

COMMUNAUTÉ FRANÇAISE DE BELGIQUE

UNIVERSITÉ DE LIÈGE – GEMBLOUX AGRO-BIO TECH

**CARACTÉRISATION MULTISCALEIRE DE CONTAMINATIONS
EN ÉLÉMENTS TRACES DANS LES SOLS :
DISTRIBUTION SPATIALE ET VERTICALE, ÉVALUATION DU
TRANSFERT SOL-PLANTE-VERS DE TERRE ET GESTION POTENTIELLE
PAR AMENDEMENTS ORGANIQUES**



AMANDINE LIÉNARD

Dissertation originale présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences
agronomiques et ingénierie biologique

Promoteur : Prof. Gilles Colinet

Année 2016

COMMUNAUTÉ FRANÇAISE DE BELGIQUE

UNIVERSITÉ DE LIÈGE – GEMBLOUX AGRO-BIO TECH

**CARACTÉRISATION MULTISCALEAIRE DE CONTAMINATIONS
EN ÉLÉMENTS TRACES DANS LES SOLS :
DISTRIBUTION SPATIALE ET VERTICALE, ÉVALUATION DU
TRANSFERT SOL-PLANTE-VERS DE TERRE ET GESTION POTENTIELLE
PAR AMENDEMENTS ORGANIQUES**

AMANDINE LIÉNARD

Dissertation originale présentée en vue de l'obtention du grade de docteur en sciences
agronomiques et ingénierie biologique

Promoteur : Prof. Gilles Colinet

Année 2016

Amandine Liénard (2016). Caractérisation multiscalaire de contaminations en éléments traces dans les sols : distribution spatiale et verticale, évaluation du transfert sol-plante-vers de terre et gestion potentielle par amendements organiques (Thèse de doctorat). Université de Liège, Gembloux Agro-Bio Tech, 223 p., 40 fig., 35 tabl.

Résumé

L'homme par son développement économique et technologique impacte sur son environnement. Le sol n'est pas épargné par cette menace croissante de par son rôle d'interface environnementale. Une fois dégradé à la suite de contaminations, il ne peut plus remplir ses fonctions écosystémiques telles que la protection des écosystèmes, la production alimentaire ou la préservation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Les études présentées dans la thèse sont menées sur des sols contaminés par des retombées atmosphériques chargées en éléments traces. Ce type de contamination augmente les teneurs naturelles en contaminants dans les sols et plus particulièrement dans les horizons de surface jusqu'à dépasser les teneurs maximales définies par la législation.

Le premier axe de recherches a pour objet l'évaluation d'une contamination à l'échelle d'un paysage entourant une ancienne usine de traitement de minerai de zinc et plomb. La distribution spatiale des teneurs en cadmium, plomb et zinc dans l'horizon de surface (0-20 cm) a été caractérisée à l'aide de 247 échantillons prélevés en culture, prairie et forêt sur trois grands types de sols limoneux représentatifs de la zone d'étude de Sclaigneaux (Wallonie, Belgique). La répartition des contaminants est expliquée par la distance à la source de contamination, le sens des vents dominants, l'occupation du sol et le type de sol. Par la suite, 22 profils de sols ont été échantillonnés au sein de la zone d'étude afin d'estimer le transfert vertical en contaminants. Sur base de différents indices de contamination, aucune migration le long des profils n'a été mise en évidence. Seuls certains horizons plus argileux ont présenté des teneurs en contaminants qui augmentaient par rapport à leurs horizons supérieurs.

La seconde approche a étudié les transferts de contaminants du sol vers les plantes et/ou vers les vers de terre. Tout d'abord, une étude *in situ* de la qualité de grains d'orges (*Hordeum vulgare* L.) récoltés sur la zone d'étude de Sclaigneaux a été réalisée. Il ressort que les concentrations en cadmium dans le grain répondent à la qualité de mise sur le marché des céréales. Cependant, 78% et 94% des concentrations en cadmium et zinc mesurées dans les grains dépassent les teneurs attendues en milieu non impacté par des activités anthropiques industrielles. Dans un deuxième temps, une étude en microcosmes a été menée avec des sols de parcelles agricoles de Sclaigneaux sur lesquels deux plantes (la féverole, *Vicia faba* L. et le maïs, *Zea mays* L.) ont été cultivées et dans lesquels des vers (*Eisenia fetida* (Savigny)) ont été introduits. Les traits de vie d'*E. fetida* tels que la mortalité et le poids des adultes n'ont pas été impactés par les teneurs en contaminants ou la présence des plantes contrairement à leur reproduction (poids et nombre des cocons). Par ailleurs, la présence d'*E. fetida* dans les microcosmes a influencé la mobilité et la biodisponibilité des contaminants.

