ne peut faire de lien entre les sites de Sainte-Walburge et de Bressoux sur base de la classification pédologique, ils sont toutefois tous deux caractérisés par la présence de charbon. Le sol d'Aubange est classifié comme sol limono-caillouteux à charge de grès calcaire ou de grès argilo-calcaire et à drainage naturel favorable à imparfait (SERVICE PUBLIC DE WALLONIE, 2005).

### 4.1.4 Contexte local

Ces quatre sites présentent tous une occupation du sol agricole, mais le milieu dans lequel ils se trouvent est différent (Fig. 4.1). Les sites de Marbaix et d'Aubange se trouvent en milieu rural, tandis que Sainte-Walburge et Bressoux s'inscrivent dans un milieu (péri-)urbain. Notons que ces deux sites sont à proximité de la Meuse (<2 km) et historiquement, la ville de Liège fut témoin de l'essor industriel au XIX<sup>e</sup> siècle, notamment avec le développement de la métallurgie.

En 2020, les sites de Marbaix, Bressoux et Aubange possédaient du maïs (*Zea mays*) tandis qu'à Sainte-Walburge il s'agissait de pomme de terre (*Solanum tuberosum*) (SERVICE PUBLIC DE WALLONIE, 2020). Contrairement à Marbaix et Sainte-Walburge, les sites de Bressoux et d'Aubange ne présentaient pas de culture intercalaire.

## 4.2 Échantillonnage et préparation des échantillons

Sur chaque site, approximativement 200 L de sol sont prélevés en janvier 2021 sur une profondeur maximale de 20 cm à l'aide d'une bêche. En parallèle, trois types de matières organiques sont étudiées : (1) un compost de déchets verts provenant de la plateforme de compostage de Basse-Wavre, (2) un fumier de bovin provenant du centre Alphonse de Marbaix (UCLouvain), et de la (3) restitution de couvert végétal consistant en un mélange équimassique d'avoine (*Avena sativa*), de moutarde (*Sinapis arvensis*) et de phacélie (*Phacelia tanacetifolia*) cultivées au centre Alphonse de Marbaix (UCLouvain). Les échantillons de sol et de matières organiques sont séchés en salle de séchage (EFOR, UCLouvain) à 25 °C.

Selon le type de mesure envisagé, les échantillons de sols, de matières organiques et de végétaux doivent être préparés de façon différente (Fig. 4.2). Le tamisage est effectué à l'aide de tamis de 1,2 cm et 2 mm. Le broyage des échantillons est réalisé à l'aide d'un broyeur à sol (Retsch® Vibratory Disc Mill RS 200) pour les sols et d'un broyeur à végétaux (Foss<sup>TM</sup> Cyclotec 1093) pour les matières organiques et les plantes.

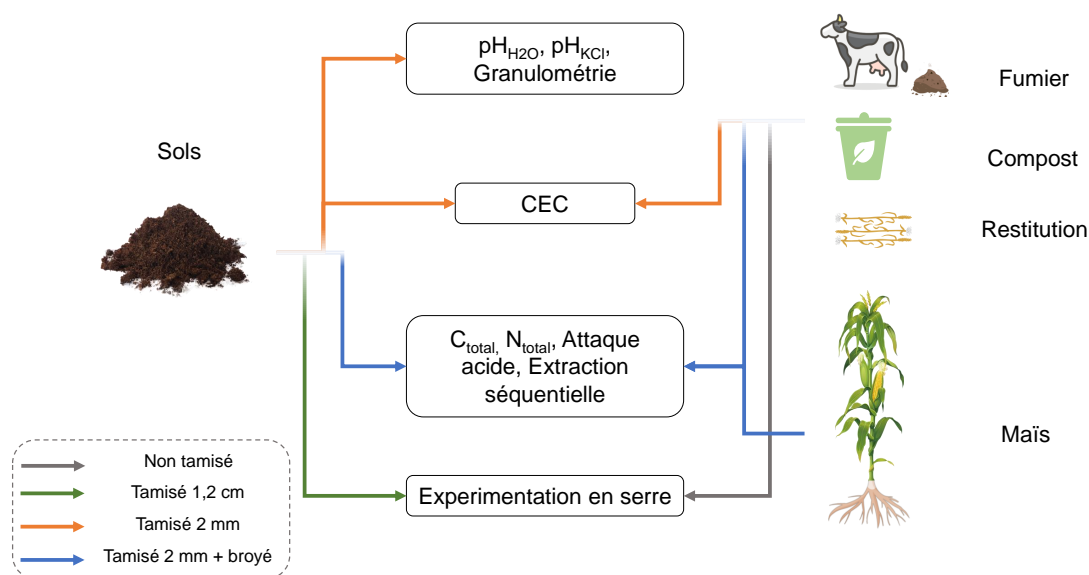


FIGURE 4.2 – Schéma récapitulatif de la préparation des échantillons de sols, des matières organiques exogènes et des plantes

## 4.3 Expérimentation en serre

### 4.3.1 Préparation de l'expérimentation

Les échantillons de sols tamisés à 1,2 cm sont introduits dans des pots de 10 L (30 cm de diamètre et 30 cm de hauteur). Dans chaque pot est semé une graine de maïs (*Zea mays*). Pour assurer la disponibilité en nutriment et la bonne croissance des plantes, de l'engrais NPK<sub>9-7-14</sub> (240 kg ha<sup>-1</sup>, soit 20 g par pot) est utilisé.

#### Le maïs : une culture mondialement importante

Le maïs est une plante de la famille des poacées qui est cultivée principalement comme fourrage ou céréale. Il s'agit de la deuxième culture mondiale en 2020 (1.16 Gt an<sup>-1</sup>) après la canne à sucre (1,87 Gt an<sup>-1</sup>) (FAO, 2021). En Belgique, la production de maïs est à la cinquième place (421 kt an<sup>-1</sup>) après la laitue, les chicons, le blé, la pomme de terre et la betterave (classement par ordre croissant ; FAO, 2021).

Les trois types de matière organique sont appliquées à des doses proches de la pratique culturale et mélangées uniformément au sol : le compost de déchets verts à 35 t ha<sup>-1</sup>, le fumier de bovin à 35 t ha<sup>-1</sup> et la restitution de couvert végétal à 5 t ha<sup>-1</sup>. En parallèle, un témoin sans apport et un témoin sans plante sont réalisés. Au total, 60 pots sont installés en serre, soit cinq modalités en triplicats pour les quatre sols (Fig. 4.3).

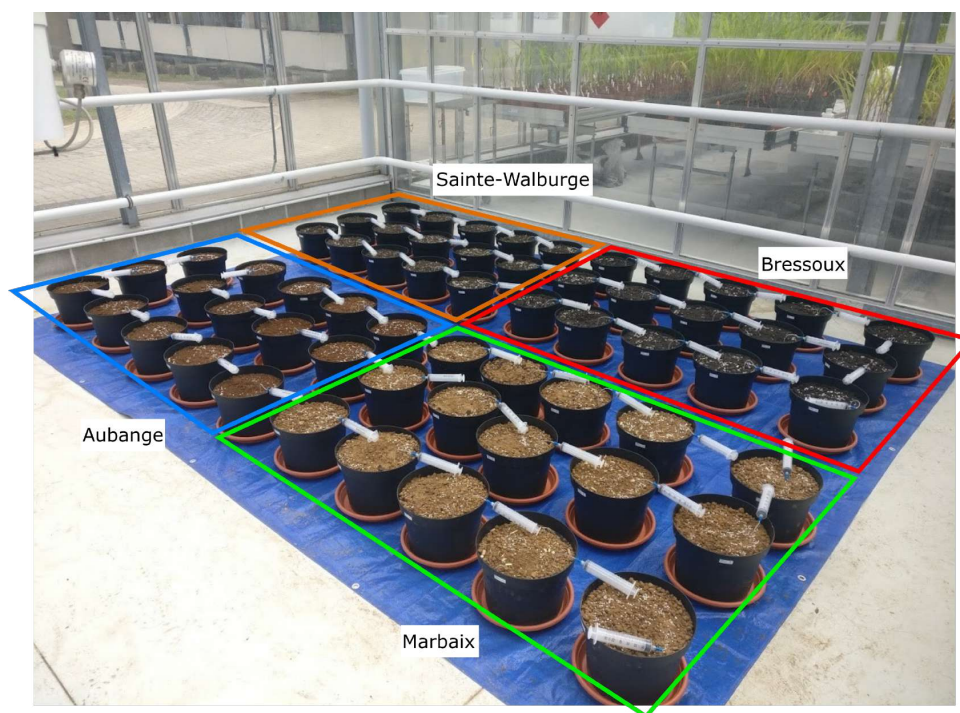


FIGURE 4.3 – Mise en place des pots dans la serre expérimentale de l'UCLouvain

L'expérience se déroule sur une durée de 90 jours (période de croissance du maïs) au sein des serres de l'UCLouvain (SEFY). Les paramètres de suivi (température ambiante, humidité de l'air ambiant et l'irradiance) ont été mesurés par des capteurs au sein de la serre du 12/04/2021 au 09/07/2021 (Tab. 4.1).

TABLEAU 4.1 – Statistiques des paramètres de suivi de la serre expérimentale entre le 12/04/2021 et le 09/07/2021

Paramètre	Moyenne	Écart-type	Min-Max
Température ambiante (°C)	22,9	4,2	12,6 - 37,2
Humidité (%)	61,0	13,3	23,0 - 89,0
Irradiance (W/m <sup>2</sup> )	212	271	0 - 1000 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Capteur limité à un seuil maximum de 1000 W/m<sup>2</sup>

### 4.3.2 Échantillonnage des plantes

Après 90 jours de croissance (Fig. 4.4), le maïs est récolté en séparant les racines, la tige et les feuilles (Fig. 4.5). De plus, les épis de maïs sont coupés au niveau du pédoncule et les panicules sont coupées à l'apex de la tige. Afin d'éliminer un maximum d'impuretés du sol, les racines retirées des pots sont lavées à l'eau de distribution. Les organes sont ensuite mis en étuve à 50 °C (EFOR, UCLouvain) jusqu'à ce qu'ils soient secs.



FIGURE 4.4 – Maïs après 90 jours de croissance



FIGURE 4.5 – Échantillonnage des racines (a) et des feuilles (b) de maïs

## 4.4 Caractérisation des sols et des matières organiques apportées

### 4.4.1 pH

L'acidité active se détermine à travers le  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  qui reflète le pH de la solution en équilibre avec le sol. Ce sont les protons ( $\text{H}^+$ ) libres en solution qui sont mesurables. L'acidité d'échange ou acidité potentielle se détermine à travers le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  qui mesure les  $\text{H}^+$  présents sur la CEC capables d'être libérés. Ici, les cations  $\text{K}^+$ , ajoutés en excès, prennent la place des  $\text{H}^+$  sur la CEC.

Par site d'étude, le  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  et le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  sont mesurés en duplicats de 5 g de sols tamisé à 2 mm. Ensuite, 25 mL d'eau Milli-Q<sup>®</sup> <sup>1</sup> pour la mesure du  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  ou une solution 1 M de KCl pour la mesure du  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  sont ajoutés afin de respecter un rapport massique sol-solution de 1 : 5 (ISO 10390). La suspension est mélangée par agitation pendant 1 h à intervalle régulier de 20 min. La mesure du pH est effectuée dans le surnageant par une sonde-pH (WTW Sentix<sup>®</sup> 81) et un pH-mètre (WTW InoLab<sup>®</sup> pH 720) préalablement calibrée à l'aide de solutions standard à pH 4 et pH 7.

1. L'eau Milli-Q<sup>®</sup> est une eau ultra purifiée par un système de filtres/résines/membranes et dont la résistivité est de 18,2 M $\Omega$  cm à 25 °C.

#### 4.4.2 Carbone et azote total

Les teneurs en carbone (C) total et azote (N) total des sols et des matières organiques apportées sont mesurées par chromatographie en phase gazeuse (BAIZE, 2018), réalisé par un analyseur élémentaire (Elementar vario EL cube<sup>®</sup>). Les formes totales représentent l'ensemble de toutes les formes de C et N minéral et organique présentes dans un échantillon de sol, excepté  $N_{(g)}$  (essentiellement  $N_2$ ).

Un duplicat de 10 à 40 g de sol et de 5 à 8 g de matière organique tamisé à 2 mm et broyé est introduit dans des feuilles d'étain de façon à éliminer l'air. En parallèle, une analyse sur un échantillon de charbon (provenant du sol de Sainte-Walburge) de 2 à 3 g est réalisé en duplicat. Dans l'analyseur, les échantillons sont oxydés dans une chambre à combustion catalytique en  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $NO_x$ . Les  $NO_x$ , réduits en  $N_2$ , et le  $CO_2$  sont détectés, tandis que les autres gaz sont retenus. La détection se base sur la différence de conductivité thermique entre un flux de référence de He et un flux mixte He-analytes. La concentration en C total et N total est proportionnelle à cette différence de conductivité thermique.

#### 4.4.3 Capacité d'échange cationique

La CEC d'un horizon ou d'un échantillon désigne la quantité totale de cations que celui-ci peut adsorber sur les complexes d'échange (argiles, matières organiques du sol), à un pH donné (BAIZE, 2018). La mesure de la CEC consiste en la détermination du nombre de charges négatives présentes sur les complexes d'échanges du sol rapporté à la masse de l'échantillon.

#### Extraction sur colonne

La méthode de METSON (1956) permet de mesurer la CEC à pH 7, permettant une comparaison entre les sols. Néanmoins elle peut entraîner une sur- ou sous-estimation de la CEC effective, *i.e.* mesurée au pH réel du sol, si le pH réel du sol est respectivement inférieur ou supérieur à 7. Cette méthode peut être décomposée en quatre étapes :

1. Les échantillons de sols ou de matières organiques tamisés à 2 mm mélangés à 20 g de sable préalablement nettoyé sont introduits en duplicats dans les colonnes à extraction (Fig. 4.6a). Le sable permet d'augmenter la perméabilité de la colonne et y faciliter l'écoulement de la solution. Deux blancs composés de 20 g de sables nettoyés sont également réalisés. Afin de filtrer les solutions qui vont percoler au travers des échantillons et de maintenir ces derniers au sein des colonnes, de la ouate a été préalablement déposée au fond de ces dernières. De chaque côté de l'échantillon est également disposée une fine couche de sable ( $\simeq 1$  cm) afin de stabiliser l'écoulement des solutions au sein de la colonne.



photomètre établi une mesure directe de l'absorbance de la solution introduite dans chaque cuvette via la loi de Beer-Lambert.

### Calcul de la capacité d'échange cationique

Les échantillons étalons en spectrophotométrie permettent d'établir une droite de calibration donnant la relation entre la concentration de  $\text{NH}_4$  et l'absorbance.

La CEC ( $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ) est calculée comme suit :

$$CEC = \frac{C_{\text{NH}_4^+} \times F \times 0,25 \times +1 \times 100}{m_{ech} \times M_{\text{NH}_4^+}} \quad (4.1)$$

où  $C$  est la concentration de  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) calculée par spectrophotométrie,  $F$  est le facteur de dilution ( $\times 50$  ou  $\times 150$  selon la concentration dans l'échantillon),  $m_{ech}$  est la masse de l'échantillon (g),  $M_{\text{NH}_4^+}$  est la masse molaire de l'ammonium ( $18,04 \text{ g mol}^{-1}$ ),  $0,25$  est le volume (L) de l'échantillon avant analyse par spectrophotométrie/récupéré après extraction,  $+1$  est la charge de l'ion ammonium,  $100$  est un facteur de conversion d'unité prenant en compte le passage de  $\text{mg}_{\text{NH}_4^+} \text{ g}^{-1}$  en  $\text{g}_{\text{NH}_4^+} \text{ g}^{-1}$  et de  $\text{mol}_{\text{NH}_4^+} \text{ g}^{-1}$  en  $\text{cmol}_{\text{NH}_4^+} \text{ kg}^{-1}$ .

#### 4.4.4 Granulométrie

L'analyse granulométrique a pour but de caractériser la proportion des constituants minéraux de la fraction fine (argiles, limons et sables granulométriques) au sein de l'échantillon de sol étudié. Elle est basée sur le principe de sédimentation montré par la loi de Stokes (Eq. 4.2) :

$$v = \frac{D^2 \times g \times \Delta\rho}{18\mu} \quad (4.2)$$

Où  $D$  est le diamètre de la particule (m),  $g$  l'accélération gravitationnelle ( $\text{m s}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  la différence de masse volumique entre la particule et l'eau ( $\text{kg m}^{-3}$ ) et  $\mu$  la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s).

#### Pré-traitements, tamisage et sédimentation sur colonne

La méthode suivie dans ce mémoire se déroule en quatre étapes (BAIZE, 2018) :

1. La première étape consiste en la destruction de la matière organique du sol. Pour ce faire, 10 g d'échantillon de sol tamisé à 2 mm sont mis en suspension avec 200 mL de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 6 % et chauffés à 50 °C sur plaque chauffante jusqu'à ce que l'échantillon soit sec.

2. La seconde étape consiste en la dispersion des argiles par l'ajout de 50 mL d'hexaméthaphosphate de sodium (HMPS ;  $44 \text{ g L}^{-1}$ ). Les échantillons sont ensuite complétés à 200 mL avec de l'eau puis traités aux ultrasons pendant 2 min à l'aide d'un sonicateur afin de faciliter la dispersion des particules de sol.
3. La troisième étape est le tamisage des sables. Les échantillons sont introduits dans une colonne graduée de 1 L (Fig. 4.7) au travers d'un tamis de  $250 \mu\text{m}$  pour séparer les sables grossiers (SG) et d'un tamis de  $50 \mu\text{m}$  pour séparer les sables fins (SF). Les sables sont récupérés dans une coupelle puis mis à l'étuve à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  puis pesés.



FIGURE 4.7 – Analyse granulométrique

4. Après avoir récupéré le filtrat avec de l'eau de distribution à 1 L, la dernière étape consiste en la récupération des fractions limoneuses fines (LF) et grossières (LG) et argileuses (A) par sédimentation. Elle se déroule en trois temps :
  - Au temps 0, un premier prélèvement de 20 mL est effectué à mi-hauteur de la colonne. Cela comprend des limons fins, des limons grossiers et des argiles.
  - A 4 min et 48 s, on prélève 20 mL à 30 cm du haut de la colonne, afin de récupérer la fraction limoneuse fine et argileuse.
  - Après 24 h, on prélève 20 mL à 10 cm du bas de la colonne, pour ne récupérer que des argiles.

Ces fractions sont ensuite mises à l'étuve dans des flacons en verre à  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  puis pesées.

### Calcul des fractions granulométriques

Les fractions de sables grossiers et fins sont pesées directement après tamisage et évaporation. Les fractions de limons grossiers et fins sont calculées par différence de masse entre chaque échantillon récupéré et évaporé après le temps de sédimentation requis (Eq. 4.3,

4.4). Pour les argiles, il faut soustraire la masse d'HMPS présente dans les 20 mL prélevés (Eq. 4.5).

$$m_{LG} = m_0 - m_{4min48s} \quad (4.3)$$

$$m_{LF} = m_{4min48s} - m_{24h} \quad (4.4)$$

$$m_A = m_{24h} - m_{HMPS} \quad (4.5)$$

Pour établir un triangle textural en utilisant celui de l'Aisne, on regroupe les sous-fractions en trois classes : sables, limons et argiles.

### Observations à la loupe binoculaire

Les différentes fractions granulométriques de chaque sol sont observées à la loupe binoculaire (Euromex NexiusZoom Evo NZ.1703-PG). Des images sont capturées à l'aide d'une caméra (Euromex CMEX-10 Pro, CMOS, 1/2.3") et traitées *via* le logiciel ImageFocus Alpha (Euromex).

## 4.5 Analyses des éléments traces

Les teneurs totales en éléments traces sont déterminées après mise en solution des différentes matrices solides étudiées (sols, matières organiques exogènes et organes de maïs) par une attaque acide. Les extractions permettent de déterminer les teneurs en éléments traces dans les différentes fractions du sol. Le choix de l'extractant détermine de quelle fraction les éléments traces sont extraits. Deux extractions sont réalisées : une extraction à l'eau et une extraction séquentielle.

### 4.5.1 Attaque acide

Pour ce faire, un duplicat de 100 mg d'échantillon de sols ou de matières organiques tamisés à 2 mm et broyés ou un triplicat de 100 mg d'échantillon d'organe de maïs broyé sont pesés et disposés dans des flacons en téflon de 7 mL (Savillex Purillex® PFA Vial). Des échantillons de référence de lichen (IAEA-336), de basalte (USGS-BHVO-2) et de sols (GSS 1 et GSS 4) sont également analysés pour évaluer la justesse de la mesure. Quatre étapes sont réalisées :

1. 0,5 mL d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 65 % et 0,5 mL d'acide fluorhydrique (HF) sont ajoutés. Les échantillons sont dégazés une demi-journée, chauffés à 90 °C pendant 2 jours sur plaque chauffante (Fig. 4.8), puis les solutions sont évaporées à 40 °C.
2. 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont ensuite ajoutés. Les échantillons sont dégazés une demi-journée, puis les solutions sont évaporées à 40 °C.

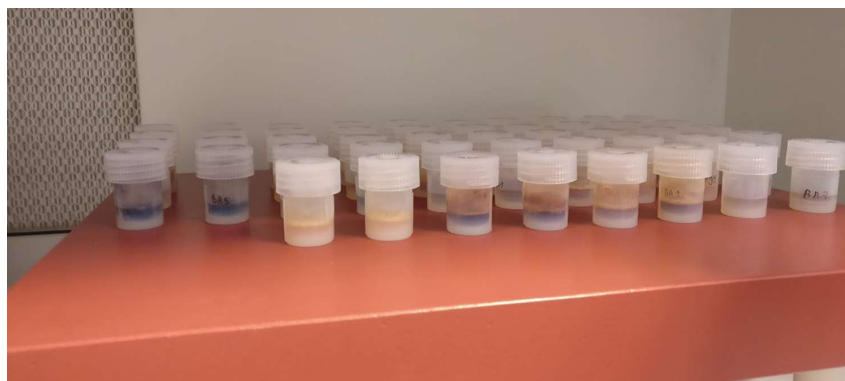


FIGURE 4.8 – Savillex sur plaque chauffante

3. 1 mL d'eau régale, mélange 3 : 1 d'acide chlorhydrique (HCl) et HNO<sub>3</sub>, sont ajoutés. Les échantillons sont chauffés à 90 °C pendant 1 jour, puis les solutions sont évaporées à 40 °C.
4. 1 mL de HNO<sub>3</sub> 65 % sont finalement ajoutés. Les échantillons sont chauffés à 90 °C pendant 1 jour.

Après chaque addition d'acide ou de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les échantillons sont homogénéisés aux ultrasons pendant 3 × 3 min.

Avant dosage de la teneur totale en éléments traces par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), une dilution est effectuée (eau Milli-Q<sup>®</sup> et HNO<sub>3</sub>) avec un coefficient de dilution différent selon la matrice de l'échantillon : environ ×120 pour les échantillons organiques et environ ×1200 pour les échantillons de sol (selon la prise d'échantillon).

## 4.5.2 Extraction à l'eau et extraction séquentielle

### Extraction à l'eau

L'extraction à l'eau extrait les formes solubles des éléments traces dans le sol (BAIZE, 2018), donc les formes potentiellement assimilables par les plantes. Pour ce faire, 40 mL d'eau Milli-Q<sup>®</sup> sont ajoutés à un échantillon de 1 g de sol tamisé à 2 mm et broyé dans un tube à centrifugation de 50 mL. Les tubes sont agités pendant 16 h sur un agitateur mécanique. Les échantillons sont ensuite centrifugés à 4000 tours min<sup>-1</sup> pendant 15 min. Le surnageant est filtré à l'aide d'un papier Whatman<sup>®</sup> grade 41 (20-25 μm), puis d'un filtre Acrodisc<sup>®</sup> en nylon de 0,2 μm. Le filtrat est analysé en duplicat par ICP-MS.

### Extraction séquentielle

Une extraction séquentielle a été réalisée en duplicat selon le protocole BCR (commission du bureau de référence des communautés européennes) modifié en trois étapes (ŽEMBERYOVÁ et al., 2006) :

1. La première extraction concerne la fraction échangeable, faiblement liée aux argiles, présente dans la solution de sol ou liée aux carbonates. 40 mL d'acide acétique ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,11 M sont utilisés par échantillon de 1 g de sol tamisé à 2 mm et broyé, dans un tube en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 100 mL.
2. La seconde extraction permet d'extraire la fraction réductible liée aux oxyhydroxydes de fer ou de manganèse par ajout de 40 mL de chlorhydrate d'hydroxylamine ( $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ ) 0,5 M.
3. La troisième extraction concerne la fraction oxydable liée à la matière organique et des sulfites par réaction avec 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 M ajouté en deux temps. Entre chaque addition, les échantillons sont digérés à température ambiante pendant 1 h puis dans un bain marie à 85 °C pendant 1 h. Lorsque le volume est réduit à 3 mL, 50 mL de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$  1 M à pH 2 sont ajoutés.

À la fin de chaque extraction, les échantillons sont mélangés à l'aide d'un agitateur mécanique à 300 mouvements/min pendant 16 h. Les solutions extraites sont ensuite séparées de la phase solide par centrifugation pendant 20 min. Le surnageant est filtré à l'aide d'un papier Whatman<sup>®</sup> grade 41 (20-25  $\mu\text{m}$ ), puis d'un filtre Acrodisc<sup>®</sup> de 0,2  $\mu\text{m}$ . Le filtrat est analysé par ICP-MS. Les solides sont ensuite lavés avec 20 mL d'eau Milli-Q<sup>®</sup>, agités, puis centrifugés. La solution de rinçage est ensuite jetée.

La fraction résiduelle, représentant les minéraux primaires et secondaires, est déterminée par différence entre les teneurs obtenues après attaques acides et les teneurs totales obtenues après chaque extraction.

#### 4.5.3 Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

Les concentrations en éléments traces dans les échantillons obtenus par attaque acide et par extraction séquentielle sont analysés par ICP-MS (iCAP<sup>™</sup> Q ICP-MS). Le principe de la spectrométrie de masse est la séparation, l'identification et la quantification des éléments chimiques en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse par application d'un champ magnétique (Fig. 4.9; MENET, 2011; TELGMANN et al., 2017). Elle permet une analyse multi-élément avec une limite de détection de l'ordre du  $\text{ng L}^{-1}$  (TELGMANN et al., 2017).

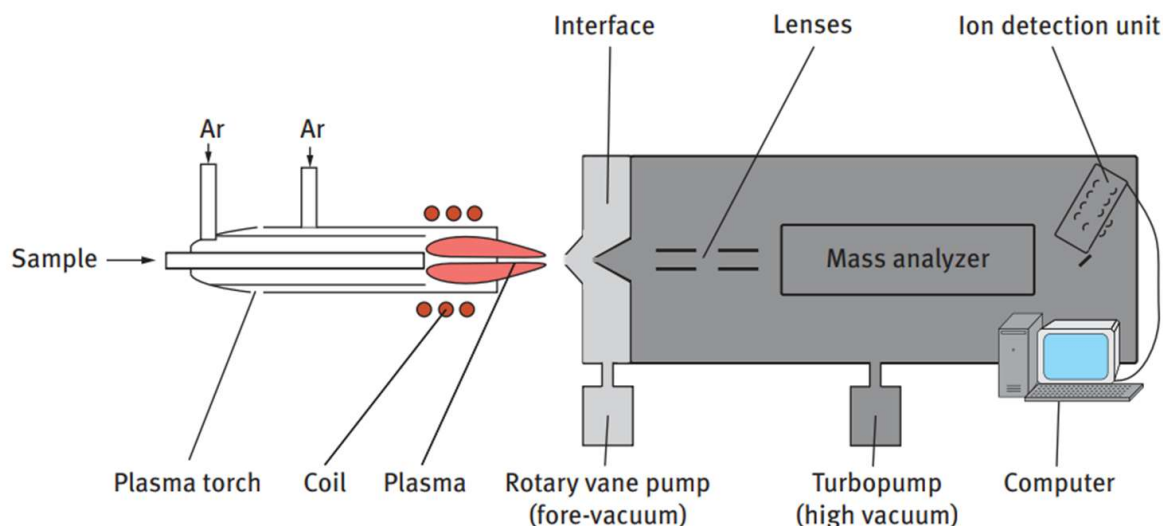


FIGURE 4.9 – Schéma d'un spectromètre de masse à couplage inductif (TELGMAAN et al., 2017)

#### 4.5.4 Qualité des données

##### Justesse de la mesure après attaque acide

Les recouvrements moyens sont calculés par le rapport entre les concentrations mesurées des échantillons de référence (IAEA-336, USGS-BHVO-2, GSS 1 et GSS 4) et les valeurs certifiées (Eq. 4.6 ; Tab. 4.2). Dans la majorité des cas, le recouvrement moyen est aux alentours des 100 %, ce qui montre que la méthode et la mesure sont relativement justes. Notons que seul pour l'échantillon de basalte (USGS-BHVO-2), le recouvrement est sur-estimé pour As (303 %) et sous-estimé pour Sb (20 %). Le recouvrement est correct pour ces éléments dans les autres échantillons de référence.

$$\text{Recouvrement} = \frac{C_{\text{mesuree}}}{C_{\text{reference}}} \times 100 \quad (4.6)$$

TABLEAU 4.2 – Recouvrements moyens (% , n=2) obtenus par rapport aux échantillons de référence

Échantillon	Recouvrement (%)						
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Sb	Zn
Lichen	107	98	103	89	85	97	94
GSS4	103	147	93	96	90	116	99
GSS1	81	87	78	78	81	125	80
Basalte	303	80	102	95	75	20	103

### Blancs d'attaques

Pour vérifier la qualité des données, des blancs analytiques ont été réalisés pendant l'attaque acide et les extractions (à l'eau et séquentielle). Le rapport entre la moyenne des blancs analytiques et la moyenne des résultats obtenus (Tab. 4.3) pour l'attaque acide montre des valeurs inférieures à 3 % pour les sols, les matières organiques apportées et les végétaux sauf pour Zn avec respectivement 17, 22 et 8 %.

TABLEAU 4.3 – Rapport (%) entre la moyenne des blancs analytiques et la moyenne des échantillons pour l'attaque acide

Matrice	(%)						
	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Sb	Zn
Sols	1	3	3	1	<1	17	1
Matières organiques	1	2	1	1	<1	22	1
Végétaux	1	1	2	1	2	8	<1

### Limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont calculées sur base de la moyenne et de l'écart type des blancs de l'appareil ICP-MS (Tab. 4.4, Eq. 4.7; 4.8). Les valeurs de concentration en éléments traces inférieures à la LD sont identifiées puis remplacées par  $\frac{LD}{2}$  afin d'obtenir un jeu de donnée complet.

$$LD = \overline{C_{blanc}} + 3 \times \sigma_{blanc} \quad (4.7)$$

$$LQ = \overline{C_{blanc}} + 10 \times \sigma_{blanc} \quad (4.8)$$

TABLEAU 4.4 – Limite de détection (LD) et de quantification (LQ) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtenues pour les échantillons d'attaque acide et d'extraction (à l'eau et séquentielle)

Analyse	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Sb	Zn
<b>LD (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>							
Attaque acide	$4,24 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$	$6,26 \cdot 10^{-3}$	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$3,84 \cdot 10^{-2}$
Extractions	$6,05 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-3}$	$5,77 \cdot 10^{-4}$	$4,87 \cdot 10^{-2}$
<b>LQ (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</b>							
Attaque acide	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$3,84 \cdot 10^{-3}$	$1,21 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	$7,86 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$
Extractions	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$6,22 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$3,42 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-1}$

## 4.6 Analyse des données

### 4.6.1 Analyse des éléments traces dans la plante

#### Traitement des concentrations en éléments traces dans la plante

Les concentrations totales en éléments traces dans la plante ( $C_{plante}$ ) sont des valeurs pondérées de concentration dans les organes de la plante ( $C_{racines}$ ,  $C_{tiges}$  et  $C_{feuilles}$ ; Tab. A.6, A.11, A.12, A.13) en considérant la biomasse respective de chaque organe ( $m_i$  la masse d'organe  $i$  de la plante; Tab. A.5) :

$$C_{plante} = \frac{C_{racine} \times m_{racine} + C_{tige} \times m_{tige} + C_{feuilles} \times m_{feuilles}}{m_{racine} + m_{tige} + m_{feuilles}} \quad (4.9)$$

On peut également distinguer les concentrations totales en éléments traces dans les parties aériennes ( $C_{parties\ aeriennes}$ ) :

$$C_{parties\ aeriennes} = \frac{C_{tige} \times m_{tige} + C_{feuilles} \times m_{feuilles}}{m_{tige} + m_{feuilles}} \quad (4.10)$$

#### Indices de transfert

Les indices de transfert permettent d'évaluer le transfert des éléments traces dans le système sol-plante sur base des concentrations en éléments traces dans le sol et la plante (ANTONIADIS et al., 2017a; BUSCAROLI, 2017). Afin de simplifier les notations seul la notation «  $TF_{i-j}$  » sera utilisée, avec  $i$  et  $j$  les compartiments du système sol-plante étudiés. Les indices de transfert (TF; *transfer factor*) calculés sont : les indices sol-plante ( $TF_{sol-plante}$ ; Eq. 4.11), sol-racines ( $TF_{sol-racines}$ ; Eq. 4.12) et racines-parties aériennes ( $TF_{racines-parties\ aeriennes}$ ; Eq. 4.13).

$$TF_{sol-plante} = \frac{C_{plante}}{C_{sol}} \quad (4.11)$$

$$TF_{sol-racines} = \frac{C_{racine}}{C_{sol}} \quad (4.12)$$

$$TF_{racines-parties\ aeriennes} = \frac{C_{parties\ aeriennes}}{C_{racine}} \quad (4.13)$$

### 4.6.2 Analyses statistiques

L'ensemble des analyses statistiques a été réalisé à l'aide du logiciel libre *R* (R CORE TEAM, 2021).

### Coefficient de variation

Le coefficient de variation ( $CV$ ) est une mesure de la dispersion relative d'un jeu de donné. Il est calculé comme suit :

$$CV = \frac{\sigma}{\mu} \times 100 \quad (\%) \quad (4.14)$$

### Corrélations

Le test de Shapiro-Wilk ( $\alpha = 0,05$ ) est réalisé afin de vérifier la normalité des données. Le calcul du coefficient de corrélation ( $r$ ) entre deux populations est réalisé *via* le test de Pearson ( $\alpha = 0,05$ ). Lorsque la normalité n'est pas vérifiée, la corrélation entre deux populations est réalisée *via* le test non paramétrique de Spearman (coefficient de corrélation  $\rho$ ,  $\alpha = 0,05$ ). La significativité statistique des résultats est : significative (\*) pour  $p < 0,05$ , très significatif (\*\*) pour  $p < 0,01$  et hautement significatif (\*\*\*) pour  $p < 0,001$ .

### Comparaisons entre deux populations

Le test non paramétrique de Wilcoxon ( $\alpha=0,05$ ) est réalisé pour comparer les concentrations pondérées dans la plante entière (tous sols confondus) entre un apport de matières organiques spécifique ( $C_{apport}$ ) et aucun apport ( $C_{sans\ apport}$ ), car les données ne suivent pas une distribution normale. Ce test est réalisé sur les rapports de concentrations transformés (Eq. 4.15, 4.16) pour quantifier la significativité de la médiane par rapport à 0.

$$\frac{C_{apport}}{C_{sansapport}} \leq 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{C_{apport}}{C_{sansapport}} - 1 \quad (4.15)$$

$$0 < \frac{C_{apport}}{C_{sansapport}} < 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\frac{C_{apport}}{C_{sansapport}}} + 1 \quad (4.16)$$

### Analyses multivariées

Une analyse en composantes principales (ACP) est réalisé sur les concentrations en éléments traces pondérées dans les plantes pour les modalités étudiées *via* les modules complémentaires *FactoMineR* (LÊ et al., 2008) et *factoextra* (KASSAMBARA & MUNDT, 2020). Ces variables sont centrées et réduites par une transformation par ratio-logarithmique centré (*center log-ratio*) *via* le module complémentaire *compositions* (VAN DEN BOOGAART et al., 2022).

# Chapitre 5 : Influence des sols sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante

## 5.1 Diversité des sols

### 5.1.1 Caractérisation des sols

Les sols agricoles des quatre sites d'études présentent des  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  légèrement acides (6,5 à Marbaix) à légèrement alcalins (7,8 à Sainte-Walburge ; Tab. A.2). Le potentiel d'acidification, illustré par la différence entre le  $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$  et le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$ , est le plus faible à Marbaix (0,7) et le plus élevé à Aubange (1,0). L'augmentation du pH à Sainte-Walburge et Bressoux peut être due à la présence d'artefacts industriels, tels que le charbon, le mâchefer, le schiste houiller ou encore les débris de construction, retrouvables dans certains sols de cette région (PEREIRA et al., 2012 ; PEREIRA et al., 2019 ; PARIZEL, 2021). Des prises de vues à la loupe binoculaire confirment la présence de charbon à Sainte-Walburge et Bressoux dans les fractions sableuses (Fig. 5.1). WEN et al. (2020) ont mesuré une augmentation systématique du pH (jusqu'à 4 unités de pH) avec l'ajout de scories (composées à 54 % de CaO en masse) sur un sol non contaminé. À Aubange, la nature du matériau parental peut expliquer ce pH légèrement plus élevé qu'à Marbaix. En effet, la Formation d'Aubange est constituée de roches sédimentaires, telles que le grès calcaire (BELANGER et al., 2002 ; SERVICE PUBLIC DE WALLONIE, 2005), contenant des carbonates. Le potentiel rédox des sols n'a pas été mesuré, mais peut être estimé pour les quatre sols de 400 mV (sol sec) à <200 mV (sol saturé ; HUSSON, 2013).

La granulométrie montre que les quatre sols ont une teneur en argiles similaire située entre 19 (Marbaix) et 24 % (Aubange ; Fig. 5.2 ; Tab. A.2). Néanmoins, on remarque une plus grande différence selon l'axe limons/sables. En effet, à Aubange, la teneur en limons est la plus faible et vaut 25 % tandis que la teneur en sables est la plus importante avec 51 %. À l'inverse, le sol de Marbaix possède une teneur en limons de 47 % pour seulement 24 % de sables.

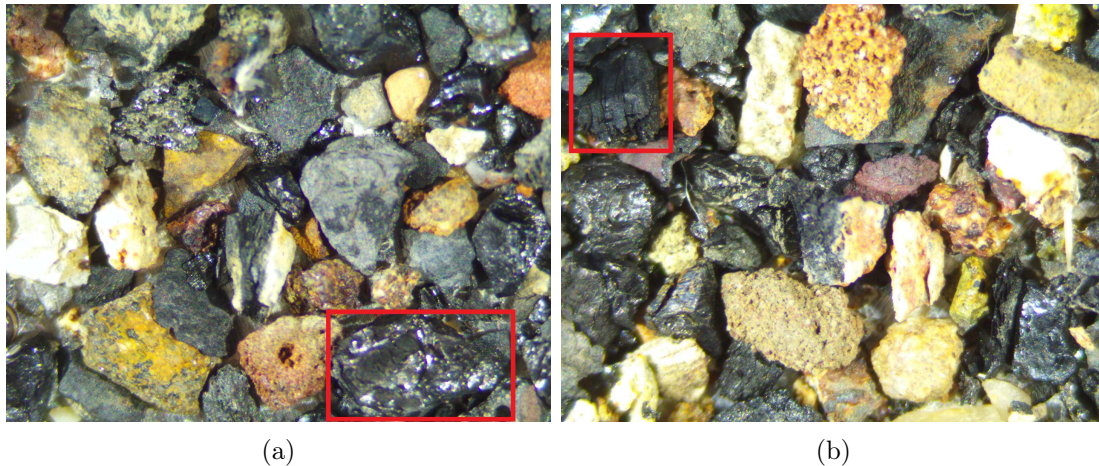


FIGURE 5.1 – Prise de vue à la loupe binoculaire ( $\times 10$ ) de la fraction sableuse grossière de Sainte-Walburge (a) et Bressoux (b), et identification de fragments de charbon (cadres rouges)

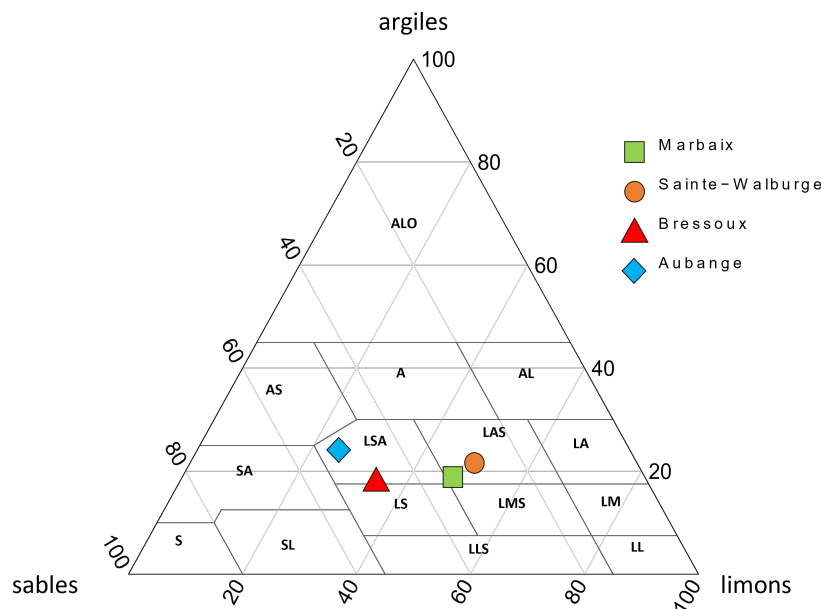


FIGURE 5.2 – Triangle textural (diagramme de l'Aisne) pour les sols étudiés

Les sols des sites de Sainte-Walburge et de Bressoux présentent la plus grande teneur massique en C total avec 11,1 et 15,8 %. Les sites de Marbaix et Aubange possèdent des teneurs inférieures avec 1,25 et 2,43 %. Les quatre sols montrent une grande hétérogénéité de teneurs en C total ( $CV = 84,7 \%$ ; Tab. A.2). Les teneurs élevées dans les sols de Sainte-Walburge et Bressoux sont probablement due à la présence de charbon. En effet, l'échantillon de charbon provenant du site de Sainte-Walburge est constitué à 81,3 % de C total. Pour la teneur massique en N total, les tendances sont similaires, mais l'hétérogénéité est moins importante que pour C total ( $CV = 51,4 \%$ ; Tab. A.2), avec 0,13 % à Marbaix et 0,52 % à Bressoux. Le rapport C/N est environ 3 fois plus élevé à Sainte-Walburge (31,9) et Bressoux (30,7) par rapport à Marbaix (10,1) et Aubange (10,8). Encore une fois, la présence de charbon peut être responsable des valeurs élevées à

Sainte-Walburge et à Bressoux. HARDY et al. (2017) ont analysés 17 sites en Wallonie en comparant des sols à teneur variable en charbon (1,8 à 33,1 g kg<sup>-1</sup>) et des sols adjacents n'en comprenant pas. Ils ont montré que le rapport C/N augmente systématiquement (+41 % en moyenne) lorsque le sol comprend du charbon.

La CEC des sols présente un gradient croissant entre les sites de Marbaix (11,1 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) et Bressoux (26,9 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>; Tab. A.2). La CEC du sol d'Aubange vaut 20,8 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, soit une valeur intermédiaire entre Sainte-Walburge (15,2 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) et Bressoux. La CEC importante à Bressoux peut être due à la présence de charbon qui, comme le montrent HARDY et al. (2017), peut atteindre une valeur de 414 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Néanmoins, à Aubange, malgré une valeur élevée de CEC, la teneur en C total est faible. D'autres constituants du sol que la matière organique peuvent en être responsables, tels que les oxyhydroxydes de Fe et de Mn. En effet, de l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ainsi que de la goethite (α-FeOOH), ont été identifiés dans le sol d'Aubange par analyse minéralogique (VAN DE CASTEELE, 2021). Ces deux oxyhydroxydes de Fe présentent des gammes de points de charge nulle variables selon la littérature (pour des oxyhydroxydes naturels) : entre 5 et 8 pour l'hématite et entre 4 et 9 pour la goethite (KOSMULSKI, 2009a, 2009b). Ceci indique que pour le sol d'Aubange, ces oxyhydroxydes peuvent contribuer à la CEC de manière significative si leur point de charge nulle effectif est inférieure au pH du sol (7,3)<sup>1</sup>.

### 5.1.2 Concentrations totales en éléments traces dans les sols

Les concentrations totales (mg kg<sup>-1</sup>) en As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb et Zn sont mesurées pour les quatre sites d'études (Fig. 5.3; Tab. A.3).

#### Concentrations totales à Marbaix, Sainte-Walburge et Bressoux

Les teneurs pour ces éléments traces sont systématiquement supérieures à Bressoux par rapport à Sainte-Walburge (10 fois) et Marbaix (20 fois), ce qui confirme le gradient de concentration recherché entre ces trois sites. Le chrome est l'élément pour lequel les concentrations entre ces trois sites sont les plus homogènes ( $CV = 22\%$ ). À l'inverse, les autres éléments traces étudiés montrent une plus grande dispersion des valeurs de concentration avec un  $CV$  allant de 70 (As) à 119 % (Pb).

En considérant le site de Marbaix comme site de référence, on remarque un gradient de concentration croissant suivant l'élément : Cd < Sb < As < Cu < Pb < Zn < Cr. Ce gradient est respecté pour Sainte-Walburge et Bressoux hormis pour Cr qui est intermédiaire à As et Cu. Ainsi, Zn est l'élément le plus concentré dans ces deux sols. Globalement

---

1. Si le point de charge nulle de ces oxyhydroxydes à Aubange est supérieur au pH du sol, ils contribuent tout de même à la CEC, mais moins que pour la capacité d'échange anionique (CEA).

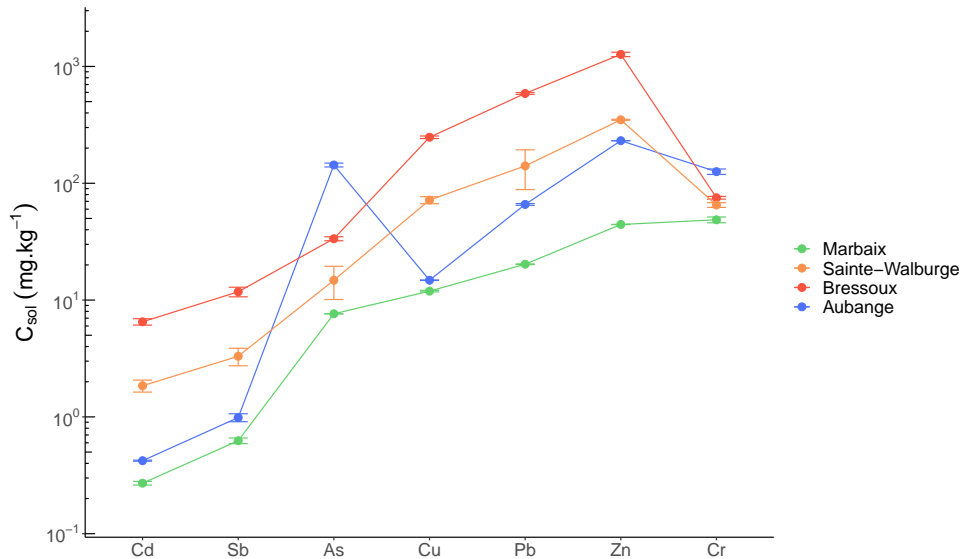


FIGURE 5.3 – Concentrations totales moyennes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $n = 2$ ; échelle logarithmique) en éléments traces considérés pour les sols étudiés

les concentrations en éléments traces (Tab.A.3) varient entre : 0,271 (Cd) et 48,7 (Cr)  $\text{mg kg}^{-1}$  à Marbaix ; 1,85 (Cd) et 349 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$  à Sainte-Walburge ; et 6,52 (Cd) et 1269 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$  à Bressoux. Les concentrations totales en éléments traces dans les sols sont proportionnelles au niveau de contamination anthropique (faible à Marbaix et élevé à Bressoux) : en moyenne les éléments traces sont 20 fois plus concentrés à Bressoux par rapport à Marbaix.

En effet, selon l'étude POLLUSOL2 (PEREIRA et al., 2012) qui avait pour objectif de cartographier « les concentrations de fond dans les sols des zones touchées par des pollutions atmosphériques de proximité » (notamment dans la région de Liège), certains éléments traces, tels que As, Pb et Zn, sont liés aux émissions atmosphériques issues des activités industrielles et arrivant au sol par dépôt atmosphérique, mais également à des artefacts (*e.g.* mâchefers, schistes houillers, déchets de construction, *etc.*) issus de ces mêmes activités industrielles. Par exemple, Zn a été mesuré à  $\approx 300 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les mâchefers et  $\approx 1000 \text{ mg kg}^{-1}$  dans les matériaux de construction (PARIZEL, 2021).

### Concentrations totales à Aubange

Globalement, le site d'Aubange présente des teneurs en éléments traces intermédiaires à Marbaix et Sainte-Walburge, variant entre 0,422 (Cd) et 232 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$ . En revanche, on remarque une anomalie pour As dont les teneurs totales ( $143 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sont 4 fois plus élevées qu'à Bressoux, bien qu'inférieures à celles en Zn. Les concentrations en As particulièrement élevées à Aubange seraient liées à la présence naturelle de minéraux ferrifères (*e.g.* l'arsénopyrite  $\text{FeSAs}$  ou la goethite  $\alpha\text{-FeOOH}$  ; PEREIRA et al., 2012 ; VAN DE CASTEELE, 2021). Il en va de même, pour Cr ( $126 \text{ mg kg}^{-1}$ ) qui est près de 2 fois plus

concentré qu'à Bressoux.

### Concentrations de fond et valeurs seuils en Wallonie

PEREIRA et al. (2018) ont cartographié les concentrations de fond<sup>2</sup> de certains éléments traces (dont As, Cd, Cr, Cu, Pb et Zn) en Wallonie (maille de 100 m × 100 m) sur base du type de sol, des retombées atmosphériques en éléments traces et de l'occupation du sol (agricole ou forestier). Parmi tous les éléments étudiés (hormis Sb, car il n'existe, à ce jour, pas de carte de concentration de fond en Wallonie pour cet élément), seuls Bressoux (pour Cu et Pb) et Aubange (pour Cr) présentent des concentrations qui dépassent la gamme de concentrations de fond estimée pour des sols agricoles wallons (Tab. A.3). Pour Cu à Bressoux, la valeur mesurée est 2 fois supérieure au maximum prédit et moins de 20 fois supérieure à la moyenne de la Wallonie. Le zinc à Bressoux et Cr à Aubange dépassent plus faiblement le maximum prédit pour l'élément étudié (un peu moins de 2 fois supérieur). Le reste des valeurs obtenues sont donc dans une gamme de concentration attendue pour les sols agricoles wallons, mais cela ne renseigne pas sur la pollution (naturelle et/ou anthropique) en éléments traces.

Les teneurs en éléments traces sont également comparées aux valeurs seuils (VS)<sup>3</sup> wallonnes dans le sol pour une utilisation de type agricole (type II; MONITEUR BELGE, 2018). Les VS (II), également représentatives de teneurs totales, ne sont pas dépassées à Marbaix pour les éléments traces étudiés (Tab. A.3). Néanmoins, elles sont dépassées à Sainte-Walburge (Cd, Cu, Zn, Cr) et Aubange (As, Zn, Cr) pour certains éléments, tandis qu'à Bressoux elles le sont pour tous les éléments. Par exemple, à Bressoux, Zn dépasse 7 fois la VS (II) qui est de 196 mg kg<sup>-1</sup>.

#### 5.1.3 Quelles sont les relations entre les propriétés du sol et les concentrations totales en éléments traces dans le sol ?

Sur base de la caractérisation des paramètres du sol et des concentrations totales en éléments traces, on peut s'intéresser aux relations entre ces paramètres et leurs implications dans la distribution de ces éléments traces. Notons que d'autres paramètres non étudiés dans ce travail sont potentiellement impliqués dans le contrôle des éléments traces dans les sols.

---

2. « statistiques (moyenne, médiane, mode, etc.) de la teneur totale (pédogéochimique naturelle et anthropique) d'une substance dans le sol. » (ISO 19258, 2018)

3. « concentration en polluants dans le sol correspondant à un niveau au-delà duquel : une étude de caractérisation est entreprise ; un assainissement est entrepris en cas de pollution nouvelle ; et un assainissement est entrepris lorsqu'il s'agit d'un cas de menace grave dans le cadre d'une pollution historique. » (MONITEUR BELGE, 2018)

Au vu de la faible différence des teneurs en argiles (Tab A.2), on ne peut tester l'influence sur les teneurs en éléments traces. En revanche, les corrélations avec la CEC (Fig. 5.4) sont supérieures à 0,78 pour tous les éléments étudiés sauf pour As ( $r = 0,39$ ) et Cr ( $r = 0,51$ ). Notons que le nombre de données ( $n = 4$ ) ne permet pas d'avoir des corrélations correctes et généralisables. Les éléments traces cationiques seraient plus facilement fixés sur la CEC, notamment au sein des sols de Bressoux et Sainte-Walburge, pour lesquels la CEC est élevée. L'arsenic et Cr se trouvent principalement sous forme anionique dans les sols (*cf.* section 2.2.1) et ne sont pas fortement liés à la CEC. KABATA-PENDIAS et KRAKOWIAK (1995) ont calculé des corrélations pour les concentrations totales en éléments traces et certains paramètres du sol (*e.g.* pH, texture, CEC, *etc.*) pour environ mille sols. Il en découle que les concentrations de certains éléments dans le sol augmentent conjointement avec les fractions granulométriques fines (principalement les argiles) et de la CEC. La CEC d'un sol est également dépendante du pH, même si la corrélation entre ces deux paramètres est faible ( $r = 0,15$ ). Les concentrations totales en éléments traces ne sont pas expliquées par le pH ( $r < 0,35$  pour tous les éléments). Dès lors, en supposant que les constituants du sol et l'origine de ces éléments sont assez similaires entre Sainte-Walburge et Bressoux, on peut émettre l'hypothèse que le sol de Bressoux, plus acide (pH 7), aurait plus tendance à mobiliser les éléments traces cationiques (*e.g.* Zn, Cu, Pb) que le sol de Sainte-Walburge (pH 7,8). Pour les éléments anioniques (*e.g.* As, Cr) la tendance serait inverse.

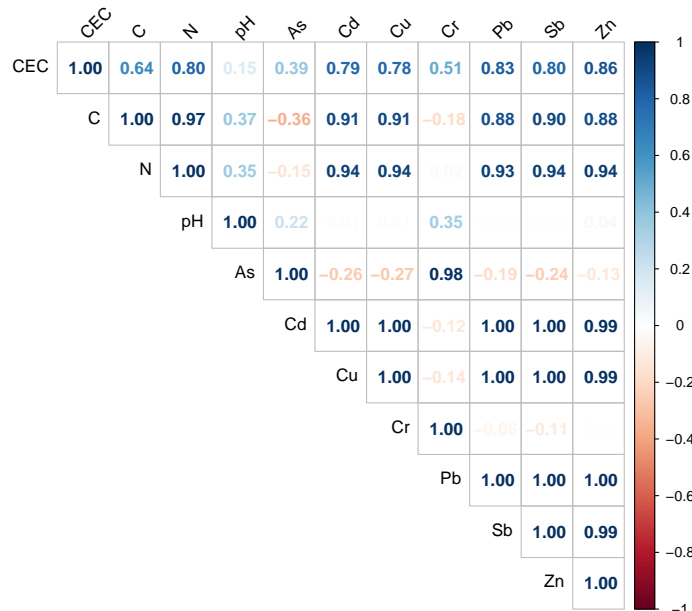


FIGURE 5.4 – Matrice de corrélation ( $r$ ;  $n = 4$ ) entre les paramètres du sol étudiés (CEC, pH, teneur en C total, teneur en N total) et les concentrations en éléments traces considérés pour les sols étudiés

Il est aussi intéressant de noter que certains éléments sont plus corrélés avec la teneur en C total que d'autres, suggérant des affinités spécifiques avec la matière organique du sol. C'est le cas notamment de Cu et Zn, présentant des coefficients de corrélation respectifs de 0,91 et 0,88 (Fig. 5.4). Les teneurs en C total particulièrement élevées (car présence de charbon) à Sainte-Walburge et Bressoux suggèrent que les éléments traces ayant une forte affinité avec la matière organique du sol (*e.g.* Cu, Zn) peuvent être retenus en plus grande quantité dans ces sols (KABATA-PENDIAS, 2004). À l'inverse, As et Cr sont corrélés négativement avec la teneur en C total (respectivement  $r = -0,36$  et  $-0,18$ ). Ceci est probablement dû aux concentrations anormalement élevées en As et Cr à Aubange et/ou à la teneur en C total entre 5 et 6 fois inférieure qu'à Sainte-Walburge et Bressoux.

## 5.2 Spéciation et disponibilité des éléments traces dans les sols

La spéciation d'un élément, *i.e* sa forme chimique, dicte son devenir et donc sa disponibilité pour la plante. Il est intéressant de coupler cette information aux concentrations totales afin d'évaluer le comportement des éléments traces étudiés dans les différents sols.

### 5.2.1 Fractionnement des éléments traces dans les sols

L'extraction séquentielle BCR permet de quantifier les concentrations des éléments traces dans chaque fraction du sol (échangeable, oxydable, réductible et résiduelle; Tab. A.4) et de voir la part que cela représente par rapport aux concentrations totales (Fig. 5.5).

**Fraction échangeable.** Globalement, peu d'éléments sont relativement présents sous forme échangeable. Cette fraction est marginale ( $<1$  %) pour Sb, Cu, Pb et Cr, mais non négligeables pour Cd (5-28 %), Zn (2-27 %) et As ( $<1$ -11 %). En effet, ŽEMBERYOVÁ et al. (2006), qui ont réalisé une extraction séquentielle selon le protocole BCR sur trois sols de référence slovaques, ont identifié Cd<sup>4</sup> comme étant l'élément le plus échangeable, dans des proportions supérieures à nos sols (31-53 %). Cette gamme de concentrations relatives est également montrée par les résultats d'extraction séquentielle BCR dans trois sols agricoles sud-africains sujets à de potentielles contaminations anthropiques (25-49 %; MATONG et al., 2016). Notons que les corrélations des teneurs totales avec la CEC (Fig. 5.4) ne sont peut être pas représentatives, car les éléments liés à la CEC font partie de la fraction échangeable.

---

4. ŽEMBERYOVÁ et al. (2006) ont étudié Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn

## CHAPITRE 5. INFLUENCE DES SOLS SUR LE TRANSFERT D'ÉLÉMENTS TRACES DANS LE SYSTÈME SOL-PLANTE

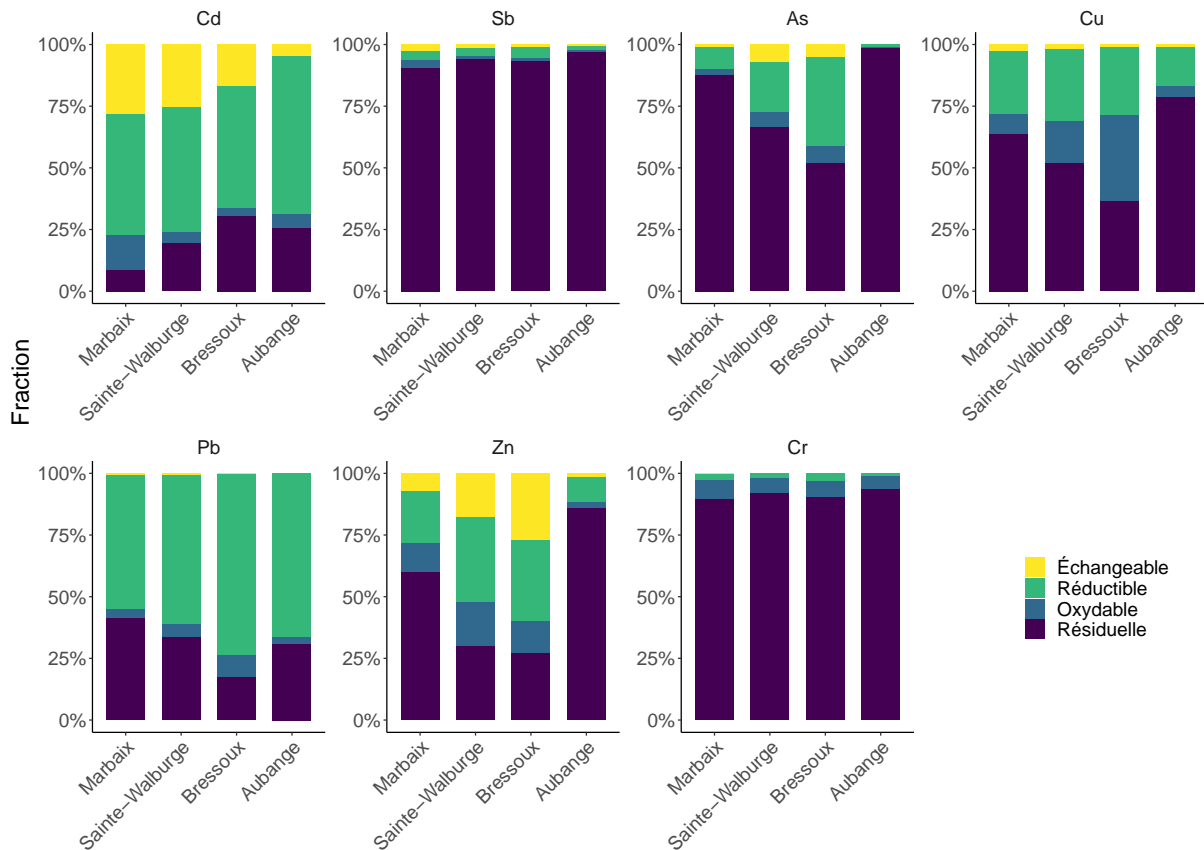


FIGURE 5.5 – Partition des fractions (%) obtenues par le protocole d'extraction séquentielle BCR pour les sols étudiés selon l'élément trace considéré

**Fraction réductible.** Le plomb et Cd sont des éléments qui sont présents majoritairement sous forme réductible, *i.e.* liés aux oxyhydroxydes de Fe et Mn, avec respectivement 54-73 et 49-64 %. Ces proportions sont relativement similaires aux résultats de ŽEMBERYOVÁ et al. (2006), qui ont mesuré Pb et Cd à 52-77 et 38-61 % du total par élément, mais supérieurs à ce qu'ont pu mesurer TESSIER et al. (1979)<sup>5</sup> dans des sédiments (>20 % pour Pb). En revanche, selon TESSIER et al. (1979), Cd est 20 à 90 fois moins présent sous forme réductible que Pb. Sur base de nos résultats, Pb et Cd peuvent former des complexes stables avec les oxyhydroxydes de Fe et Mn, et être libérés, donc potentiellement disponibles, lorsque des conditions acides (*e.g.* au niveau de la rhizosphère) ou réductrices (*e.g.* en cas de saturation du sol) favorisent l'altération de ces oxyhydroxydes (MATONG et al., 2016).

**Fraction oxydable.** Pour tous les éléments, la fraction oxydable, *i.e.* liés à la matière organique du sol ou aux sulfures, est relativement inférieure aux fractions résiduelles et réductible, mais supérieure à la fraction échangeable (sauf pour Cd). Seul Cu (4-35 %) et Zn (2-17 %) sont présents en proportion non négligeable sous forme oxydable dans certains

5. Ces derniers ont utilisé un protocole différent du protocole BCR, utilisant d'autres extractants, tels que  $MgCl_2$ , pour la fraction échangeable afin d'analyser les éléments traces dans la fraction carbonatée

sols des quatre sites d'études. Le cuivre et Zn, qui sont des éléments traces connus pour être liés à la matière organique du sol et aux sulfures, peuvent être libérés de ces phases lorsque les conditions rédox deviennent oxydantes (*e.g.* en cas de sécheresse, décomposition par les micro-organismes) et devenir disponibles pour la plante (FENG et al., 2009). Dans la littérature, la proportion de Cu dans cette fraction est très variable selon le contexte local et le type de sol : entre 2 (ŽEMBERYOVÁ et al., 2006) et 68 % (MATONG et al., 2016). Pour Zn, Pb et Cd, les proportions de ces éléments dans cette fraction sont 3 à 22 fois supérieures dans les sols étudiés par MATONG et al. (2016) que dans le sol des quatre sites d'études.

**Fraction résiduelle.** Hormis Cd et Pb, les éléments traces étudiés se trouvent principalement dans la fraction résiduelle, *i.e.* liés ou occlus dans les minéraux primaires ou secondaires, donc non disponible pour les plantes (Fig. 5.5). Le chrome et Sb sont relativement plus présents sous forme résiduelle dans les sols, représentant 89-93 % du total pour Cr et 90-97 % pour Sb. Ceci correspond aux gammes mesurées (93-94 %) par ŽEMBERYOVÁ et al. (2006)<sup>6</sup>. A l'inverse, Cd et Pb sont les éléments les moins présents dans cette fraction avec des concentrations relatives de 21 et 30 % en moyenne dans la fraction résiduelle. Le zinc semble se comporter différemment selon les sols. En effet, pour ŽEMBERYOVÁ et al. (2006), la majorité de Zn est sous forme résiduelle (78-80 %) tandis que pour MATONG et al. (2016), Zn semble se répartir équitablement entre les différentes fractions, proche de ce qui est observé dans les sols étudiés (sauf à Aubange).

### **Influence de l'origine des éléments traces et de la composition du sol sur la spéciation**

Si les éléments traces étudiés sont présents en différentes proportions au sein des quatre fractions du sol considérées, ils peuvent également montrer de grandes variabilités par fraction selon le site d'étude (Fig. 5.5).

**Marbaix, Sainte-Walburge et Bressoux.** On remarque un gradient décroissant de concentration en As, Cu, Pb et Zn dans la fraction résiduelle entre Marbaix et Bressoux. Cette diminution de la fraction résiduelle au profit des fractions plus disponibles semble confirmer un apport croissant de ces éléments traces spécifiques par les activités anthropiques à Sainte-Walburge et Bressoux. En revanche, la fraction résiduelle en Cd augmente de Marbaix à Bressoux (+20 %). Pourtant Cd est un élément fortement lié aux retombées atmosphériques anthropiques (PEREIRA et al., 2012) et devrait être en plus faible proportion dans la fraction résiduelle à Marbaix qu'à Bressoux.

---

6. ŽEMBERYOVÁ et al. (2006) distinguent la fraction résiduelle extraite à l'eau régale contenant les éléments traces non liés aux silicates de la fraction résiduelle comprenant contenant ces derniers. Les résultats mentionnés ci-dessus comprennent ces deux fractions.

**Aubange** Les éléments traces dans le sol du site d'Aubange sont, à l'exception de Cd et Pb, présents à plus de 79 % dans la fraction résiduelle. Dans les sols peu/pas affectés par la pollution anthropique, As et Cr sont fortement liés à la minéralogie du sol (PEREIRA et al., 2012 ; VAN DE CASTEELE, 2021). L'arsenic est principalement intégré dans la matrice des oxyhydroxydes de Fe (VAN DE CASTEELE, 2021), donc peu adsorbé à leur surface, ce qui explique la faible proportion dans la fraction réductible.

## 5.2.2 Disponibilité des éléments traces dans les sols

La fraction échangeable est la fraction la plus représentative de la disponibilité des éléments traces pour la plante. En effet, elle représente les éléments traces présents dans la solution de sol, dans les carbonates ou les éléments traces échangeables, *i.e.* les formes absorbées par les plantes. Ceci concerne aussi les éléments d'origine anthropique, supposés plus disponibles que les éléments d'origine naturelle.

### Extractibilité et potentiel d'extractibilité

Par rapport aux profils des concentrations totales (Fig. 5.3), on peut distinguer deux groupes de profils d'extractibilité<sup>7</sup> ( $\text{mg kg}_{\text{sol}}^{-1}$  ; Fig. 5.6a) : (1) Marbaix et Aubange ; et (2) Sainte-Walburge et Bressoux. Néanmoins, les éléments traces semblent être uniformément distribués dans chaque profil quel que soit le sol. L'extractibilité d'un élément permet de se rendre compte que, malgré des proportions parfois inférieures en Zn par rapport à Cd (à Marbaix, Sainte-Walburge et Aubange ; Fig. 5.5), Zn est 40 à plus de 300 fois plus extractible que Cd. L'arsenic, qui est l'élément le plus concentré dans la fraction totale à Aubange (Tab. A.3), y est également le moins échangeable par rapport aux autres sols, car majoritairement présent dans la fraction résiduelle (>98 % de As total ; Fig. 5.5).

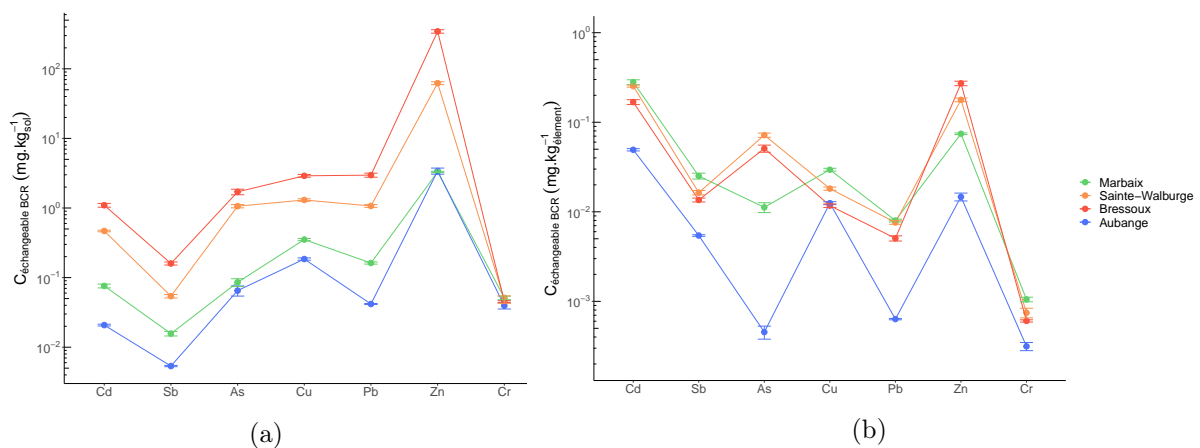


FIGURE 5.6 – Moyennes et écarts types ( $n = 2$ ) des extractibilités ( $\text{mg kg}_{\text{sol}}^{-1}$  ; a) et des potentiels d'extractibilité ( $\text{mg kg}_{\text{élément}}^{-1}$  ; b) en échelle logarithmique des éléments traces considérés dans les sols étudiés

7. Extraction à l'acide acétique selon le protocole BCR

Le potentiel d'extractibilité d'un élément ( $\text{mg kg}_{\text{élément}}^{-1}$ ; Fig. 5.6b), *i.e.* lorsqu'on normalise l'extractibilité par la concentration totale en élément, permet de mettre en évidence la capacité qu'a un élément à être mobilisé. En effet, un élément en proportion équivalente, mais plus concentré au total, (*e.g.* Zn et Cd) sera nécessairement plus présent dans la fraction disponible pour la plante. Ainsi, les profils de potentiels d'extractibilité sont très différents des profils d'extractibilité (Fig. 5.6a). Pour les quatre sols étudiés, Cd est l'un des éléments traces les plus extractible ( $4,93 \cdot 10^{-2} - 0,28 \text{mg kg}_{\text{Cd}}^{-1}$ ), alors qu'il est l'un des éléments les moins concentrés dans la fraction totale du sol (Fig. A.3). Au contraire, Cr est l'élément avec le plus faible potentiel d'extractibilité ( $3,14 \cdot 10^{-4} - 1,05 \cdot 10^{-3} \text{mg kg}_{\text{Cr}}^{-1}$ ) pour tous les sites d'études.

### Signature naturelle des éléments traces à Marbaix et Aubange.

Marbaix et Aubange présentent des profils d'extractibilité similaires (Fig. 5.6a), avec des valeurs toujours inférieures pour Aubange, sauf pour Zn. En comparant les profils par sol, on se rend compte que certains éléments ont des potentiels d'extractibilité similaires (Fig. 5.6b), *i.e.* ils se comportent de façon similaire dans la fraction échangeable. Ceci est également montré par JALALI et HURSERESHT (2020) qui ont établis des corrélations entre Cu et Zn extraits par différents extractants dans la fraction échangeable. Les éléments traces à Aubange ont un potentiel d'extractibilité plus faible qu'à Marbaix : celui de As et Pb est 132 et 388 fois plus faible à Aubange qu'à Marbaix alors que l'extractibilité est relativement proche (Pour As :  $8,56 \cdot 10^{-2} \text{mg kg}_{\text{sol}}^{-1}$  à Marbaix et  $6,50 \cdot 10^{-2} \text{mg kg}_{\text{sol}}^{-1}$  à Aubange). Dès lors, à masse équivalente de As et Pb, on peut s'attendre à ce que ces éléments traces soient plus facilement prélevés par les plantes à Marbaix qu'à Aubange. Pour As, cela semble résulter de la forme résiduelle et donc non disponible à Aubange (PEREIRA et al., 2012). Néanmoins, pour Pb le fractionnement est similaire entre les deux sols (Fig. 5.5). Hormis Cd qui semble avoir le même comportement que Pb, les autres éléments traces sont également principalement sous forme résiduelle à Aubange et donc moins disponible que les éléments traces à Marbaix.

### Signature anthropique des éléments traces à Sainte-Walburge et Bressoux

En comparant les sols présentant un gradient de contamination anthropique, *i.e.* Marbaix, Sainte-Walburge et Bressoux, au plus les concentrations totales sont élevées, au plus l'élément est extractible (Fig. 5.6a). Néanmoins, on peut voir que les sols de Sainte-Walburge et Bressoux présentent des profils d'extractibilité et de potentiel d'extractibilité très similaires (Fig. 5.6b). Bien que tous les éléments soient plus extractibles à Bressoux, Zn est le seul élément pour lequel le potentiel d'extractibilité est supérieur en moyenne à Sainte-Walburge ( $>10$  fois supérieur). Cette similitude entre les deux profils de potentiel d'extractibilité indique que les éléments présents dans ces deux sols ont des origines, et

donc des comportements similaires (du moins dans la fraction échangeable). Dès lors, les éléments traces du sol de ces deux sites devraient être transférés de façon quasi identique vers les plantes.

### 5.2.3 Influence de l'extractant sur l'évaluation de la disponibilité

La comparaison des résultats obtenus entre l'extraction à l'acide acétique selon le protocole BCR et l'extraction à l'eau peut fournir des indications sur le transfert sol-plante qui dépend directement de la disponibilité des éléments traces dans le sol. L'intérêt de cette comparaison est donc d'évaluer comment les valeurs de concentration dans la plante et des facteurs de transfert seraient impactés selon le choix de l'extractant. En effet, les éléments traces vont être plus ou moins extraits en fonction de leur affinité pour l'extractant (TESSIER et al., 1979 ; GLEYZES et al., 2002 ; JALALI & HURSERESHT, 2020). Par exemple, en comparant huit extractants, JALALI et HURSERESHT (2020) ont montré que  $\text{MgCl}_2$  et  $\text{NH}_4\text{OAc}$  extraient 5 % du Zn total (Fig. 5.7b) alors que  $\text{MgCl}_2$  n'extraît que 3 % du Cu total contre 10 % pour  $\text{NH}_4\text{OAc}$  (Fig. 5.7a).

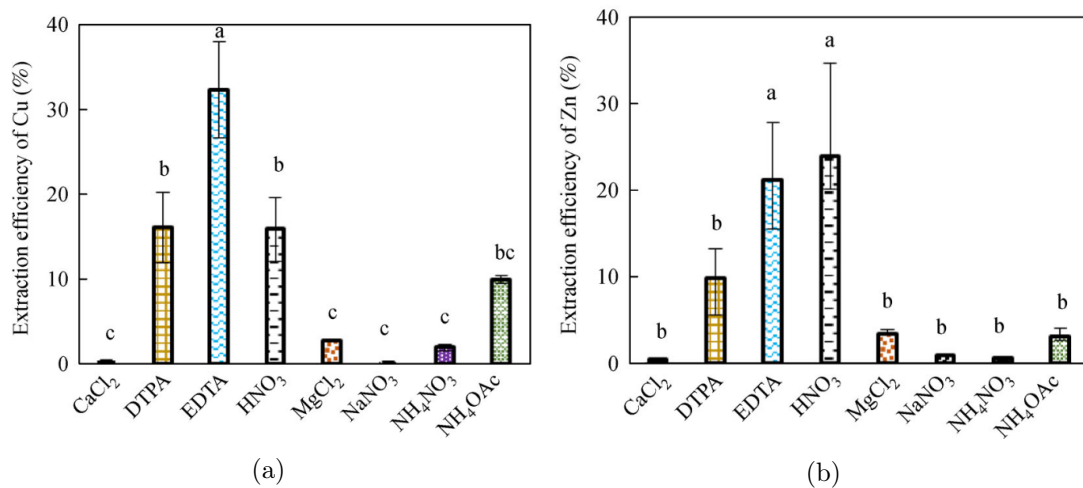


FIGURE 5.7 – Fraction échangeable extraite (%) pour Cu (a) et Zn (b) selon huit extractants (JALALI et HURSERESHT, 2020)

Le coefficient de corrélation de Spearman indique que les deux variables sont corrélées ( $\rho = 0,76$ ). L'hypothèse confirmant cette corrélation est vérifiée ( $p < 0,001$ ). Si la relation est linéaire (après une double transformation logarithmique), on remarque que la majorité des points ( $n = 20$ ) sont en dehors de l'intervalle de confiance (Fig. 5.8).

Globalement, tous les éléments sont plus facilement extraits par l'acide acétique que par l'eau, ce qui indique qu'il s'agit d'un meilleur extractant pour la fraction échangeable que l'eau, à l'exception de As et Pb à Aubange. En revanche, des différences existent entre les éléments traces : Sb et Cu sont proches de la droite 1 : 1, indiquant qu'il y a peu de différences entre les deux extractants, alors que Cd est d'avantage extrait par l'acide

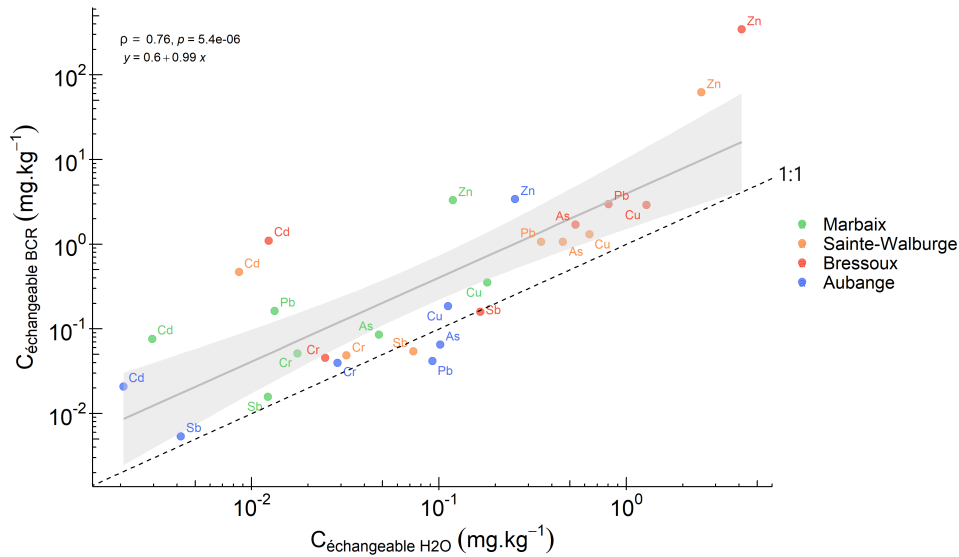


FIGURE 5.8 – Comparaison des concentrations obtenues ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) pour tous les éléments étudiés ( $n = 28$ ) par extraction à l'acide acétique ( $C_{\text{échangeable BCR}}$ ; première étape du protocole BCR) et par extraction à l'eau ( $C_{\text{échangeable H}_2\text{O}}$ ). La zone grise représente l'intervalle de confiance,  $\rho$  le coefficient de corrélation de Spearman et  $p$  la valeur  $p$ . La droite pointillée représente la droite 1 : 1 et la droite grise est la droite de régression linéaire ( $y$ ) obtenue après double transformation logarithmique

acétique que par l'eau (entre 10 et 90 fois plus selon le sol). Notons que la double échelle logarithmique implique des différences d'extractibilité entre éléments, *e.g.* Sb qui est plus de 600 fois moins extractible que Zn à Aubange. Au niveau des tendances par élément, on remarque des comportements différents entre les sites étudiés. À titre d'exemple, Sb et Cu montrent des extractions croissantes selon l'ordre suivant : Aubange < Marbaix < Sainte-Walburge < Bressoux. Le chrome a un comportement distinct des autres éléments, car sa disponibilité ne semble pas dépendre du sol et relativement peu de l'extractant étant donné que les points sont proches les uns des autres et de la droite 1 : 1. Les concentrations d'éléments traces échangeables extraits du sol dépendent donc de l'élément trace qui se comporte différemment selon son origine.

### 5.3 Transfert des éléments traces dans le système sol-plante

Le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante est potentiellement différent selon le sol (origine, spéciation) et la nature des éléments (oligo-élément, contaminant strict), car la disponibilité des éléments traces considérés est fortement dépendante de ces deux facteurs. Dès lors, deux grandes questions se posent : (1) comment sont répartis les éléments traces dans la plante ? ; et (2) comment l'origine des éléments traces influence ce transfert ?

### 5.3.1 Concentrations en éléments traces dans la plante

Les profils de concentrations en éléments traces dans la plante (Fig. 5.9) montrent que, indépendamment du site d'étude et donc du degré de contamination naturel ou anthropique, les éléments traces se retrouvent dans les différentes parties de la plante dans des gammes de concentrations similaires. De plus on remarque une similitude avec les profils d'extractibilité (protocole BCR ; Fig. 5.6a), confirmant que la fraction échangeable est un bon indicateur des concentrations en éléments traces dans la plante.

En comparant les profils de concentrations dans les racines, la tige et les feuilles du maïs pour chaque sol (Fig. 5.9), on constate des similitudes entre les organes. Cela signifie que ces éléments se répartissent de façon homogène quelque soit l'organe considéré. Hormis Cu et Zn, les autres éléments traces étudiés (*i.e.* contaminants stricts) sont plus concentrés dans les racines de maïs que dans les tiges ou les feuilles. Globalement, Sb est l'élément trace le moins concentré dans les différents organes, à l'inverse de Zn et Cu. À titre d'exemple, Zn est près de 300 fois plus concentré en moyenne que Sb dans les racines, et plus de 3500 fois dans les feuilles (Tab. A.6). Toutefois, certains éléments ont tendance à se retrouver dans les mêmes gammes de concentrations entre les organes de la plante. C'est le cas notamment de As, Pb et Cr qui ont des concentrations allant de  $\approx 0,1$  à  $\approx 1$   $\text{mg kg}^{-1}$  dans la tige, ou allant de  $\approx 1$  à  $\approx 20$   $\text{mg kg}^{-1}$  dans les feuilles.

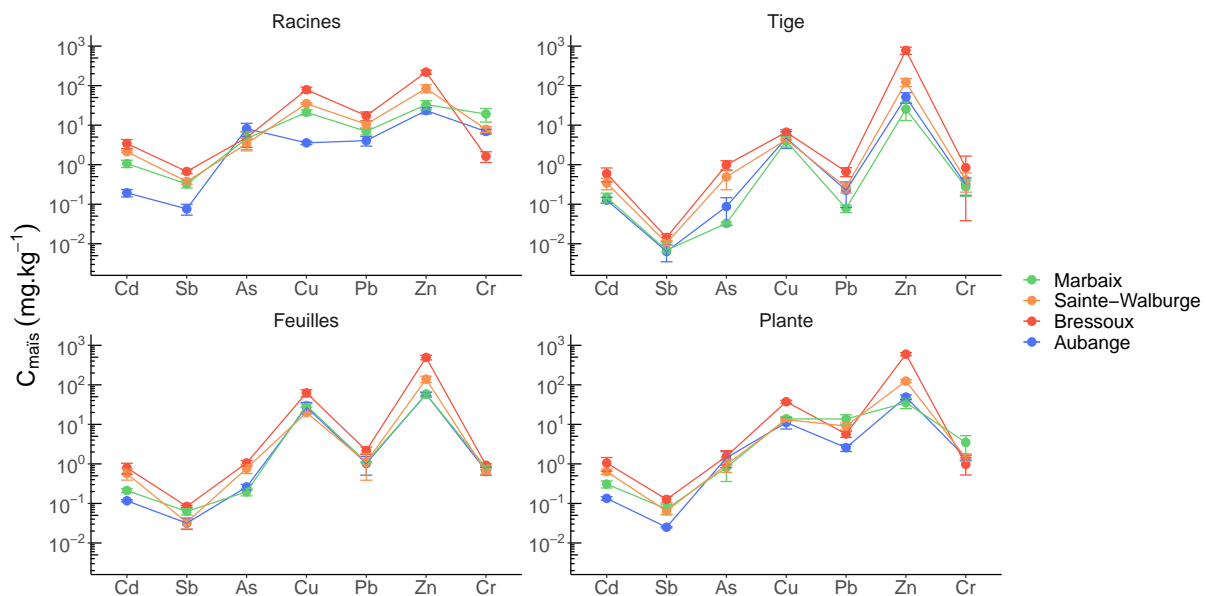


FIGURE 5.9 – Concentrations totales moyennes ( $\text{mg kg}^{-1}$ ,  $n = 3$ ; échelle logarithmique) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) pour les sols étudiés

À l'échelle de la plante entière, les tendances observées entre éléments sont similaires à celles observées dans chaque organe (Zn est l'élément le plus concentré tandis que Sb est l'élément le moins concentré). Les plantes cultivées sur le sol de Bressoux présentent les concentrations en éléments traces les plus élevées : 3 fois plus élevées qu'à Marbaix en

moyenne, et jusqu'à 17 fois pour Zn (Tab. A.6). Ceci est en accord avec les profils d'extractibilité (Fig. 5.6a), ce qui montre que la plante prélève les éléments traces présents dans la fraction échangeable. ANTONIADIS et al. (2017a) ont mesuré les concentrations en éléments traces dans une dizaine de plantes herbacées indigènes (parties aériennes seulement) dans une zone industrielle en Grèce. Les concentrations dans les parties aériennes varient entre 0,63 (Cd) et 86,6 (Zn)  $\text{mg kg}^{-1}$  reflétant les concentrations totales croissantes en Cd, Cr, Pb, Cu et Zn et probablement l'extractibilité croissante de ces éléments (contexte industriel, donc formes plus disponibles). En revanche, à Marbaix, Pb et Cr sont respectivement 2 et 4 fois plus concentrés dans la plante qu'à Bressoux. En effet, les concentrations en Cr dans les plantes à Marbaix sont significativement supérieures à tous les autres sites. Contrairement à Cd, Pb montre un gradient de concentration dans les plante inverse par rapport aux concentrations totales ou échangeables dans le sol (Marbaix > Sainte-Walburge > Bressoux), mais identique au gradient de potentiel d'extractibilité (Fig. 5.6b). On peut ainsi poser l'hypothèse que la plante peut prélever des éléments traces sur base : (1) de leur extractibilité (*e.g.* Cd), *i.e.* l'élément est prélevé s'il est disponible (pas ou faible barrière physiologique); (2) du potentiel d'extractibilité d'un élément (*e.g.* Pb), *i.e.* il faut que l'élément soit suffisamment mobilisable pour être prélevé.

### 5.3.2 Indices de transfert

Afin de quantifier le transfert des éléments traces dans le système sol-plante, trois indices de transfert (TF) sont calculés : l'indice sol-plante ( $\text{TF}_{\text{sol-plante}}$ ), l'indice sol-racines ( $\text{TF}_{\text{sol-racines}}$ ) et l'indice racines-parties aériennes<sup>8</sup> ( $\text{TF}_{\text{racines-parties aeriennes}}$ ; Tab. A.7). Ainsi, afin de pouvoir comparer ces indices avec la littérature, les concentrations totales en éléments traces sont utilisées.

**Transfert sol-plante.** Pour tous les sols, le  $\text{TF}_{\text{sol-plante}}$  moyen est inférieur à 1, *i.e.* les éléments traces sont peu transférés depuis le sol vers la plante (Fig. A.1). En comparant les sites, on remarque que : (1) le site de Marbaix présente les  $\text{TF}_{\text{sol-plante}}$  les plus élevés (entre 0,1 et 1); (2) il y a un gradient décroissant de  $\text{TF}_{\text{sol-plante}}$  entre Marbaix, Sainte-Walburge et Bressoux; (3) Aubange présente le  $\text{TF}_{\text{sol-plante}}$  moyen le plus faible. Néanmoins, ces TF englobent toutes les fractions du sol, ce qui sous estime probablement les TF pour les sols où les teneurs totales sont élevées (Sainte-Walburge et Bressoux) et les sols où la fraction résiduelle est majoritaire (Aubange). Bien que BUSCAROLI (2017) estime que les concentrations en éléments traces dans la fraction échangeable doivent être utilisées pour représenter les éléments traces dans le sol, il semble que, dans la littérature, les indices sol-plante et sol-racines soient généralement calculés sur base des concentrations totales.

---

8. Les concentrations dans les parties aériennes comprennent les concentrations dans la tige et les feuilles pondérées par leur biomasse respective

**Transfert sol-racine.** Les  $TF_{sol-racines}$  sont plus élevés que les  $TF_{sol-plante}$  avec des tendances similaires entre les sites d'études (Fig. A.1). Toutefois, plus de 50 % des  $TF_{sol-racines}$  sont inférieurs à 1 à Marbaix et Sainte-Walburge et toutes les valeurs sont inférieures à 1 à Bressoux et Aubange. Dès lors, l'accumulation de certains éléments traces dans les racines est plus fréquente à Marbaix et Sainte-Walburge.

**Transfert racines-parties aériennes.** À l'inverse des indices sol-plante et sol-racine, les éléments traces semblent être d'avantage transloqués vers les parties aériennes à Bressoux et Aubange par rapport à Marbaix et Sainte Walburge (Fig. A.1). Pour tous les sites, plus de 50 % des  $TF_{racines-parties\ aeriennes}$  sont inférieurs à 1, indiquant une tendance à accumuler les éléments traces au niveau des racines. Néanmoins, comme le montre les concentrations en éléments traces dans la plante et dans les organes de maïs, la tendance n'est pas identique pour tous les éléments.

### Transfert d'oligo-éléments et de contaminants stricts

**Oligo-éléments : Cu et Zn.** Les deux oligo-éléments (Cu et Zn) sont davantage transférés vers la plante ( $0,1 < TF_{sol-plante} \leq 1$ ) par rapport aux contaminants (sauf Cd). Le sol d'Aubange montre des tendances inverses pour Cu ( $TF_{sol-plante} < 1$ ) qui semble s'accumuler dans les racines ( $TF_{racines-parties\ aeriennes} < 1$ ). Selon TREMEL-SCHAUB et FEIX (2005), Cu a tendance à naturellement s'accumuler au niveau des racines. La disponibilité de Cu à Aubange est inférieure par rapport à Marbaix, suggérant un éventuel déficit en Cu pour la plante. Ainsi, la plante semble accumuler Cu dans les parties aérienne, où Cu joue des rôles, notamment, dans la photosynthèse (SAGLAM et al., 2016). *A contrario*, Zn montre un comportement identique pour tous les sols avec un faible transfert sol-plante ( $TF_{sol-plante} < 1$ ) du fait d'une faible accumulation dans les racines au profit d'une translocation dans les parties aériennes ( $TF_{racines-parties\ aeriennes} > 1$ ).

**Contaminants : Cd, As, Sb, Pb et Cr.** Tous les contaminants ont des  $TF_{sol-plante}$  inférieurs à 1, hormis à Marbaix où le maïs est indicateur des concentrations dans le sol ( $TF \simeq 1$ ; Fig. 5.11). On remarque également que les plantes transfèrent moins bien ces éléments traces lorsqu'elles poussent sur le sol des sites pour lesquels la concentration dans le sol et l'extractibilité d'un élément est plus élevée. Par exemple, bien que >20 fois plus concentré dans la fraction totale à Bressoux qu'à Marbaix, Cd est 10 fois plus transféré à Marbaix. Le cadmium est le seul contaminant avec un  $TF$  sol-racine supérieur à 1, suggérant une accumulation au niveau des racines. Hormis pour As et Cr, les autres contaminants ont des  $TF$  racines-parties aériennes supérieurs à Aubange par rapport aux autres sites. L'arsenic et Cr sont plus transloqués vers les parties aériennes dans les plantes cultivées sur le sol du site de Bressoux par rapport aux autres sites.

CHAPITRE 5. INFLUENCE DES SOLS SUR LE TRANSFERT D'ÉLÉMENTS TRACES DANS LE SYSTÈME SOL-PLANTE

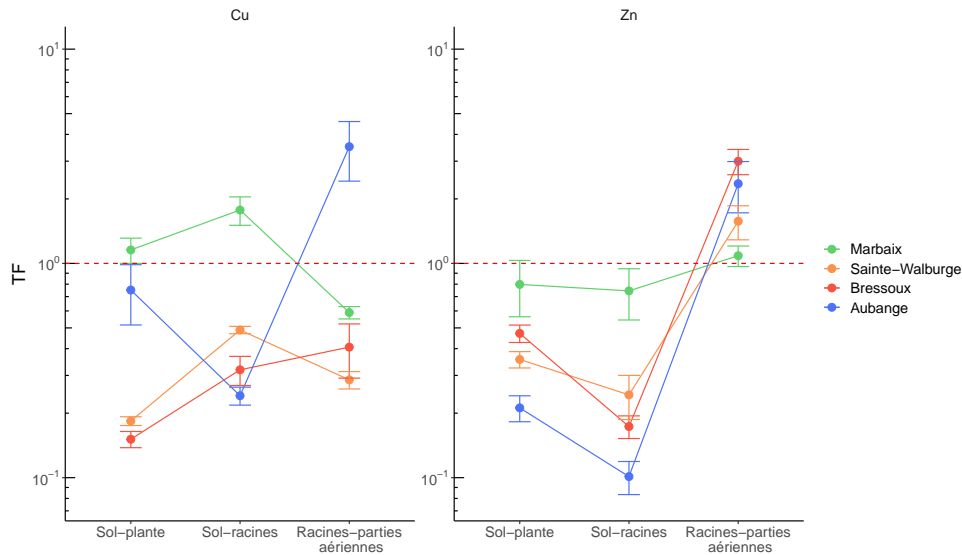


FIGURE 5.10 – Indices de transfert (TF) moyens et écarts types ( $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes pour Cu et Zn (oligo-éléments) dans les sols étudiés. La ligne pointillée rouge représente  $TF = 1$

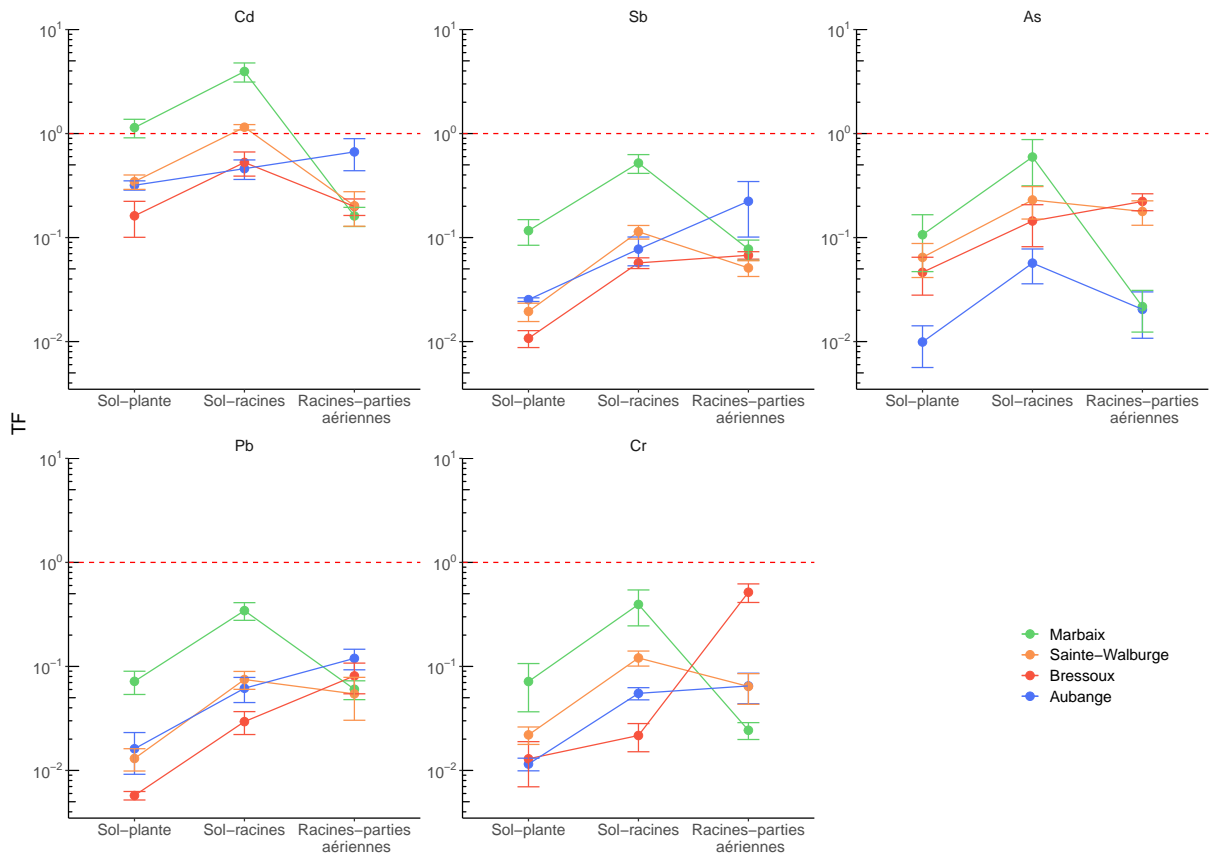


FIGURE 5.11 – Indices de transfert moyens et écarts types (TF ;  $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes pour Cd, Sb, As, Pb et Cr (contaminants stricts et émergents) dans les sols étudiés. La ligne pointillée rouge représente  $TF = 1$

### Facteurs expliquant le transfert des éléments traces dans le système sol-plante

Différents facteurs peuvent expliquer le transfert des éléments traces entre le sol et la plante et entre les organes de la plante :

**Disponibilité des éléments traces.** La disponibilité d'un élément trace dicte en grande partie son transfert vers la plante. Le zinc et Cd présentent des potentiels d'extractibilité élevés dans les sols par rapport aux autres éléments (Fig. 5.6b), ce qui est également illustré par des  $TF_{sol-plante}$  supérieurs à 0,1. La disponibilité des éléments traces dépend notamment des propriétés du sol (*cf.* section 2.2.2). La diminution du pH du sol, comme c'est le cas à Marbaix, augmente la mobilité de Cd dans le sol et son absorption par les plantes (WANG et al., 2017). De façon opposée, lorsque la CEC d'un sol augmente (*e.g.* Marbaix < Sainte-Walburge < Bressoux), la rétention des cations augmente également et les transferts vers la plante sont plus faibles (WANG et al., 2017). On remarque que pour tous les éléments traces (hormis Zn), existant sous forme cationique (*e.g.*  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , *etc.*) dans la solution du sol, le  $TF_{sol-plante}$  diminue également selon ce gradient. Pour Aubange, cependant, cela peut être dû au fait que les formes échangeables sont très faibles par rapport aux concentrations totales (Fig. 5.5).

**Physiologie de la plante.** Certains éléments traces vont se comporter différemment une fois absorbés dans les plantes ou interagir avec des éléments homologues. Le cadmium et Zn sont des éléments traces qui ont des comportements semblables tant dans le sol que dans la plante (WANG et al., 2017). Dans la plante, Cd a tendance à se combiner aux mêmes enzymes/protéines que Zn (*e.g.* protéines de transport ZIP ; DALCORSO et al., 2014), suggérant que Cd et Zn sont absorbés dans les cellules végétales de façon similaire. Selon LIN et AARTS (2012), Cd est plus susceptible d'être piégé dans les vacuoles des cellules des racines, ce qui limite son transfert vers les parties aériennes, contrairement à Zn. Ceci coïncide avec nos résultats qui montrent que les  $TF_{sol-racines}$  pour Cd sont supérieurs à Zn pour tous les sites, notamment à Marbaix (>1 pour Cd ; <1 pour Zn), mais que son  $TF_{racines-parties\ aériennes}$  est inférieur à celui de Zn (<1 pour Cd ; >1 pour Zn). Ceci est également montré par WANG et al. (2017) qui ont compilés des  $TF_{sol-plante}$  pour le maïs et le blé sur base de la littérature. Au vu de nos résultats, Pb aurait tendance à s'accumuler au niveau des racines ( $TF_{racines-parties\ aériennes} < 1$  pour tous les sites). Le plomb est un élément qui est connu pour être peu absorbé par voie racinaire (où il s'y accumule), mais plutôt par voie aérienne (où il y est déposé ; TREMEL-SCHAUB et FEIX, 2005 ; WANG et al., 2017).

**Toxicité.** Les  $TF_{racines-parties\ aeriennes}$  inférieurs à 1 et à Marbaix pour Cu à Sainte-Walburge et Bressoux peuvent être liés à un(e) stress/toxicité vis-à-vis de cet élément trace (ANTONIADIS et al., 2017a). Selon SAĞLAM et al. (2016), lorsque la plante est stressée par Cu, elle diminue son absorption racinaire ou utilise des mécanismes de détoxification notamment par des agents chélatants (*e.g.* les métallothionéine chez la morelle noire ; *Solanum nigrum*) qui vont immobiliser Cu dans les racines. Une autre explication serait la présence en grande concentration de Zn qui ralentit l'absorption de Cu (TREMEL-SCHAUB & FEIX, 2005). En revanche, pour Zn, le maïs montre un  $TF_{racines-parties\ aeriennes}$  supérieur à 1 pour tous les sites. Ceci est typique des plantes accumulatrices, *i.e.* qui accumulent les éléments traces dans les parties aériennes, indicatrices d'une tolérance en un élément trace (ANTONIADIS et al., 2017b).

**Autres facteurs.** D'autres facteurs jouent également un rôle important pour le transfert d'éléments traces dans la plante, mais ne sont pas discutés dans ce travail. C'est le cas notamment des exsudats racinaires ou microbiens qui peuvent augmenter la mobilité des éléments traces dans le sol en modifiant les conditions physico-chimiques du sol ou en formant des complexes avec les éléments traces, stimuler leur absorption ou encore exclure certains éléments de la plante (KABATA-PENDIAS, 2004 ; ANTONIADIS et al., 2017b ; WANG et al., 2017).

# Chapitre 6 : Influence d'apports de matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante

## 6.1 Diversité des matières organiques apportées

Trois types de matières organiques sont utilisées dans le cadre de ce travail : du compost de déchet verts, du fumier de bovin et de la restitution de couvert végétal (mélange équimassique d'avoine, de moutarde et de phacélie). Dès lors, il est important de caractériser ces matières organiques afin de les comparer avant d'évaluer leur influences potentielles sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante.

### 6.1.1 Caractérisation des matières organiques apportées

**Carbone et azote total.** Les trois types de matières organiques apportées se différencient par leur teneurs en C et N total (Tab. A.8). Ils présentent des teneurs massiques en C total plus élevées que les sols : 27,3 % (compost), 37,7 % (fumier) et 39,4 % (restitution). La teneur en N total est plus faible pour le compost (1,88 %) par rapport à la restitution (2,58 %) et le fumier (2,98 %). Les rapports C/N sont semblables entre les trois types de matières organiques apportées : 12,7 (fumier), 14,6 (compost) et 15,3 (restitution). Nos résultats sont compris dans les gammes observées dans la littérature par type de matière organique (Tab. A.8). Notons que les gammes de valeurs mesurées, tant pour les teneurs en C et N total que pour les rapports C/N, sont relativement larges pour un même type de matière organique.

**Capacité d'échange cationique.** La CEC<sup>1</sup> du compost et du fumier s'élève respectivement à 47,4 et 30,2  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (Tab. A.8). Ces valeurs sont jusqu'à 4 fois supérieures aux CEC des sols étudiés (Tab. A.2), mais inférieures à la CEC de certains constituants du sols : matière organique du sol ou charbon (respectivement 213 et 414  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ; HARDY et al., 2017). Notons que le protocole utilisé pour mesurer la CEC des matières organiques apportées correspond à un protocole établis pour les sols (*cf.* section 4.4.3) et

---

1. La CEC de la restitution de couvert n'a pas été mesurée

qu'aucune mesure directe de la CEC de ces matières organiques n'ait été établie dans la littérature.

Au vu des propriétés différentes entre ces trois matières organiques, selon l'origine, la composition, l'âge et la méthode de compostage pour le compost et le fumier (HE et al., 1992; HUANG et al., 2016) et les espèces végétales d'interculture considérées pour la restitution (KHATER, 2015; DROST et al., 2020), on peut s'attendre à des résultats différents en termes de transfert d'éléments traces dans le système sol-plante.

### 6.1.2 Concentrations totales en éléments traces dans les matières organiques apportées

Les concentrations en éléments traces étudiés sont obtenues pour les trois matières organiques apportées (Tab. A.9). Le compost présente les plus grandes teneurs en éléments traces, soit 35 fois plus en moyenne que les teneurs les plus faibles, *i.e.* celles de la restitution (Fig. 6.1). Globalement, les concentrations en éléments traces varient entre : 0,031 (Sb) et 15,6 mg kg<sup>-1</sup> (Zn) pour la restitution ; 0,197 (Sb) et 99,6 mg kg<sup>-1</sup> (Zn) pour le fumier ; 0,620 (Cd) et 166 mg kg<sup>-1</sup> (Zn) pour le compost. Les concentrations en éléments traces dans le compost et le fumier sont très hétérogènes dans la littérature (Tab. A.10). Cette hétérogénéité est probablement due à la diversité des matières organiques retrouvées dans chaque type d'amendement. On suppose que c'est également le cas pour la restitution du fait de la variété d'espèces utilisées en couvert d'interculture, bien qu'aucune analyse des éléments traces dans la restitution n'a été établie dans la littérature.

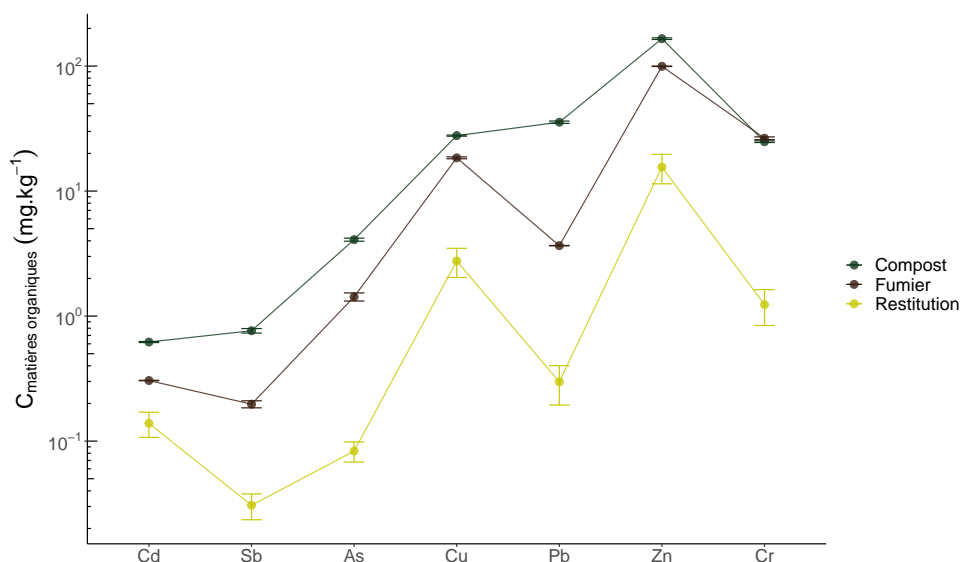


FIGURE 6.1 – Concentrations totales (mg kg<sup>-1</sup>) en éléments traces considérés dans les matières organiques apportées

En raison de leurs concentrations inférieures aux normes, établies pour les éléments régulés (dont Cd, Cu, Pb et Zn) par la directive européenne sur l'utilisation des boues

d'épuration comme amendement (COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 1986), les trois matières organiques étudiés sont conformes à une utilisation agricole. À ce jour, il n'existe cependant pas de normes établies pour les éléments traces dans le compost, le fumier ou la restitution comme amendement agricole, c'est pourquoi les boues d'épurations sont utilisées comme référence.

### 6.1.3 Influence de la matière organique sur les paramètres du sol

En quantifiant l'apport de sites d'échange chargés négativement en raison de la CEC des matières organiques, on peut estimer l'augmentation potentielle de la CEC du sol<sup>2</sup>.

En principe, l'augmentation potentielle de la CEC du sol est la plus élevée pour le sol ayant la CEC la plus faible, *e.g* à Marbaix avec une augmentation de 4 (+0,5  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  avec le fumier) à 7 % (+0,9  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  avec le compost). En revanche, l'augmentation de la CEC du sol de Bressoux est plus faible : de <1 % (+0,1  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  avec le fumier) à 2 % (+0,5  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  avec le compost). Cette augmentation de la CEC du sol a également été montrée par WHALEN et al. (2000) qui ont testé différents taux d'application de fumier. Après ajout de 30  $\text{g kg}^{-1}$  de fumier, la CEC du sol a réellement augmenté de 1,8  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$  (de 38,2 à 40,0  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ ).

Si, parmi les matières organiques étudiées, le compost peut potentiellement mieux retenir les éléments traces que le fumier, il s'agit également de la matière organique qui apporte le plus d'éléments traces dans le sol (Fig. 6.1). Afin de vérifier si ces apports sont significatifs, et donc potentiellement transférables vers la plante pouvant entraîner des biais d'interprétation, on compare les concentrations dans les matières organiques apportées et dans les sols (Tab. A.9). Il en découle que la majorité des éléments traces apportés (pour toutes les matières organiques étudiées) ne représentent que <1 % des concentrations totales du sol. Naturellement, c'est à Marbaix que les apports d'éléments traces sont les plus élevés avec un maximum pour As avec l'ajout de compost (+6 %). Ces pourcentages sont probablement sous-estimés, car la comparaison considère les valeurs totales dans les sols et non les fractions disponibles de ces éléments traces. En tenant compte du fait que ces matières organiques se décomposent avec le temps, libérant ainsi les éléments traces sous forme plus disponible (ANID, 1986), la comparaison avec les concentrations dans la fraction échangeable pourrait être un meilleur indicateur.

Dès lors, pour des apports équivalents, l'impact relatif sur la CEC du sol et sur les éléments traces dans les sols n'est pas identique pour toutes les combinaisons matières organiques/sols. L'ajout de matières organiques peut modifier les paramètres du sol, le comportement des éléments traces dans le sol et potentiellement la disponibilité de ces éléments pour la plante (HUANG et al., 2016).

---

2. Il s'agit de quantifier l'apport relatif de  $\text{cmol}_c$  par sol, car la CEC du sol après l'expérimentation en serre n'a pas été mesurée

## 6.2 Transfert des éléments traces dans le système sol-plante après apport de matière organiques

### 6.2.1 Concentrations en éléments traces dans les plantes

Les concentrations en éléments traces dans les plantes après l'apport de matières organiques dans les sols (Tab. A.11 ; A.12 ; A.13) présentent les mêmes gammes de valeurs que lorsqu'aucun apport n'est effectué (Fig. 6.2 ; cf. section 5.3.1).

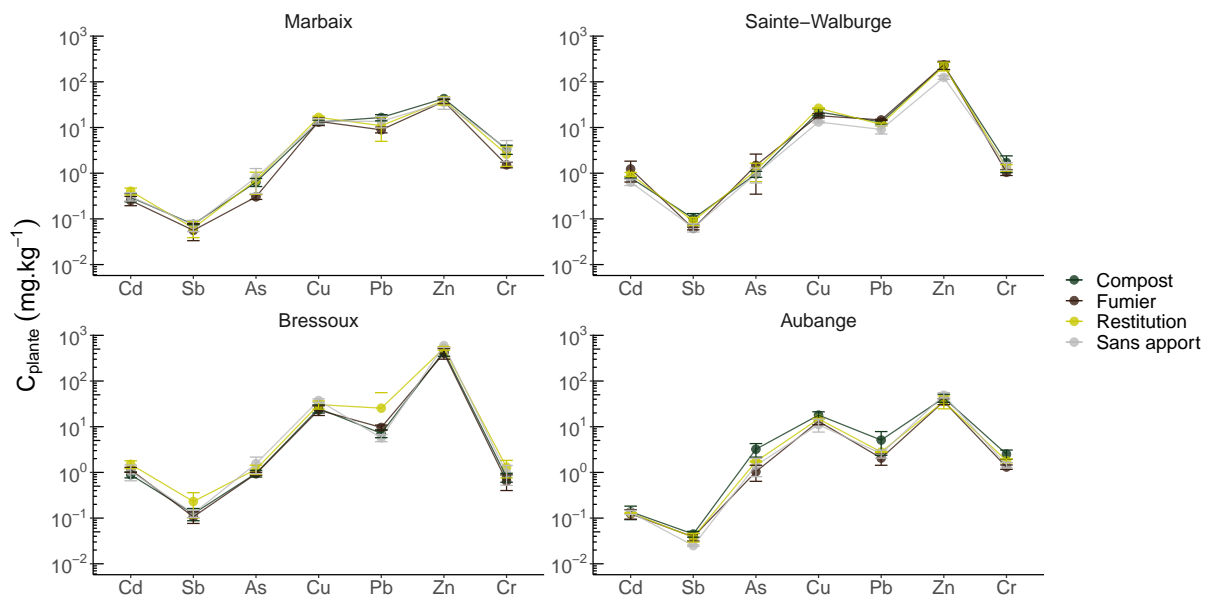


FIGURE 6.2 – Concentrations totales moyennes (mg.kg<sup>-1</sup>, n = 3; échelle logarithmique) en éléments traces considérés dans la plante selon la modalité appliquée dans les sols étudiés

### 6.2.2 Existe-t-il un effet de l'application des matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante ?

Afin de tester si ces apports ont un effet positif ou négatif sur les concentrations en éléments traces dans la plante, on compare dans un premier temps ces teneurs avec et sans application de matières organiques pour tous les sites et tous les éléments (Fig. 6.3). Les relations linéaires obtenues (après double transformation logarithmique) sont très proches de la droite 1 : 1<sup>3</sup> ( $R^2 > 0,97$  pour toutes les matières organiques). Bien qu'aucun effet ne soit visible sur base de ces régressions, il convient de savoir si, pour chaque apport, les concentrations sont significativement différentes (supérieures ou inférieures) ou non à celles mesurées lorsqu'aucun apport n'est effectué.

3. Chaque point correspond à une paire élément trace-sol

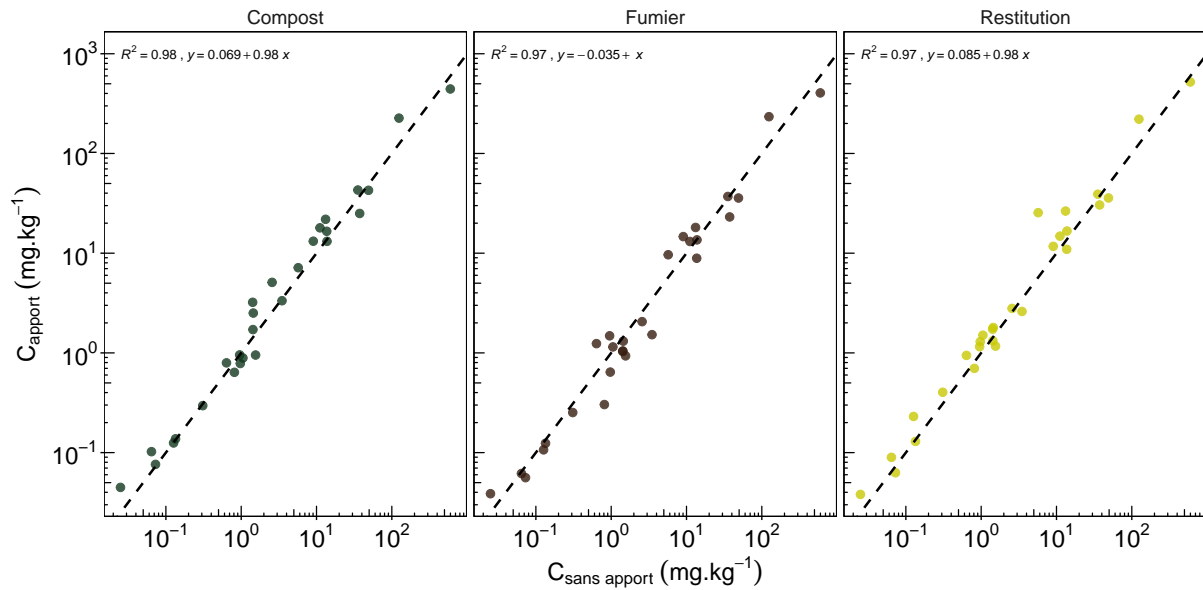


FIGURE 6.3 – Comparaison des concentrations dans la plante ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; échelle logarithmique) après application de matières organiques ( $C_{\text{apport}}$ ) et des concentrations obtenues dans la plante ( $\text{mg kg}^{-1}$ ; échelle logarithmique) sans apport de matières organiques ( $C_{\text{sans apport}}$ ) pour tous les éléments considérés. La zone grise représente l'intervalle de confiance,  $R^2$  le coefficient de détermination de Spearman. La droite pointillée représente la droite 1 : 1 et  $y$  l'équation de la droite de régression obtenue pour chaque apport

Le test non paramétrique de Wilcoxon sur les rapports de concentrations ( $C_{\text{apport}}/C_{\text{sans apport}}$ ) indique qu'après application de compost et de fumier, soit les concentrations en éléments traces dans la plante sont identiques avec ou sans apport de compost ou de fumier, soit il y a autant d'effets positifs que d'effets négatifs d'un élément trace à l'autre et/ou d'un site à l'autre. Pour ces deux apports, le calcul de l'écart moyen absolu entre les points et la droite 1 : 1 permet de mettre en évidence les effets individuels positifs et négatifs. En moyenne, le compost et le fumier présentent des concentrations dans la plante atteignant respectivement  $\pm 11$  et  $13 \text{ mg kg}^{-1}$  par rapport aux plantes n'ayant reçu aucun apport de matières organiques. Ceci est en accord avec les observations de CIADAMIDARO et al. (2017), qui ont étudié l'impact de l'application de deux types de compost sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante sur deux sols pollués (activité minière). Cependant, AL CHAMI et al. (2013) ont toujours observé une diminution des concentrations en Zn dans la plante (roquette, *Eruca vesicaria*) lors de l'application de compost ou de fumier sur un sol contaminé artificiellement en Zn (solution de  $\text{ZnCl}_2$ ). Dans ce cas, il se peut que les formes plus disponibles de Zn issues de la solution appliquée soient préférentiellement adsorbées ou complexées par la matière organique apportée. À l'inverse du compost et du fumier, l'application de résidus d'interculture (restitution) implique en moyenne un effet positif des rapports de concentration ( $p < 0,05$ ). Bien qu'il existe, à ce jour, peu de littérature sur les effets de la restitution de couvert d'interculture sur le transfert des éléments traces dans le système sol-plante,

on peut émettre des hypothèses : cet effet positif peut être dû à (1) un changement des conditions du milieu induit par cet apport, mobilisant ainsi des éléments des fractions non échangeables ; et/ou (2) par la libération d'éléments traces de la restitution dans la fraction échangeable. En étudiant la décomposabilité de différents types de matières organiques, LASHERMES et al. (2009) ont estimé qu'il existe des résidus végétaux facilement décomposables. Ceci peut confirmer cette deuxième hypothèse à condition de quantifier l'apport des éléments traces dans la fraction échangeable du sol.

### 6.2.3 Pour quels sites et pour quels éléments les différences sont-elles les plus importantes ?

L'ACP réalisée sur les concentrations en éléments traces dans les plantes selon les différentes modalités testées montre des comportements différents (Fig. 6.4). Les concentrations en Cd et Zn (et Sb dans une moindre mesure) dans la plante sont anticorrélées aux concentrations en As, Cr et Cu dans la plante principalement selon la première dimension (50,5 % de la variance). Seules les concentrations en Pb sont influencées par la seconde dimension (29,7 % de la variance). Le regroupement des individus par sol montre qu'il s'agit de la principale variable expliquant les différences de concentrations en éléments traces dans la plante. La première dimension sépare les sols selon leur signature géochimique : le site d'Aubange (contamination lithogénique) est opposé aux sites de Sainte-Walburge et Bressoux (contamination anthropique), tandis que Marbaix (non contaminé) est intermédiaire. On remarque également qu'il ne semble pas y avoir de tendances par modalités entre les sites (Fig. A.2).

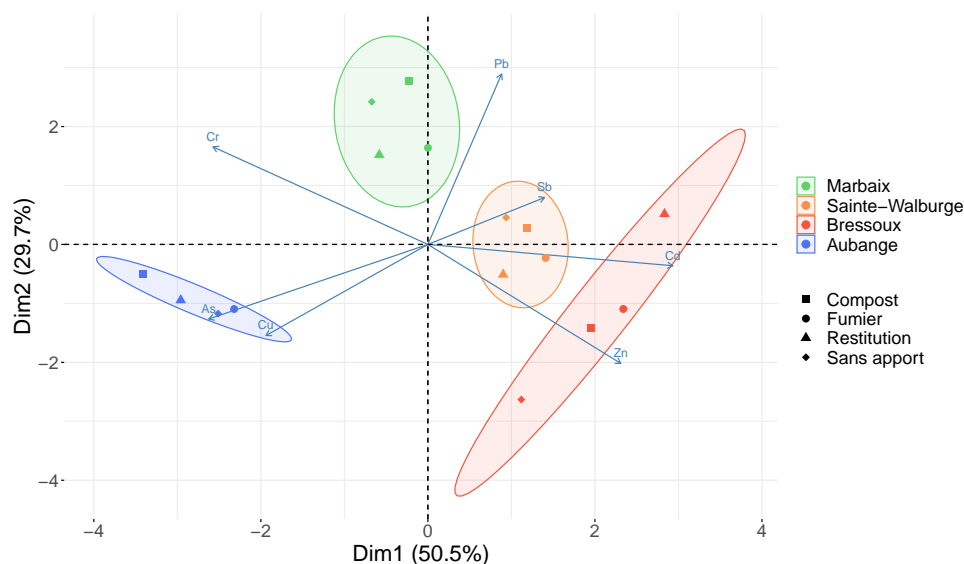


FIGURE 6.4 – Analyse en composantes principales (ACP) des concentrations en éléments traces étudiés dans la plante selon les sites d'études pour chaque modalité ( $n = 16$ )

Dès lors, il est nécessaire de considérer les éléments traces individuellement qui peuvent, en fonction du site, se comporter différemment en présence d'apports de matières organiques. En comparant la distribution des concentrations de chaque élément trace dans la plante avec et sans apport de matière organique pour chaque site (Tab. A.6; A.11; A.12; A.13), il est possible d'identifier quelle matière organique a un effet significatif sur le transfert de chaque élément trace.

**Marbaix et Aubange.** À Marbaix, le compost et la restitution n'ont aucun effet significatif sur les concentrations en éléments trace dans les plantes. Le fumier induit une diminution d'environ 60 % des concentrations en As et Cr dans les plantes. Selon NAQVI et RIZVI (2000) Cr se lie à la matière organique du sol dans les sols riches en matières organiques, impliquant une diminution de la disponibilité de cet élément (on peut supposer un comportement semblable pour As; cf. section 5.1.1). Le chrome et As étant initialement peu disponibles à Marbaix (Fig. 5.5), il se peut que l'apport de fumier soit suffisant pour fixer ces éléments, réduisant ainsi le prélèvement par la plante. À Aubange, les concentrations en éléments traces sont similaires entre les quatre modalités. Cela est probablement dû au fait que les éléments soient principalement sous forme résiduelle, donc non disponibles. Néanmoins, Sb est 30 (fumier et restitution) à 40 % (compost) plus transféré dans la plante pour les trois apports de matières organiques et les concentrations dans la plante en As sont 2 fois plus importante après application de compost.

**Sainte-Walburge et Bressoux.** Bien que les deux sites soient semblables (contexte local identique, sources supposées de pollution en éléments traces similaires, etc.) on observe des effets inverses pour une même application de matières organiques. Les trois apports de matières organiques augmentent systématiquement les concentrations de Cu et Zn dans les plantes cultivées sur le sol de Sainte-Walburge. Les concentrations en Cu augmentent de 20 (restitution) à 40 % (compost), alors que l'augmentation des concentrations en Zn est plus homogène, soit environ 45 % pour les trois apports de matières organiques. Pour le site de Bressoux, seul le compost et le fumier ont un effet sur les éléments traces. Dans les deux cas, les concentrations en Cu et Zn diminuent dans la plante : entre -30 (compost) et -40 % (fumier) pour Cu et -30 % (compost et fumier) pour Zn. L'apport de compost et de fumier implique également l'augmentation des concentrations en Pb dans la plante à Sainte-Walburge, mais la restitution montre l'effet inverse. À Bressoux, seule l'application de fumier induit une augmentation des concentrations en Pb dans la plante. MCBRIDE et al. (2015) ont observé une diminution jusqu'à -70 % des concentrations en Pb et As dans les plantes (laitue, *Lactuca sativa* et roquette, *Eruca vesicaria*) après application de compost sur un sol modérément contaminé.

#### 6.2.4 Facteurs à prendre en compte pour évaluer l'influence des apports de matières organiques sur le transfert d'éléments traces

Bien que les processus théoriques qui ont lieu dans le sol entre les matières organiques semblent être plus ou moins connus (*cf.* section 2.4), les résultats obtenus dans ce travail ne semblent pas être toujours en accord avec la littérature. Cela peut être illustré par plusieurs facteurs.

**Qualité de la matière organique.** Le compost est généralement composé de molécules organiques plus stables que le fumier, formant des complexes organo-métalliques stables et peu solubles avec les éléments traces cationiques dans le sol (TERZANO et al., 2008 ; de la FUENTE et al., 2011). Dès lors, la disponibilité des éléments traces augmenterait avec l'application de fumier par rapport au compost, comme le montrent AL CHAMI et al. (2013) dans le cas de Zn. Néanmoins, nos résultats montrent peu de différence entre ces deux modalités. Notons que pour un même type de matière organique, différents niveaux de stabilité existent (HUANG et al., 2016). Cela dépend notamment de l'âge de la matière organique : avec le temps, celle-ci se dégrade et libère les éléments traces qui interagissent fortement avec elle (*e.g.* Cd, Cu, Pb, Zn) sous forme plus disponible (ANID, 1986).

**Disponibilité des éléments traces dans le sol après apport de matières organiques.** La disponibilité des éléments traces peut être évaluée par des extractions séquentielles sur les sols après apports afin de vérifier si la distribution des éléments traces dans les différentes fractions du sol a évolué (HUANG et al., 2016). Différents mécanismes peuvent expliquer les effets des matières organiques sur la disponibilité des éléments traces. Par exemple, LIU et al. (2009) ont montré que l'application de fumier diminue l'absorption de Cd dans les plantes, principalement en raison d'une augmentation du pH du sol, alors que les diminutions de Zn dans la plante observées par AL CHAMI et al. (2013) après application de compost seraient dues à la formation de complexes organo-métalliques stables dans le sol. L'arsenic est également sensible aux augmentations de pH, mais contrairement à Cd, sa disponibilité augmente lors de l'application de compost (UDOVIC & MCBRIDE, 2012). Dans le cas de Cr, qui a un comportement similaire à As (*cf.* section 2.2.1), l'apport de matière organique peut réduire le Cr(IV) en Cr(III) moins mobile qui peut être adsorbé sur la capacité d'échange anionique (CEA) de la matière organique (SHAHID et al., 2017). Ces processus dépendent également des paramètres du sol (pH,  $E_h$ , CEA, *etc.* ; SHAHID et al., 2017), ce qui peut expliquer le fait que la diminution observée des teneurs en Cd dans les plantes à Marbaix avec l'application de fumier ne soit pas observée pour les autres sites.

**Autres facteurs.** D'autres facteurs sont parfois repris dans la littérature pour évaluer l'influence des apports de matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans la plante. Selon les mesures de MCBRIDE et al. (2015), au plus l'apport de compost que du important, au plus As et Pb sont retenus dans le sol, donc moins transférés vers la plante. En revanche, AL CHAMI et al. (2013) n'ont observé aucun effet sur le transfert de Zn vers la plante, tant avec du compost ou du fumier. L'espèce végétale semble également avoir une importance sur le transfert d'éléments traces. Par exemple, le pâturin annuel (*Poa annua*) montre une diminution du transfert d'éléments traces avec l'application de compost, tandis que l'hépatique des fontaines (*Marchantia polymorpha*), bien qu'ayant poussé sur le même sol, montre l'effet inverse (CIADAMIDARO et al., 2017).

## Chapitre 7 : Conclusion et perspectives

Le comportement de certains éléments traces (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Sb et Zn) a été étudié dans le système sol-plante lors d'une expérimentation en serre sur du maïs (*Zea mays*) cultivé sur quatre sols agricoles à degré de contamination différents : non contaminés (Marbaix), contaminés par des activités anthropiques (Sainte-Walburge et Bressoux) et contaminé naturellement (Aubange). En parallèle l'influence de trois types de matières organiques apportées (compost de déchets verts, fumier de bovin et restitution de couvert d'interculture) sur ce transfert a également été étudié.

La caractérisation des sols étudiés a montré que les sols se distinguent au niveau de leurs propriétés (pH, texture, CEC, teneurs en C et N total) et leurs concentrations totales en éléments traces considérés. Si la relation entre les propriétés des sols et les concentrations totales ne peut être validée en raison d'un jeu de données restreint, il semble que ces paramètres peuvent influencer leur disponibilité dans les sols.

L'extraction séquentielle BCR a permis de mettre en évidence que la fraction échangeable représente une faible proportion des éléments traces dans les sols étudiés, hormis pour Cd dans tous les sols, As et Zn à Sainte-Walburge et Bressoux. L'extractibilité d'un élément trace est plus importante lorsqu'il est d'origine anthropique que lorsqu'il est contenu dans la fraction résiduelle (*e.g.* Aubange). La comparaison des profils d'extractibilité et de potentiel d'extractibilité des éléments traces montre que : (1) le comportement des éléments traces est similaire selon la signature géochimique du sol (naturelle ou anthropique); (2) certains éléments traces (*e.g.* Cd) sont plus facilement mobilisables que d'autres (*e.g.* Cr).

Les similitudes entre les profils de concentrations en éléments traces dans la plante entière, les profils d'extractibilité et les profils de potentiel d'extraction permettent de poser l'hypothèse que les éléments sont prélevés s'ils sont sous forme échangeable (*e.g.* Cd) et, pour certains éléments (*e.g.* Pb), s'ils sont suffisamment mobilisables. Les  $TF_{sol-plante}$  montrent un transfert plus important dans les plantes pour les oligo-éléments (Zn, Cu) par rapport aux contaminants stricts (As, Cr, Pb, Sb), sauf Cd qui se comporte de façon semblable à Zn. De plus, le transfert vers la plante est plus faible pour les sites contaminés par les activités anthropiques. Le calcul des  $TF_{racines-parties\ aeriennes}$  permet de conclure que

les contaminants stricts s'accumulent au niveau des racines, alors que les oligo-éléments vont se répartir dans la plante en fonction de leur disponibilité et du rôle physiologique pour la plante.

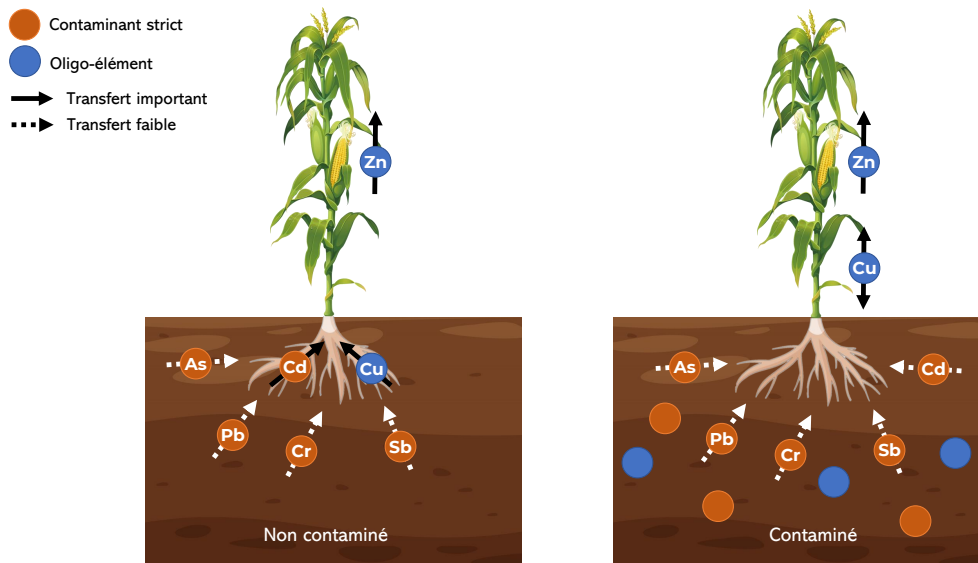


FIGURE 7.1 – Schéma de synthèse des transferts d'éléments traces considérés dans le système sol-plante entre un sol non contaminé et un sol contaminé

Enfin, la caractérisation des matières organiques apportées montre une diversité en termes de propriétés et d'apports totaux en éléments traces. Du fait de la variabilité des résultats, l'évaluation du transfert des différents éléments traces doit être étudiée selon la nature du sol et selon le type de matières organiques considérés. Pour certains éléments traces, aucun effet n'est observé (*e.g.* Cr), alors que pour d'autres (*e.g.* Zn, Cu) des effets positifs ou négatifs sont observés selon le sol étudié indépendamment du type de matières organiques apportées.

Certaines pistes de recherches sont encore à explorer et peuvent faire l'objet d'études futures :

- Au vu des similitudes des profils, il serait intéressant de calculer des indices de transfert sur base des concentrations en éléments traces dans la fraction échangeable afin d'évaluer comment les plantes puisent les éléments traces disponibles.
- La disponibilité des éléments traces devrait être évaluée après l'expérience afin de voir si la distribution des éléments traces dans les différentes fractions du sol est modifiée après la croissance de la plante ou des apports de matières organiques.
- La réalisation d'une extraction séquentielle sur les matières organiques permettrait d'évaluer les formes des apports en éléments traces selon les fractions.
- Finalement, des essais en champs sur plus long terme permettraient de prendre en compte d'autres variables, telles que le climat, l'espèce végétale, *etc.*

# Bibliographie

- ADRIANO, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments : Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. New York, US : Springer. 866 p.
- AL CHAMI, Z., I. CAVOSKI, D. MONDELLI et T. MIANO (2013). « Effect of Compost and Manure Amendments on Zinc Soil Speciation, Plant Content, and Translocation in an Artificially Contaminated Soil ». *Environmental Science and Pollution Research* 20.7, p. 4766-4776. DOI : 10.1007/s11356-012-1439-2.
- ANID, P. (1986). « Evaluation maturity and metal transfer of MSW compost ». *BioCycle* 27.1, p. 46-47.
- ANTONIADIS, V., E. E. GOLIA, S. M. SHAHEEN et J. RINKLEBE (2017a). « Bioavailability and Health Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece ». *Environmental Geochemistry and Health* 39.2, p. 319-330. DOI : 10.1007/s10653-016-9882-5.
- ANTONIADIS, V., E. LEVIZOU, S. M. SHAHEEN, Y. S. OK, A. SEBASTIAN, C. BAUM, M. N. V. PRASAD, W. W. WENZEL et J. RINKLEBE (2017b). « Trace Elements in the Soil-Plant Interface : Phytoavailability, Translocation, and Phytoremediation—A Review ». *Earth-Science Reviews* 171, p. 621-645. DOI : 10.1016/j.earscirev.2017.06.005.
- ARIF, N., V. YADAV, S. SINGH, S. SINGH, P. AHMAD, R. K. MISHRA, S. SHARMA, D. K. TRIPATHI, N. K. DUBEY et D. K. CHAUHAN (2016). « Influence of High and Low Levels of Plant-Beneficial Heavy Metal Ions on Plant Growth and Development ». *Frontiers in Environmental Science* 4. DOI : 10.3389/fenvs.2016.00069.
- BAIZE, D. (1997). *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans le sols (France)*. Paris : Institut National de la Recherche Agronomique. 410 p.
- BAIZE, D. (2018). *Guide des analyses en pédologie*. 3e éd. revue et augmentée. Savoir-faire. Versailles : Éditions Quae.
- BAKER, A. J. M. (1981). « Accumulators and Excluders -strategies in the Response of Plants to Heavy Metals ». *Journal of Plant Nutrition* 3.1-4, p. 643-654. DOI : 10.1080/01904168109362867.

- BARBERON, M. et N. GELDNER (2014). « Radial Transport of Nutrients : The Plant Root as a Polarized Epithelium ». *Plant Physiology* 166.2, p. 528-537. DOI : 10.1104/pp.114.246124.
- BELANGER, I., D. DELSATE, P. GHYSEL, M. LALOUX et F. BOULVAIN (2002). *Carte Saint-Léger – Messancy Musson – Le Fays Howwald N° 71/3-4, 71/7-8 et 72/1*. Service public de Wallonie.
- BOWEN, H. J. M. (1979). *Environmental Chemistry of the Elements*. London, UK : Academic Press. 333 p.
- BRADL, H. B. (2005). *Heavy Metals in the Environment*. Interface Science and Technology 6. London, UK : Elsevier Academic Press. 269 p.
- BUSCAROLI, A. (2017). « An Overview of Indexes to Evaluate Terrestrial Plants for Phytoremediation Purposes (Review) ». *Ecological Indicators* 82, p. 367-380. DOI : 10.1016/j.ecolind.2017.07.003.
- CIADAMIDARO, L., M. PUSCHENREITER, J. SANTNER, W. W. WENZEL, P. MADEJÓN et E. MADEJÓN (2017). « Assessment of Trace Element Phytoavailability in Compost Amended Soils Using Different Methodologies ». *Journal of Soils and Sediments* 17.5, p. 1251-1261. DOI : 10.1007/s11368-015-1283-3.
- CLOZEL-LELOUP, B., G. FOURNIGUET, E. CAMIZULI, P. PONCHANT, C. CROUZET et J. BAUBRON (2009). *Présence Naturelle d'arsenic Dans Les Sols Lorrains : Cartographie En Vue de La Détermination Des Zones d'exposition de La Population*. France : Bureau de Recherches Géologiques et Minières. 167 p.
- COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION (1986). *Council Directive 86/278/EEC of 12 June 1986 on the Protection of the Environment, and in Particular of the Soil, When Sewage Sludge Is Used in Agriculture*. URL : <http://data.europa.eu/eli/dir/1986/278/oj/eng> (visité le 25/05/2022).
- CULOT, M. (2005). *Filières de valorisation agricole des matières organiques*. Gembloux : ULiège. 73 p. URL : [http://environnement.wallonie.be/rapports/owd/dechets\\_menagers/ibh\\_cadet/fusagx\\_culot.pdf](http://environnement.wallonie.be/rapports/owd/dechets_menagers/ibh_cadet/fusagx_culot.pdf).
- DALCORSO, G., A. MANARA, S. PIASANTIN et A. FURINI (2014). « Nutrient Metal Elements in Plants ». *Metallomics* 6.10, p. 1770-1788. DOI : 10.1039/C4MT00173G.
- De la FUENTE, C., R. CLEMENTE, I. MARTÍNEZ-ALCALÁ, G. TORTOSA et M. P. BERNAL (2011). « Impact of Fresh and Composted Solid Olive Husk and Their Water-Soluble Fractions on Soil Heavy Metal Fractionation ; Microbial Biomass and Plant Uptake ». *Journal of Hazardous Materials* 186.2-3, p. 1283-1289. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2010.12.004.
- Del CARMEN VARGAS-GARCÍA, M., M. J. LÓPEZ, F. SUÁREZ-ESTRELLA et J. MORENO (2012). « Compost as a Source of Microbial Isolates for the Bioremediation of Heavy Metals : In Vitro Selection ». *Science of The Total Environment* 431, p. 62-67. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2012.05.026.

- DROST, S. M., M. RUTGERS, M. WOUTERSE, W. de BOER et P. L. BODELIER (2020). « Decomposition of Mixtures of Cover Crop Residues Increases Microbial Functional Diversity ». *Geoderma* 361, p. 114060. DOI : 10.1016/j.geoderma.2019.114060.
- DUFFUS, J. H. (2002). « "Heavy Metals" a Meaningless Term ? » *Pure and Applied Chemistry* 74.5, p. 793-807. DOI : 10.1351/pac200274050793.
- FAO (2021). *Crops and Livestock Products*. Rome, IT. URL : <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL>.
- FENG, X. D., Z. DANG, W. L. HUANG et C. YANG (2009). « Chemical Speciation of Fine Particle Bound Trace Metals ». *International Journal of Environmental Science & Technology* 6.3, p. 337-346. DOI : 10.1007/BF03326071.
- FILELLA, M., P. A. WILLIAMS et N. BELZILE (2009). « Antimony in the Environment : Knowns and Unknowns ». *Environmental Chemistry* 6.2, p. 95-105. DOI : 10.1071/EN09007.
- FÖRSTNER, U. (1993). « Metal Speciation - General Concepts and Applications ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51.1-4, p. 5-23. DOI : 10.1080/03067319308027608.
- GARCIA-MINA, J. M. (2006). « Stability, Solubility and Maximum Metal Binding Capacity in Metal-Humic Complexes Involving Humic Substances Extracted from Peat and Organic Compost ». *Organic Geochemistry* 37.12, p. 1960-1972. DOI : 10.1016/j.orggeochem.2006.07.027.
- GLEYZES, C., S. TELLIER et M. ASTRUC (2002). « Fractionation Studies of Trace Elements in Contaminated Soils and Sediments : A Review of Sequential Extraction Procedures ». *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21.6-7, p. 451-467. DOI : 10.1016/S0165-9936(02)00603-9.
- GUPTA, N., K. K. YADAV, V. KUMAR, S. KUMAR, R. P. CHADD et A. KUMAR (2019). « Trace Elements in Soil-Vegetables Interface : Translocation, Bioaccumulation, Toxicity and Amelioration - A Review ». *Science of The Total Environment* 651, p. 2927-2942. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2018.10.047.
- HARDY, B., J.-T. CORNELIS, D. HOUBEN, J. LEIFELD, R. LAMBERT et J. E. DUFEY (2017). « Evaluation of the Long-Term Effect of Biochar on Properties of Temperate Agricultural Soil at Pre-Industrial Charcoal Kiln Sites in Wallonia, Belgium : Effect of Pre-Industrial Charcoal Kilns on Agricultural Soil Properties ». *European Journal of Soil Science* 68.1, p. 80-89. DOI : 10.1111/ejss.12395.
- HASHIMOTO, Y., N. YAMAGUCHI, M. TAKAOKA et K. SHIOTA (2011). « EXAFS Speciation and Phytoavailability of Pb in a Contaminated Soil Amended with Compost and Gypsum ». *Science of The Total Environment* 409.5, p. 1001-1007. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2010.11.018.

- HE, X.-T., S. J. TRAINA et T. J. LOGAN (1992). « Chemical Properties of Municipal Solid Waste Composts ». *Journal of Environmental Quality* 21.3, p. 318-329. DOI : 10.2134/jeq1992.00472425002100030003x.
- HERBOSCH, A. et S. BLOCKMANS (2005). *Carte Wavre - Chaumont-Gistoux N°40/1-2*. Service public de Wallonie.
- HETTIARACHCHI, G. M., J. A. RYAN, R. L. CHANEY et C. M. LA FLEUR (2003). « Sorption and Desorption of Cadmium by Different Fractions of Biosolids-Amended Soils ». *Journal of Environmental Quality* 32.5, p. 1684-1693. DOI : 10.2134/jeq2003.1684.
- HINSINGER, P., C. PLASSARD et B. JAILLARD (2006). « Rhizosphere : A New Frontier for Soil Biogeochemistry ». *Journal of Geochemical Exploration* 88.1-3, p. 210-213. DOI : 10.1016/j.gexplo.2005.08.041.
- HOODA, P. S. (2010). « Introduction ». *Trace Elements in Soils*. Sous la dir. de P. S. HOODA. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, p. 1-8. DOI : 10.1002/9781444319477.ch1.
- HUANG, M., Y. ZHU, Z. LI, B. HUANG, N. LUO, C. LIU et G. ZENG (2016). « Compost as a Soil Amendment to Remediate Heavy Metal-Contaminated Agricultural Soil : Mechanisms, Efficacy, Problems, and Strategies ». *Water, Air, & Soil Pollution* 227.10, p. 359. DOI : 10.1007/s11270-016-3068-8.
- HUSSON, O. (2013). « Redox Potential (Eh) and pH as Drivers of Soil/Plant/Microorganism Systems : A Transdisciplinary Overview Pointing to Integrative Opportunities for Agronomy ». *Plant and Soil* 362.1-2, p. 389-417. DOI : 10.1007/s11104-012-1429-7.
- INSTITUT ROYAL MÉTÉOROLOGIQUE (2020). *Statistiques Climatiques Des Communes Belges*. URL : [www.meteo.be](http://www.meteo.be).
- ISO 10390 (2021). « Sols, Biodéchets Traités et Boues — Détermination Du pH ». Brev.
- ISO 19258 (2018). « Soil Quality — Guidance on the Determination of Background Values ». Brev. URL : <https://www.iso.org/standard/67982.html> (visité le 26/11/2021).
- JALALI, M. et Z. HURSERESHT (2020). « Assessment of Mobile and Potential Mobile Trace Elements Extractability in Calcareous Soils Using Different Extracting Agents ». *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 14.1, p. 7. DOI : 10.1007/s11783-019-1186-4.
- KABATA-PENDIAS, A. et A. KRAKOWIAK (1995). « Soil parameters as a base for the calculation of background heavy metal status ». *W : Wilker R., Förster U., Knöchel A.(red.) International Conference "Heavy Metals in the Environment". Hamburg*. T. 2, p. 398-401.
- KABATA-PENDIAS, A. (2004). « Soil-Plant Transfer of Trace Elements—an Environmental Issue ». *Geoderma* 122.2-4, p. 143-149. DOI : 10.1016/j.geoderma.2004.01.004.
- KABATA-PENDIAS, A. (2011). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, US : CRC Press. 520 p.

- KASSAMBARA, A. et F. MUNDT (2020). *factoextra : Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses*. R package version 1.0.7. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=factoextra>.
- KATOH, M., W. KITAHARA et T. SATO (2014). « Sorption of Lead in Animal Manure Compost : Contributions of Inorganic and Organic Fractions ». *Water, Air, & Soil Pollution* 225.1, p. 1828. DOI : 10.1007/s11270-013-1828-2.
- KHATER, E. S. G. (2015). « Some Physical and Chemical Properties of Compost ». *International Journal of Waste Resources* 05.01, p. 1-5. DOI : 10.4172/2252-5211.1000172.
- KOSMULSKI, M. (2009a). « Compilation of PZC and IEP of Sparingly Soluble Metal Oxides and Hydroxides from Literature ». *Advances in Colloid and Interface Science* 152.1-2, p. 14-25. DOI : 10.1016/j.cis.2009.08.003.
- KOSMULSKI, M. (2009b). « pH-dependent Surface Charging and Points of Zero Charge. IV. Update and New Approach ». *Journal of Colloid and Interface Science* 337.2, p. 439-448. DOI : 10.1016/j.jcis.2009.04.072.
- KRZESŁOWSKA, M. (2011). « The Cell Wall in Plant Cell Response to Trace Metals : Polysaccharide Remodeling and Its Role in Defense Strategy ». *Acta Physiologiae Plantarum* 33.1, p. 35-51. DOI : 10.1007/s11738-010-0581-z.
- KUMAR, D. S., P. S. KUMAR, N. M. RAJENDRAN et G. ANBUGANAPATHI (2013). « Compost Maturity Assessment Using Physicochemical, Solid-State Spectroscopy, and Plant Bioassay Analysis ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 61.47, p. 11326-11331. DOI : 10.1021/jf4034943.
- LASHERMES, G., B. NICOLARDOT, V. PARNAUDEAU, L. THURIÈS, R. CHAUSSOD, M. GUILLOTIN, M. LINÈRES, B. MARY, L. METZGER et T. MORVAN (2009). « Typology of Exogenous Organic Matters Based on Chemical and Biochemical Composition to Predict Potential Nitrogen Mineralization ». *Bioresource Technology*, p. 157-164. DOI : 10.1016/j.biortech.2009.08.025.
- LÊ, S., J. JOSSE et F. HUSSON (2008). « FactoMineR : A Package for Multivariate Analysis ». *Journal of Statistical Software* 25.1, p. 1-18. DOI : 10.18637/jss.v025.i01.
- LIN, Y.-F. et M. G. M. AARTS (2012). « The Molecular Mechanism of Zinc and Cadmium Stress Response in Plants ». *Cellular and Molecular Life Sciences* 69.19, p. 3187-3206. DOI : 10.1007/s00018-012-1089-z.
- LIU, L., H. CHEN, P. CAI, W. LIANG et Q. HUANG (2009). « Immobilization and Phytotoxicity of Cd in Contaminated Soil Amended with Chicken Manure Compost ». *Journal of Hazardous Materials* 163.2-3, p. 563-567. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2008.07.004.
- MATONG, J. M., L. NYABA et P. N. NOMNGONGO (2016). « Fractionation of Trace Elements in Agricultural Soils Using Ultrasound Assisted Sequential Extraction Prior to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Determination ». *Chemosphere* 154, p. 249-257. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2016.03.123.

- MCBRIDE, M. B., H. A. SHAYLER, J. M. RUSSELL-ANELLI, H. M. SPLIETHOFF et L. G. MARQUEZ-BRAVO (2015). « Arsenic and Lead Uptake by Vegetable Crops Grown on an Old Orchard Site Amended with Compost ». *Water, Air, & Soil Pollution* 226.8, p. 265. DOI : 10.1007/s11270-015-2529-9.
- MENET, M.-C. (2011). « Principes de la spectrométrie de masse ». *Revue Francophone des Laboratoires* 2011.437, p. 41-53. DOI : 10.1016/S1773-035X(11)71211-4.
- METSON, A. J. (1956). *Methods of Chemical Analysis for Soil Survey Samples*. Soil Bureau Bulletin 12. Wellington : New Zealand Department of Scientific and Industrial Research. 208 p.
- MONITEUR BELGE (2016). *Arrêté Du Gouvernement Wallon Définissant Les Régions Agricoles Présentes Sur Le Territoire de La Région Wallonne*.
- MONITEUR BELGE (2018). *Décret Relatif à La Gestion et à l'assainissement Des Sols*.
- NAQVI, S. M. et S. A. RIZVI (2000). « Accumulation of Chromium and Copper in Three Different Soils and Bioaccumulation in an Aquatic Plant, *Alternanthera Philoxeroides* ». *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 65.1, p. 55-61. DOI : 10.1007/s0012800094.
- NRIAGU, J. O. (1989). « A Global Assessment of Natural Sources of Atmospheric Trace Metals ». *Nature* 338.6210, p. 47-49. DOI : 10.1038/338047a0.
- NRIAGU, J. O. et J. M. PACYNA (1988). « Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals ». *Nature* 333.6169, p. 134-139. DOI : 10.1038/333134a0.
- PACYNA, J. M. et E. G. PACYNA (2001). « An Assessment of Global and Regional Emissions of Trace Metals to the Atmosphere from Anthropogenic Sources Worldwide ». *Environmental Reviews* 9.4, p. 269-298. DOI : 10.1139/a01-012.
- PACYNA, J. M., K. SUNDSETH et E. G. PACYNA (2016). « Sources and Fluxes of Harmful Metals ». *Environmental Determinants of Human Health*. Sous la dir. de J. M. PACYNA et E. G. PACYNA. Molecular and Integrative Toxicology. Cham, CH : Springer International Publishing, p. 1-25. DOI : 10.1007/978-3-319-43142-0\_1.
- PARIZEL, Q. (2021). « Étude d'une Contamination En Éléments Traces Métalliques à Bressoux (Liège) Par La Caractérisation Des Artéfacts et Des Différentes Fractions Granulométriques ». Mém. de mast. Faculté des bioingénieurs : UCLouvain. 96 p. URL : <http://hdl.handle.net/2078.1/thesis:32936>.
- PEREIRA, B., H. TITEUX, A. SCHNEIDER et P. SONNET (2012). *Rapport Final du Projet Pollusol 2*. Louvain-la-Neuve : UCLouvain. 1117 p.
- PEREIRA, B., A. VANDEUREN et P. DELMELLE (2018). *Rapport final de la convention de recherche intitulée : "Gestion des concentrations de fond élevées à l'échelle régionale : mesure et diagnostic du risque adapté aux spécificités du contexte wallon" (acronyme : CAPASOL 6)*. Louvain-la-Neuve : UCLouvain. 173 p.

- PEREIRA, B., J. WOLTER, A. VANDEUREN et P. DELMELLE (2019). *Délivrable 4.2 (A/B/C/D) : Détermination des concentrations de fond du site des Coins de Terre de Bressoux et de ses alentours directs et mise à jour du guide de détermination des concentrations de fond*. Louvain-la-Neuve : UCLouvain. 130 p.
- R CORE TEAM (2021). *R : A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, Austria. URL : <http://www.R-project.org/>.
- RAUCH, J. N. et J. M. PACYNA (2009). « Earth's Global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn Cycles : GLOBAL METAL CYCLES ». *Global Biogeochemical Cycles* 23.2, n/a-n/a. DOI : 10.1029/2008GB003376.
- RAVEN, K. P. et R. H. LOEPPERT (1997). « Trace Element Composition of Fertilizers and Soil Amendments ». *Journal of Environmental Quality* 26.2, p. 551-557. DOI : 10.2134/jeq1997.00472425002600020028x.
- SADIQ, M. (1997). « Arsenic Chemistry in Soils : An Overview of Thermodynamic Predictions and Field Observations ». *Water, Air, & Soil Pollution* 93.1-4, p. 117-136. DOI : 10.1007/BF02404751.
- SAĞLAM, A., F. YETİŞSİN, M. DEMIRALAY et R. TERZI (2016). « Copper Stress and Responses in Plants ». *Plant Metal Interaction*. Elsevier, p. 21-40. DOI : 10.1016/B978-0-12-803158-2.00002-3.
- SERVICE PUBLIC DE WALLONIE (2005). *Carte Des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250000*. URL : <http://geoportail.wallonie.be/catalogue/64bbc088-367c-485c-bd7c-d2d08baedf9d.html>.
- SERVICE PUBLIC DE WALLONIE (2020). *Parcellaire Agricole Anonyme (Situation 2020) à 1 :5000*. URL : <http://geoportail.wallonie.be/catalogue/af3bbfca-02d8-454a-818b-188aaf0f91aa.html>.
- SHAHID, M., S. SHAMSHAD, M. RAFIQ, S. KHALID, I. BIBI, N. K. NIAZI, C. DUMAT et M. I. RASHID (2017). « Chromium Speciation, Bioavailability, Uptake, Toxicity and Detoxification in Soil-Plant System : A Review ». *Chemosphere* 178, p. 513-533. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2017.03.074.
- SHEORAN, V., A. S. SHEORAN et P. POONIA (2016). « Factors Affecting Phytoextraction : A Review ». *Pedosphere* 26.2, p. 148-166. DOI : 10.1016/S1002-0160(15)60032-7.
- SOMARÉ, M., A. DEMEYER, F. TACK et M. VERLOO (2002). « Chemical Characteristics of Malian and Belgian Solid Waste Composts ». *Bioresource Technology* 81.2, p. 97-101. DOI : 10.1016/S0960-8524(01)00125-0.
- TACK, F. M. G. (2010). « Trace Elements : General Soil Chemistry, Principles and Processes ». *Trace Elements in Soils*. Sous la dir. de P. S. HOODA. Chichester, UK : John Wiley & Sons, Ltd, p. 9-37. DOI : 10.1002/9781444319477.ch2.

- TELGSMANN, L., U. LINDNER, J. LINGOTT et N. JAKUBOWSKI (2017). « 5. Analysis and Speciation of Lanthanoides by ICP-MS ». *Handbook of Rare Earth Elements*. Sous la dir. d'A. GOLLOCH. De Gruyter, p. 124-144. DOI : 10.1515/9783110365085-007.
- TERZANO, R., Z. AL CHAMI, B. VEKEMANS, K. JANSSENS, T. MIANO et P. RUGGIERO (2008). « Zinc Distribution and Speciation within Rocket Plants (*Eruca Vesicaria* L. *Cavaleri*) Grown on a Polluted Soil Amended with Compost as Determined by XRF Microtomography and Micro-XANES ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56.9, p. 3222-3231. DOI : 10.1021/jf073304e.
- TESSIER, A., P. G. C. CAMPBELL et M. BISSON (1979). « Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals ». *Analytical Chemistry* 51.7, p. 844-851. DOI : 10.1021/ac50043a017.
- TREMEL-SCHAUB, A. et I. FEIX (2005). *Contamination des sols - transferts des sols vers les plantes*. Les Ulis, FR : EDP Sciences. 413 p.
- UDOVIC, M. et M. MCBRIDE (2012). « Influence of Compost Addition on Lead and Arsenic Bioavailability in Reclaimed Orchard Soil Assessed Using Porcellio Scaber Bioaccumulation Test ». *Journal of Hazardous Materials* 205–206, p. 144-149. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2011.12.049.
- UNEP (2013). *Environmental Risks and Challenges of Anthropogenic Metals Flows and Cycles*. Sous la dir. d'INTERNATIONAL RESOURCE PANEL, WORKING GROUP ON THE GLOBAL METAL FLOWS. Geneva, CH. 234 p.
- VAN DE CASTEELE, C. (2021). « Arsenic Dans Les Profils de Sols Développés Sur Des Matériaux Parentaux de La Formation d'Aubange : Origine, Relations Géochimiques et Minéraux Porteurs ». Mém. de mast. Faculté des bioingénieurs : UCLouvain. 86 p. URL : <http://hdl.handle.net/2078.1/thesis:32351>.
- VAN DEN BOOGAART, K. G., R. TOLOSANA-DELGADO et M. BREN (2022). *compositions : Compositional Data Analysis*. R package version 2.0-4. URL : <https://CRAN.R-project.org/package=compositions>.
- WANG, S., W. WU, F. LIU, R. LIAO et Y. HU (2017). « Accumulation of Heavy Metals in Soil-Crop Systems : A Review for Wheat and Corn ». *Environmental Science and Pollution Research* 24.18, p. 15209-15225. DOI : 10.1007/s11356-017-8909-5.
- WEN, T., L. YANG, C. DANG, T. MIKI, H. BAI et T. NAGASAKA (2020). « Effect of Basic Oxygen Furnace Slag on Succession of the Bacterial Community and Immobilization of Various Metal Ions in Acidic Contaminated Mine Soil ». *Journal of Hazardous Materials* 388, p. 121784. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2019.121784.
- WHALEN, J. K., C. CHANG, G. W. CLAYTON et J. P. CAREFOOT (2000). « Cattle Manure Amendments Can Increase the pH of Acid Soils ». *Soil Science Society of America Journal* 64.3, p. 962-966. DOI : 10.2136/sssaj2000.643962x.
- YUAN, T., Y. YUAN, S. ZHOU, F. LI, Z. LIU et L. ZHUANG (2011). « A Rapid and Simple Electrochemical Method for Evaluating the Electron Transfer Capacities of

Dissolved Organic Matter ». *Journal of Soils and Sediments* 11.3, p. 467-473. DOI : 10.1007/s11368-010-0332-1.

ŽEMBERYOVÁ, M., J. BARTEKOVÁ et I. HAGAROVÁ (2006). « The Utilization of Modified BCR Three-Step Sequential Extraction Procedure for the Fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Soil Reference Materials of Different Origins ». *Talanta* 70.5, p. 973-978. DOI : 10.1016/j.talanta.2006.05.057.

# Annexes

TABLEAU A.1 – Formes et principales fonctions de certains éléments traces essentiels aux plantes (adapté de KABATA-PENDIAS, 2011)

Élément trace	Constituant de	Rôle physiologique
Al <sup>a</sup>	-	Contrôle des propriétés colloïdales dans la cellule, activation possible de certaines deshydrogénases et oxydases
Co	Coenzyme cobamide	Fixation symbiotique de N <sub>2</sub> , peut-être aussi chez les plantes non nodulantes, et les changements de valence stimulent la synthèse de la chlorophylle et des protéines
Cu	Diverses oxydases, plastocyanines, et cénloplasmine	Oxydation, photosynthèse, métabolisme des protéines et des hydrates de carbone, peut-être impliqué dans la fixation symbiotique de N <sub>2</sub> , métabolisme de la paroi cellulaire
Mn	Nombreux systèmes enzymatiques	Photoproduction d'oxygène dans les chloroplastes, réduction de NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Mo	Nitrate réductase, nitrogénase, oxydases, et molybdoferredoxine	Fixation du N <sub>2</sub> , réduction du NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Se	Glycécène réductase combinée avec la cystéine et la méthionine	Peut remplacer S dans certaines plantes
V <sup>a</sup>	Porphyrines, hémoprotéines	Métabolisme des lipides, photosynthèse et, éventuellement, fixation de N <sub>2</sub>
Zn	Anhydrases, deshydrogénases, protéinases, et peptidases	Métabolisme des glucides, des acides nucléiques et des lipides

<sup>a</sup> Éléments connus pour être essentiels à certains groupes ou espèces et dont l'essentialité doit être confirmée

TABLEAU A.2 – Moyennes et écarts types ( $n = 2$ ) des paramètres des sols étudiés

Paramètre	Marbaix	Sainte-Walburge	Bressoux	Aubange
$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	6,5 (0,0)	7,8 (0,0)	7,0 (0,0)	7,3 (0,0)
$\text{pH}_{\text{KCl}}$	5,8 (0,0)	6,8 (0,0)	6,1 (0,0)	6,2 (0,0)
<b>Argiles (%)</b>	19 (0)	22 (1)	18 (0)	24 (0)
<b>Limons (%)</b>	47 (1)	50 (1)	34 (0)	25 (0)
<b>Sables (%)</b>	24 (1)	29 (1)	48 (0)	51 (0)
<b>C (%)</b>	1,25 (0,05)	11,1 (0,10)	15,8 (0,4)	2,43 (0,49)
<b>N (%)</b>	0,13 (0,01)	0,35 (0,01)	0,52 (0,01)	0,23 (0,01)
<b>C/N</b>	10,1 (0,3)	31,9 (0,2)	30,7 (1,0)	10,8 (1,9)
<b>CEC (<math>\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}</math>)</b>	11,1 (0,4)	15,2 (0,7)	26,9 (3,8)	20,8 (1,2)

TABLEAU A.3 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 2$ ) en éléments traces considérés dans les sols étudiés, concentrations de fond en Wallonie (PEREIRA et al., 2018) et valeurs seuils (VS;  $\text{mg kg}^{-1}$ ; MONITEUR BELGE, 2018) pour sols à usage agricole (II). Les valeurs avec (\*) sont inférieures à VS (II) + écart type et les valeurs avec (\*\*) dépassent les VS (II)

Sol	Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
	Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	0,271 (0,010)	0,625 (0,04)	7,63 (0,01)	11,9 (0,2)	20,3 (0,2)	44,4 (0,0)	48,7 (2,8)
Sainte-Walburge	1,85* (0,218)	3,30 (0,56)	14,8 (4,7)	71,8** (5,0)	141 (53)	349** (4)	65,2** (3,0)
Bressoux	6,52** (0,41)	11,8 (1,1)	33,5** (1,3)	248** (6)	587** (11)	1269** (54)	75,2** (2,0)
Aubange	0,422 (0,004)	0,987 (0,077)	143** (5)	14,8 (0,1)	65,9 (1,1)	232** (1)	126** (7)
	Concentration de fond en Wallonie ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
Moyenne	0,42	-	9,6	15,5	27,9	84,8	32,9
Min-Max	0,07-8,61	-	4,6-180	4,7-114	6,5-412	21,7- 2270	11,4-113
<b>VS (II)</b>	1,8	-	30	53	200	196	57

\* Valeurs inférieures à VS (II) + écart type

\*\* Valeurs qui dépassent les VS (II)

TABLEAU A.4 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans les fractions (échangeable, réductible, oxydable, résiduelle) des sols étudiés

Sol	Fraction	Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
		Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	Échangeable (Eau)	0,00295 (0,0002)	0,0122 (0,0008)	0,0479 (0,0051)	0,181 (0,076)	0,0133 (0,0175)	0,119 (0,081)	0,0176 (0,0096)
	Échangeable (BCR)	0,0759 (0,0048)	0,0157 (0,0012)	0,0856 (0,0108)	0,352 (0,013)	0,162 (0,006)	3,30 (0,07)	0,0511 (0,0030)
	Réductible	0,134 (0,011)	0,0250 (0,0004)	0,673 (0,002)	3,01 (0,04)	11,0 (0,1)	9,23 (0,57)	1,36 (0,00)
	Oxydable	0,0378 (0,0076)	0,0191 (0,0041)	0,182 (0,015)	0,968 (0,251)	0,742 (0,013)	5,30 (0,63)	3,73 (0,16)
	Résiduelle	0,0234 (0,0332)	0,565 (0,039)	6,69 (0,02)	7,60 (0,12)	8,34 (0,03)	26,6 (0,0)	43,5 (2,9)
Sainte-Walburge	Échangeable (Eau)	0,00859 (0,0003)	0,0731 (0,0003)	0,459 (0,002)	0,636 (0,007)	0,351 (0,046)	2,51 (0,10)	0,0321 (0,0016)
	Échangeable (BCR)	0,468 (0,013)	0,0541 (0,0031)	1,06 (0,06)	1,30 (0,05)	1,07 (0,05)	62,2 (2,9)	0,0486 (0,0060)
	Réductible	0,935 (0,021)	0,106 (0,002)	2,97 (0,09)	21,0 (0,1)	85,3 (2,7)	121 (2)	1,35 (0,02)
	Oxydable	0,0860 (0,0014)	0,0371 (0,0038)	0,937 (0,023)	12,4 (0,1)	7,42 (0,57)	61,9 (0,0)	4,02 (0,09)
	Résiduelle	0,359 (0,227)	3,11 (0,56)	9,82 (4,61)	37,1 (4,6)	47,0 (49,2)	105 (3)	59,8 (2,9)
Bressoux	Échangeable (Eau)	0,0123 (0,0006)	0,166 (0,003)	0,536 (0,019)	1,28 (0,05)	0,806 (0,109)	4,12 (0,30)	0,0247 (0,0016)
	Échangeable (BCR)	1,10 (0,07)	0,160 (0,008)	1,71 (0,16)	2,90 (0,13)	2,97 (0,20)	345 (20)	0,0455 (0,0013)
	Réductible	3,25 (0,05)	0,480 (0,000)	12,1 (0,0)	67,9 (2,1)	429 (16)	412 (7)	2,21 (0,05)
	Oxydable	0,194 (0,004)	0,162 (0,007)	2,34 (0,14)	86,6 (4,2)	54,0 (0,7)	169 (9)	5,14 (0,20)
	Résiduelle	1,98 (0,29)	11,0 (1,1)	17,3 (1,3)	90,3 (0,3)	101 (27)	342 (18)	67,8 (1,7)
Aubange	Échangeable (Eau)	0,00207 (0,0010)	0,00418 (0,0001)	0,102 (0,002)	0,112 (0,031)	0,0924 (0,0119)	0,254 (0,033)	0,0288 (0,0003)
	Échangeable (BCR)	0,0208 (0,0006)	0,00536 (0,0001)	0,0650 (0,0108)	0,185 (0,007)	0,0417 (0,0007)	3,40 (0,34)	0,0395 (0,0041)
	Réductible	0,270 (0,001)	0,0172 (0,0009)	1,57 (0,06)	2,31 (0,01)	43,7 (0,3)	24,1 (0,2)	1,40 (0,02)
	Oxydable	0,0228 (0,0042)	0,00930 (0,0007)	0,469 (0,014)	0,649 (0,018)	1,82 (0,05)	5,18 (0,07)	7,01 (0,21)
	Résiduelle	0,108 (0,008)	0,955 (0,076)	141 (5)	11,7 (0,0)	20,3 (0,8)	199 (0)	117 (7)

TABLEAU A.5 – Biomasses récoltées moyennes et écarts types (g; n = 3) des racines, tiges, feuilles et au total pour le maïs selon les modalités étudiées

Sol	Modalité	Masse (g)			
		Racines	Tiges	Feuilles	Total
Marbaix	Sans apport	11,3	41,1	19,7	72,1
		<i>(2,9)</i>	<i>(6,7)</i>	<i>(3,6)</i>	<i>(12,6)</i>
	Compost	12,3	35,1	17,9	65,4
		<i>(0,8)</i>	<i>(1,2)</i>	<i>(0,5)</i>	<i>(1,8)</i>
Fumier	11,2	40,0	20,6	71,7	
		<i>(1,1)</i>	<i>(3,5)</i>	<i>(0,4)</i>	<i>(4,0)</i>
	Restitution	9,84	38,2	18,9	66,9
		<i>(0,84)</i>	<i>(4,0)</i>	<i>(1,5)</i>	<i>(4,9)</i>
Sainte-Walburge	Sans apport	7,45	32,7	19,1	59,3
		<i>(0,81)</i>	<i>(1,9)</i>	<i>(3,4)</i>	<i>(5,3)</i>
	Compost	6,22	27,3	17,2	50,7
		<i>(1,27)</i>	<i>(3,4)</i>	<i>(0,4)</i>	<i>(4,9)</i>
Fumier	5,86	26,6	16,7	49,2	
		<i>(2,03)</i>	<i>(8,3)</i>	<i>(5,7)</i>	<i>(15,9)</i>
	Restitution	5,69	26,3	18,0	49,9
		<i>(0,95)</i>	<i>(0,7)</i>	<i>(1,5)</i>	<i>(2,5)</i>
Bressoux	Sans apport	5,54	21,0	16,6	43,2
		<i>(1,09)</i>	<i>(1,9)</i>	<i>(2,2)</i>	<i>(3,5)</i>
	Compost	6,68	28,3	18,2	53,1
		<i>(0,61)</i>	<i>(7,1)</i>	<i>(1,5)</i>	<i>(9,1)</i>
Fumier	8,30	32,6	20,7	61,7	
		<i>(0,51)</i>	<i>(2,6)</i>	<i>(0,3)</i>	<i>(3,3)</i>
	Restitution	7,61	26,5	18,8	53,0
		<i>(1,09)</i>	<i>(4,5)</i>	<i>(0,9)</i>	<i>(5,8)</i>
Aubange	Sans apport	8,02	28,3	15,2	51,5
		<i>(2,08)</i>	<i>(3,0)</i>	<i>(1,9)</i>	<i>(6,8)</i>
	Compost	8,67	31,2	18,0	57,8
		<i>(1,36)</i>	<i>(1,9)</i>	<i>(1,9)</i>	<i>(5,0)</i>
Fumier	7,62	32,2	19,7	59,6	
		<i>(1,70)</i>	<i>(6,4)</i>	<i>(3,1)</i>	<i>(11,0)</i>
	Restitution	6,16 <sup>a</sup>	24,0	15,8	46,0
		<i>(0,51)</i>	<i>(0,1)</i>	<i>(0,6)</i>	<i>(1,0)</i>

<sup>a</sup> n = 2, car perte d'un échantillon de racines

TABLEAU A.6 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) pour les sols étudiés

Sol		Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
		Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	Racines	1,07 (0,22)	0,326 (0,067)	4,54 (2,14)	21,2 (3,2)	6,97 (1,35)	33,0 (8,87)	19,2 (7,3)
	Tige	0,149 (0,041)	0,00882* (0,00352)	0,0327 (0,0029)	3,95 1,13	0,0785 (0,0171)	25,5 (12,4)	0,274 (0,116)
	Feuilles	0,212 (0,026)	0,0628 (0,0118)	0,197 (0,042)	30,2 (3,2)	1,10 (0,04)	57,6 (9,1)	0,805 (0,085)
	Plante	0,309 (0,062)	0,0728 (0,0201)	0,812 (0,453)	13,8 (1,9)	13,7 (3,8)	35,4 (10,4)	3,48 (1,70)
Sainte-Walburge	Racines	2,126 (0,127)	0,376 (0,056)	3,40 (1,17)	35,1 (1,4)	10,5 (2,1)	85,1 (19,8)	7,86 (1,30)
	Tige	0,343 (0,112)	0,0105 (0,0014)	0,490 (0,258)	4,29 (0,18)	0,267 (0,075)	123 (28)	0,410 (0,208)
	Feuilles	0,570 (0,180)	0,0333 (0,0105)	0,771 (0,201)	19,9 (1,1)	1,11 (0,73)	140 (26)	0,635 (0,085)
	Plante	0,638 (0,101)	0,0644 (0,0129)	0,954 (0,343)	13,2 (0,6)	9,06 (1,84)	124 (11)	1,43 (0,27)
Bressoux	Racines	3,44 (0,90)	0,672 (0,080)	4,84 (2,10)	78,9 (12,2)	17,3 (4,3)	220 (27)	1,63 (0,49)
	Tige	0,595 (0,230)	0,0144 (0,0030)	0,988 (0,273)	6,64 (1,07)	0,669 (0,171)	778 (161)	0,843 (0,805)
	Feuilles	0,796 (0,242)	0,0842 (0,0053)	1,06 (0,17)	62,5 (12,7)	2,19 (0,47)	494 (67)	0,928 (0,077)
	Plante	1,05 (0,40)	0,127 (0,023)	1,55 (0,62)	37,4 (3,3)	5,72 (1,02)	598 (56)	0,973 (0,449)
Aubange	Racines	0,194 (0,041)	0,0763 (0,0235)	8,14 (2,99)	3,57 (0,34)	4,06 (1,10)	23,4 (4)	6,92 (0,93)
	Tige	0,127 (0,022)	0,00657* (0,00024)	0,0874 (0,0586)	4,71 (2,14)	0,225 (0,142)	51,1 (15,3)	0,314 (0,145)
	Feuilles	0,117 (0,007)	0,0318 (0,0099)	0,261 (0,043)	27,2 (8,6)	1,03 (0,51)	58,0 (6,0)	0,671 (0,151)
	Plante	0,134 (0,014)	0,0250 (0,0010)	1,42 (0,61)	11,1 (3,5)	2,57 (0,51)	49,0 (6,8)	1,45 (0,20)

\*  $n = 2$ , car un échantillon  $<DL$

TABLEAU A.7 – Indices de transfert (TF) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes moyens et écarts types (n = 3) en éléments traces considérés dans les sols étudiés

Sol	TF	Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	sol-plante	1,14 (0,23)	0,117 (0,032)	0,106 (0,059)	1,16 (0,16)	0,0718 (0,0181)	0,798 (0,234)	0,0716 (0,0350)
	sol-racines	3,95 (0,82)	0,521 (0,107)	0,595 (0,281)	1,78 (0,27)	0,344 (0,066)	0,744 (0,200)	0,394 (0,149)
	racines-parties aériennes	0,161 (0,034)	0,0775 (0,0171)	0,0217 (0,0094)	0,590 (0,039)	0,0603 (0,0124)	1,09 (0,12)	0,0243 (0,0045)
Sainte-Walburge	sol-plante	0,345 (0,055)	0,0195 (0,0039)	0,0645 (0,0232)	0,184 (0,009)	0,0130 (0,0032)	0,356 (0,031)	0,0220 (0,0042)
	sol-racines	1,15 (0,07)	0,114 (0,017)	0,230 (0,079)	0,489 (0,019)	0,0748 (0,0146)	0,243 (0,057)	0,121 (0,020)
	racines-parties aériennes	0,202 (0,074)	0,0511 (0,0088)	0,178 (0,047)	0,286 (0,027)	0,0544 (0,0241)	1,57 (0,28)	0,0642 (0,0210)
Bressoux	sol-plante	0,162 (0,061)	0,0108 (0,0020)	0,0463 (0,0184)	0,151 (0,013)	0,00573 (0,00054)	0,471 (0,044)	0,0129 (0,0060)
	sol-racines	0,527 (0,138)	0,0571 (0,0068)	0,144 (0,063)	0,319 (0,049)	0,0295 (0,0073)	0,173 (0,021)	0,0217 (0,0065)
	racines-parties aériennes	0,199 (0,036)	0,0676 (0,0056)	0,222 (0,041)	0,407 (0,115)	0,0811 (0,0265)	3,00 (0,40)	0,517 (0,105)
Aubange	sol-plante	0,318 (0,033)	0,0253 (0,0010)	0,00991 (0,00427)	0,751 (0,235)	0,0162 (0,0070)	0,212 (0,029)	0,0115 (0,0016)
	sol-racines	0,460 (0,098)	0,0774 (0,0239)	0,0568 (0,0209)	0,241 (0,023)	0,0617 (0,0167)	0,101 (0,018)	0,0551 (0,0074)
	racines-parties aériennes	0,666 (0,227)	0,223 (0,122)	0,0204 (0,0096)	3,51 (1,09)	0,120 (0,027)	2,35 (0,63)	0,0649 (0,0211)

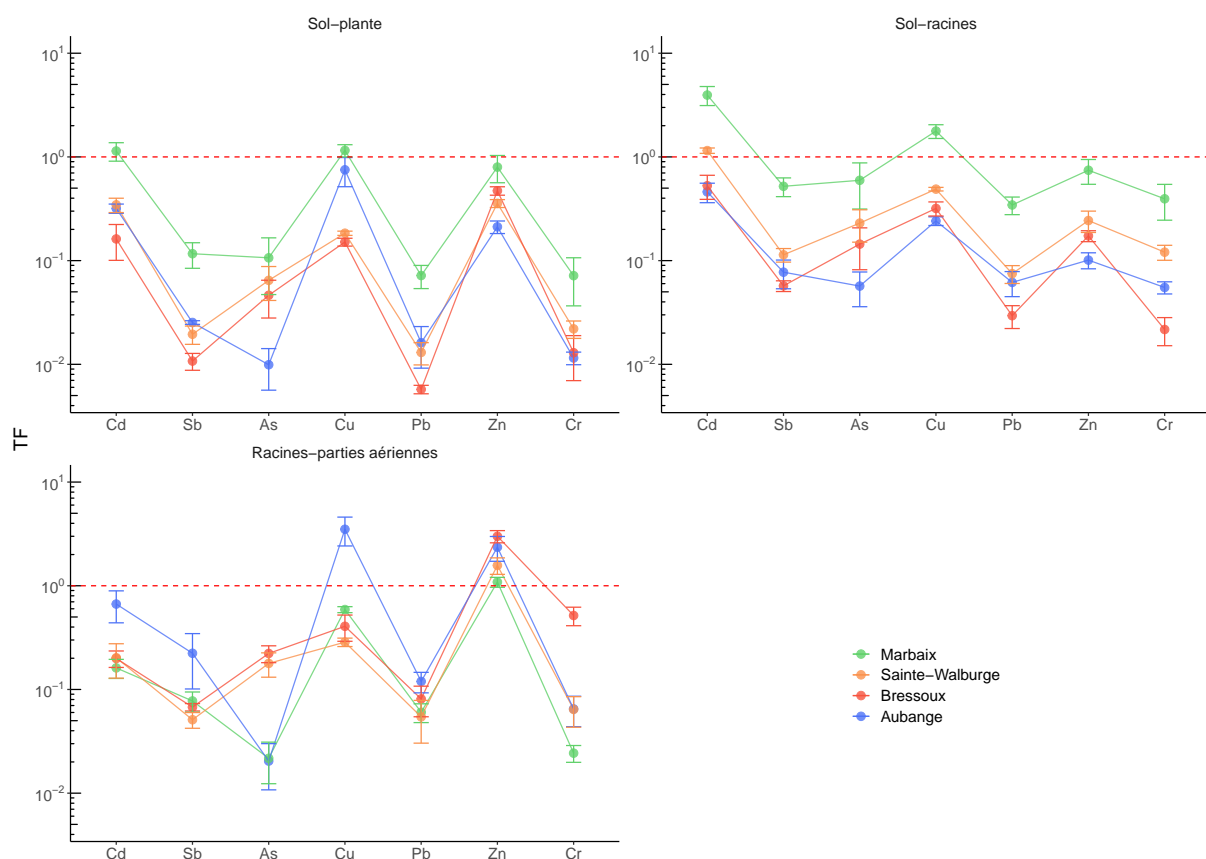


FIGURE A.1 – Indices de transfert (TF) moyens et écarts types ( $n = 3$ ) sol-plante, sol-racines et racines-parties aériennes en éléments traces considérés dans les sols étudiés. La droite pointillée rouge représente  $TF = 1$

TABLEAU A.8 – Moyennes et écarts types ( $n = 2$ ) des paramètres des matières organiques apportées et gammes de valeurs trouvées dans la littérature pour ces paramètres

Paramètre	Compost	Fumier	Restitution
C (%)	27,3 (0,14)	37,7 (0,49)	39,4 (0,21)
Littérature	21-40	18-37	9-38
N (%)	1,88 (0,04)	2,98 (0,05)	2,58 (0,06)
C/N	14,6 (0,2)	12,7 (0,4)	15,3 (0,5)
Littérature			7-31
CEC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	47,4 (1,3)	30,2 (7,7)	- -

TABLEAU A.9 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans les matières organiques et fractions massiques (%) apportées par sol étudié

Modalité	Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )							
Compost	0,620 (0,006)	0,764 (0,031)	4,09 (0,12)	27,8 (0,3)	35,6 (0,8)	166 (2)	24,8 (0,4)
Fumier	0,305 (0,001)	0,197 (0,013)	1,43 (0,11)	18,4 (0,3)	3,66 (0,01)	99,6 (0,4)	26,5 (0,7)
Restitution	0,139 (0,031)	0,0307 (0,0071)	0,0833 (0,0152)	2,76 (0,72)	0,298 (0,104)	15,6 (4,1)	1,23 (0,39)
Fraction apportée à Marbaix (%)							
Compost	<1	4	6	<1	4	2	3
Fumier	<1	3	4	<1	2	<1	<1
Restitution	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fraction apportée à Sainte-Walburge (%)							
Compost	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fumier	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Restitution	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fraction apportée à Bressoux (%)							
Compost	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fumier	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Restitution	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Fraction apportée à Aubange (%)							
Compost	<1	3	1	<1	2	1	<1
Fumier	<1	2	<1	<1	1	<1	<1
Restitution	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

TABLEAU A.10 – Gammes de concentrations ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) en éléments traces considérés dans les matières organiques selon la littérature (HE et al., 1992; RAVEN & LOEPPERT, 1997; SOUMARÉ et al., 2002; AL CHAMI et al., 2013; CIADAMIDARO et al., 2017)

Modalité	Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )							
Compost	0,04-100	0,4	2,45-13,5	10-630	3,4-900	164-1650	2-270
Fumier	0,7-0,9	-	6,8	17,5	7,5-50	-	-
Restitution	-	-	-	-	-	-	-

TABLEAU A.11 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de compost pour les sols étudiés

Sol		Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
		Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	Racines	0,705 (0,098)	0,276 (0,040)	3,05 (0,51)	18,1 (3,2)	6,87 (1,02)	31,4 (2,5)	15,3 (2,1)
	Tige	0,183 (0,025)	0,00671 (0,00019)	0,0335 (0,0043)	4,83 (0,31)	0,109 (0,020)	39,1 (2,3)	0,229 (0,036)
	Feuilles	0,235 (0,108)	0,0748 (0,0316)	0,160 (0,037)	25,9 (4,3)	0,978 (0,069)	58,3 (10,6)	1,19 (0,88)
	Plante	0,296 (0,060)	0,0762 (0,0019)	0,639 (0,128)	13,2 (1,3)	16,6 (2,6)	43,0 (1,8)	3,34 (0,75)
Sainte-Walburge	Racines	3,09 (0,22)	0,583 (0,198)	3,44 (0,96)	41,8 (4,3)	12,7 (2,9)	81,3 (5,5)	9,26 (4,31)
	Tige	0,428 (0,051)	0,0128 (0,0022)	0,503 (0,213)	8,56 (2,92)	0,409 (0,080)	292 (68)	0,608 (0,187)
	Feuilles	0,552 (0,063)	0,0656 (0,0284)	0,754 (0,093)	36,0 (7,8)	1,00 (0,32)	172 (33)	0,648 (0,102)
	Plante	0,794 (0,033)	0,102 (0,029)	0,954 (0,142)	21,9 (3,9)	13,2 (1,2)	226 (40)	1,71 (0,68)
Bressoux	Racines	3,74 (0,86)	0,694 (0,204)	2,98 (0,76)	74,8 (11,0)	22,1 (4,8)	188 (40)	2,48 (0,68)
	Tige	0,361 (0,101)	0,0184 (0,0067)	0,488 (0,099)	5,93 (2,38)	0,423 (0,074)	513 (192)	0,312 (0,076)
	Feuilles	0,657 (0,073)	0,0749 (0,0250)	0,907 (0,144)	35,4 (13,1)	1,34 (0,27)	424 (28)	0,850 (0,421)
	Plante	0,889 (0,131)	0,125 (0,037)	0,952 (0,161)	25,0 (5,1)	7,15 (1,39)	443 (96)	0,783 (0,174)
Aubange	Racines	0,264 (0,182)	0,151 (0,055)	20,6 (6,8)	5,74 (1,52)	8,18 (3,09)	40,2 (14,4)	13,3 (4,8)
	Tige	0,0529 (0,0031)	<DL (-)	0,0481 (0,0284)	2,19 (0,26)	0,131 (0,013)	28,4 (15,9)	0,266 (0,123)
	Feuilles	0,228 (0,091)	0,0667 (0,0169)	0,307 (0,055)	51,3 (11,4)	2,26 (0,56)	68,6 (4,7)	1,28 (0,35)
	Plante	0,138 (0,045)	0,0448 (0,0065)	3,22 (1,06)	18,0 (3,3)	5,10 (2,73)	42,7 (8,6)	2,51 (0,58)

TABLEAU A.12 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de fumier pour les sols étudiés

Sol		Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
		Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	Racines	0,640 (0,156)	0,162 (0,012)	1,49 (0,07)	17,8 (3,1)	3,16 (0,28)	31,7 (3,7)	7,11 (0,86)
	Tige	0,138 (0,058)	0,00917* (-)	0,0252 (0,0130)	4,14 (1,57)	0,0591 (0,0178)	28,0 (2,9)	0,245 (0,109)
	Feuilles	0,267 (0,117)	0,0990 (0,0760)	0,197 (0,041)	29,7 (4,6)	1,07 (0,29)	57,5 (6,4)	0,957 (0,162)
	Plante	0,252 (0,058)	0,0561 (0,0227)	0,303 (0,037)	13,6 (2,6)	8,90 (1,27)	37,0 (4,0)	1,52 (0,21)
Sainte-Walburge	Racines	5,04 (2,89)	0,346 (0,073)	6,32 (6,32)	38,5 (12,5)	7,96 (2,12)	112 (62)	5,16 (1,53)
	Tige	0,725 (0,473)	0,0124 (0,0038)	0,821 (0,593)	8,73 (1,45)	0,403 (0,061)	301 (83)	0,367 (0,118)
	Feuilles	0,741 (0,028)	0,0422 (0,0110)	0,883 (0,261)	26,1 (7,6)	0,897 (0,361)	168 (57)	0,706 (0,192)
	Plante	1,24 (0,60)	0,0618 (0,0042)	1,48 (1,14)	18,1 (1,9)	14,7 (0,5)	234 (48)	1,05 (0,15)
Bressoux	Racines	3,83 (0,75)	0,535 (0,131)	3,47 (0,77)	62,4 (12,6)	16,2 (6,4)	177 (30)	1,88 (1,03)
	Tige	0,597 (0,080)	0,0178 (0,0149)	0,457 (0,074)	5,25 (1,81)	0,424 (0,052)	413 (203)	0,215 (0,097)
	Feuilles	0,940 (0,105)	0,0745 (0,0099)	0,665 (0,076)	35,3 (9,3)	1,44 (0,27)	489 (41)	0,815 (0,291)
	Plante	1,15 (0,14)	0,107 (0,030)	0,933 (0,076)	23,1 (5,5)	9,64 (1,24)	405 (104)	0,642 (0,241)
Aubange	Racines	0,175 (0,054)	0,0683 (0,0210)	6,73 (2,78)	4,03 (0,62)	3,41 (1,39)	21,7 (5,2)	5,36 (1,96)
	Tige	0,0879 (0,0292)	0,00657** (0,00024)	0,0850 (0,0433)	3,06 (0,25)	0,177 (0,035)	26,8 (8,8)	0,378 (0,136)
	Feuilles	0,164 (0,019)	0,0812 (0,0201)	0,353 (0,073)	32,8 (4,7)	1,71 (0,59)	55,6 (4,1)	1,24 (0,59)
	Plante	0,124 (0,029)	0,0387 (0,0072)	1,04 (0,40)	13,1 (2,1)	2,06 (0,62)	35,7 (5,3)	1,31 (0,15)

\*  $n = 1$ , car deux échantillons  $< \text{DL}$

\*\*  $n = 2$ , car un échantillon  $< \text{DL}$

TABLEAU A.13 – Concentrations totales moyennes et écarts types ( $\text{mg kg}^{-1}$ ;  $n = 3$ ) en éléments traces considérés dans le maïs (racines, tige, feuilles et plante) après application de résidus d'interculture (restitution) pour les sols étudiés

Sol		Concentration en éléments traces ( $\text{mg kg}^{-1}$ )						
		Cd	Sb	As	Cu	Pb	Zn	Cr
Marbaix	Racines	0,993 (0,043)	0,252 (0,104)	4,16 (2,37)	18,2 (1,2)	5,35 (2,97)	28,5 (5,4)	13,3 (6,9)
	Tige	0,231 (0,059)	0,0160 (0,0062)	0,0378 (0,0115)	4,95 (2,02)	0,274 (0,066)	28,6 (16,9)	0,373 (0,183)
	Feuilles	0,442 (0,119)	0,0543 (0,0050)	0,203 (0,011)	39,5 (5,4)	2,51 (1,51)	64,7 (2,0)	1,23 (0,43)
	Plante	0,403 (0,069)	0,0628 (0,0240)	0,700 (0,353)	16,7 (1,0)	10,9 (6,0)	39,0 (8,1)	2,60 (1,19)
Sainte-Walburge	Racines	3,77 (0,54)	0,510 (0,159)	5,20 (4,34)	50,0 (8,0)	11,2 (1,4)	84,9 (12,3)	7,19 (2,01)
	Tige	0,541 (0,057)	0,00905 (0,00118)	0,585 (0,100)	7,90 (3,21)	0,399 (0,069)	278 (98)	0,459 (0,055)
	Feuilles	0,649 (0,060)	0,0756 (0,0294)	0,738 (0,030)	46,4 (6,5)	1,51 (0,30)	179 (17)	0,747 (0,102)
	Plante	0,944 (0,098)	0,0896 (0,0182)	1,15 (0,50)	26,5 (0,6)	11,7 (0,8)	221 (48)	1,32 (0,21)
Bressoux	Racines	6,87 (1,47)	1,36 (0,71)	4,45 (1,06)	113 (26)	41,3 (16,9)	322 (54)	5,53 (3,16)
	Tige	0,405 (0,042)	0,0120 (0,0062)	0,438 (0,125)	4,41 (0,96)	0,454 (0,186)	534 (133)	0,261 (0,066)
	Feuilles	0,849 (0,141)	0,0621 (0,0074)	0,863 (0,056)	33,0 (2,1)	1,23 (0,21)	588 (75)	0,945 (0,165)
	Plante	1,51 (0,29)	0,231 (0,130)	1,17 (0,27)	30,4 (6,2)	25,5 (30,1)	521 (48)	1,30 (0,54)
Aubange	Racines <sup>a</sup>	0,330 (0,011)	0,105 (0,006)	11,8 (1,1)	4,92 (0,60)	5,73 (0,61)	33,3 (2,8)	9,59 (0,95)
	Tige	0,0600 (0,0201)	0,0289* (-)	0,0846 (0,0583)	2,49 (0,93)	0,191 (0,085)	30,8 (20,5)	0,342 (0,074)
	Feuilles	0,188 (0,052)	0,0463 (0,0030)	0,292 (0,049)	38,6 (1,5)	1,53 (0,34)	59,3 (2,2)	0,947 (0,149)
	Plante	0,130 (0,003)	0,0381 (0,0082)	1,73 (0,05)	14,8 (0,4)	2,80 (0,04)	35,8 (11,2)	1,80 (0,17)

\*  $n = 1$ , car deux échantillons  $< \text{DL}$

<sup>a</sup>  $n = 2$ , car perte d'un échantillon de racines

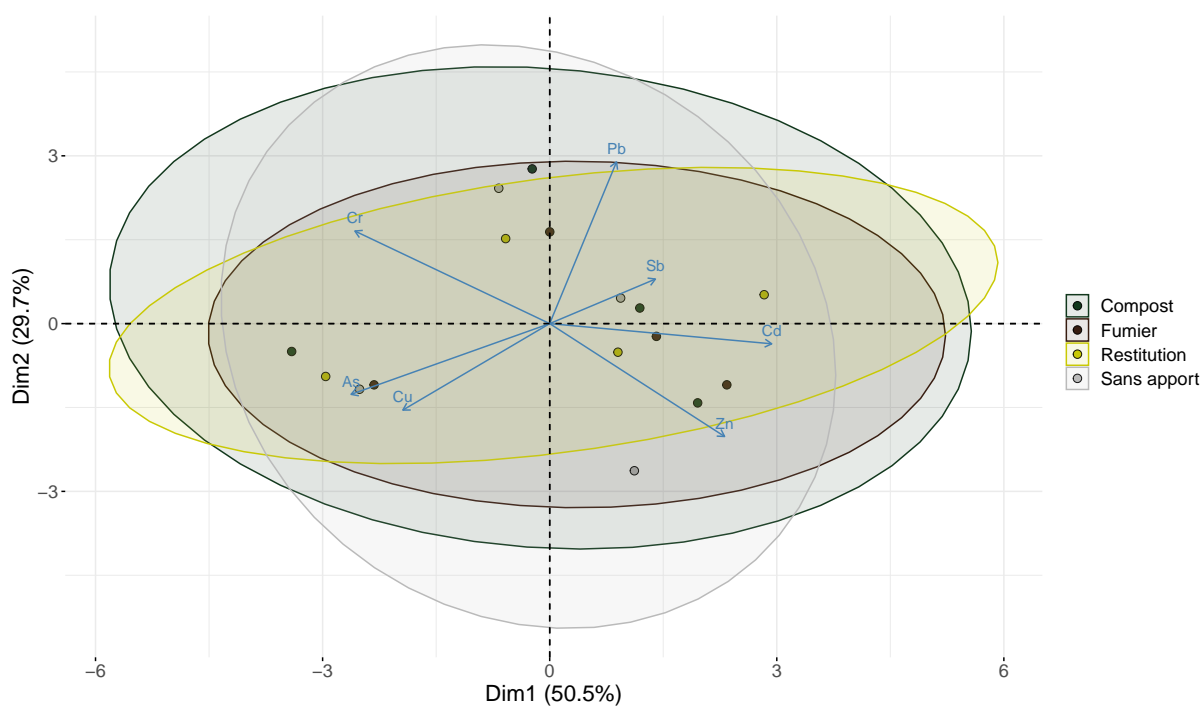


FIGURE A.2 – Analyse en composantes principales (ACP) des concentrations en éléments traces considérés dans la plante selon les modalités ( $n = 16$ )

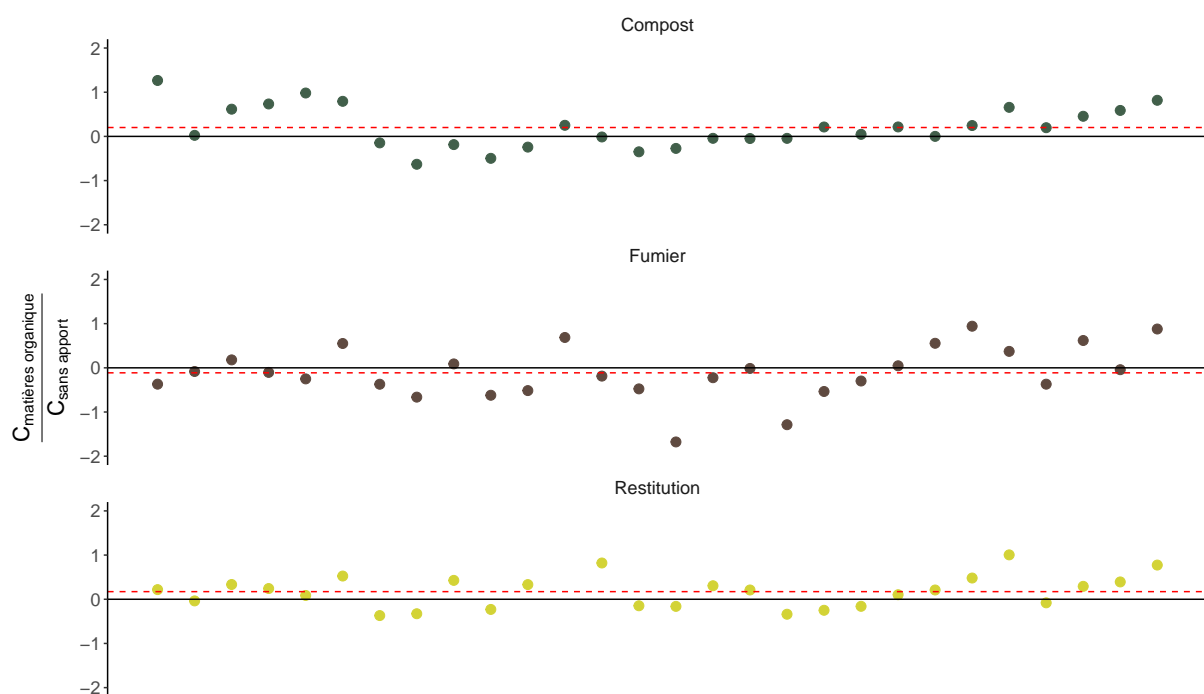


FIGURE A.3 – Distribution des rapports de concentrations ( $C_{apport}/C_{sans\ apport}$ ) autour de la médiane hypothétique (0) après transformation. La droite pointillée rouge représente la moyenne de chaque jeu de données



## Transfert des éléments traces dans le système sol-plante

Influence d'apports de matières organiques sur des sols agricoles non contaminés et contaminés

Adil Thami

Les éléments traces sont des éléments chimiques présents en faibles concentrations dans tous les environnements. Ils peuvent néanmoins présenter des effets toxiques au delà de certains seuils, nécessitant d'évaluer leur transfert du sol vers la plante, voie privilégiée pour l'alimentation. L'étude des facteurs contrôlant la dynamique de ces éléments est alors nécessaire. L'objectif de ce mémoire est d'évaluer : (1) le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante et (2) l'influence de l'apport de matières organiques (compost de déchets verts, fumier de bovin et restitution de couvert d'interculture) sur ce transfert. Pour ce faire, un suivi en serre a été réalisé en considérant des sols agricoles belges non contaminés (Marbaix) et contaminés (Sainte-Walburge, Bressoux et Aubange). À cette fin, une caractérisation des sols et des matières organiques apportées, ainsi que l'analyse des concentrations en éléments traces dans les sols, la plante (*Zea mays*) et les matières organiques sont réalisées. Les résultats obtenus montrent (1) une influence des propriétés du sol et son origine sur la disponibilité des éléments traces dans les sols étudiés. L'extractibilité des éléments d'origine anthropique est plus élevée que pour les éléments d'origine naturelle, mais leur mobilisation dépend de la nature des éléments considérés. De plus, (2) le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante dépend de la spéciation et de la mobilité des éléments traces, de leur(s) rôle(s) physiologique(s) et du niveau de contamination du sol. En général, les oligo-éléments, tels que Zn et Cu, sont plus transférés vers les plantes que les contaminants stricts. On remarque également que les plantes accumulent les contaminants stricts au niveau des racines, alors que pour les oligo-éléments cela dépend de leur disponibilité. Dans les sols contaminés, les plantes présentent des concentrations en éléments traces plus importantes, mais un transfert relativement plus faible que pour les sols non contaminés. Enfin, (3) l'effet de l'apport de matières organiques sur le transfert d'éléments traces dans le système sol-plante est spécifique aux sols et aux éléments traces. Certains éléments, tels que Cr, n'ont aucun effet pour aucune matière organique testée, tandis que d'autres, comme Zn et Cu, montrent des augmentations ou diminutions du transfert avec l'apport de matières organiques.

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN

Faculté des bioingénieurs

Croix du Sud, 2bte L7.05.01, 1348 Louvain-La-Neuve, Belgique | [www.uclouvain.be/agro](http://www.uclouvain.be/agro)