La troisième approche traite de contaminations métalliques en jardins potagers et de leur gestion à l'aide d'amendements organiques. Cette méthode de stabilisation a pour objectif de diminuer la fraction labile en contaminants du sol et par delà diminuer leur transfert vers les plantes. Pour se faire, deux légumes (l'épinard, *Spinacia oleracea* L. et la laitue, *Lactuca sativa* L.) ont été cultivés sur des sols de jardins potagers contaminés enrichis en divers amendements vendus en jardinerie. La conclusion majeure de cette étude est que la gestion sur base d'amendements du commerce ne permet pas une diminution systématique de la fraction soluble en contaminants. Ceci est principalement dû à l'apport direct en éléments traces rapidement mobilisables réalisé par l'ajout de certains des amendements étudiés.

Amandine Liénard (2016). Multiscale characterization of contaminations of trace elements in soils: spatial and vertical distribution, assessment of soil-plant-worm transfer and potential management by organic amendments (PhD thesis in French). University of Liège, Gembloux Agro-Bio Tech, 223 p., 40 fig., 35 tabl.

Abstract

Human economic and technological development has a negative impact on the environment. The soil is not spared from this growing threat through its role in the environmental interface. Once degraded as a result of contamination, it can no longer fulfill its ecosystem functions such as the protection of ecosystems, food production or preservation of the quality of surface water and groundwater. The studies presented in the thesis are on soil contaminated by atmospheric fallouts enriched by trace elements. This type of contamination increases the natural levels of contaminants in soils and particularly in surface horizons to exceed the maximum levels set by legislation.

The first axe of research concerns the assessment of contamination at a landscape scale around a former zinc-lead ore-treatment plant. The spatial distribution of cadmium, lead and zinc in the topsoil (0-20 cm) was characterized using 247 samples taken in crop, grassland and forest on three major types of loam soils representative of the study area Sclaigneaux (Wallonia, Belgium). The distribution of contaminants is explained by the distance to the source of contamination, direction of dominant winds, land use and soil type. Subsequently, 22 soil profiles were sampled within the study area to estimate the vertical transfer of contaminants. Based on various indexes of contamination, no migration along the profiles has been demonstrated. Only some more clay horizons presented contaminant levels that increased relative to their upper horizons.

The second approach studied the soil-plant transfer and soil-plant-worm transfer of contaminants. First, a field study of the quality of grains of barley (*Hordeum vulgare* L.) harvested in the study area Sclaigneaux was performed. It appears that the concentration of cadmium in the grain meets quality standards for placing the cereals on the market. However, 78% and 94% of zinc and cadmium, respectively, concentrations measured in grains exceed the expected levels of a non-impacted environment by human activity. Secondly, a study on microcosms was conducted with soils of agricultural parcels around Sclaigneaux on which two crops (faba bean, *Vicia faba* L. and corn, *Zea mays* L.) were grown and where earthworms (*Eisenia fetida* (Savigny)) were introduced. The life traits of *E. fetida* such as mortality and adult weight were not affected by the levels of contaminants unlike the presence of plants which limit their reproduction (weight and number of cocoons). Moreover, the presence of *E. fetida* in microcosms influenced the mobility and bioavailability of contaminants.

The third approach deals with metal contaminations in vegetable gardens and their management using organic amendments. This method of stabilization aims to decrease the labile fraction of soil contaminants and further reduce their transfer to plants. To do so, two vegetables (spinach, *Spinacia oleracea* L. and lettuce, *Lactuca sativa* L.) were grown on contaminated garden soils enriched in various amendments sold in garden centers. The major finding of this study is that management by amendments does not allow a systematic decrease in the soluble fraction contaminants. This is mainly due to the direct intake of rapidly mobilized trace elements produced by the addition of some of the studied amendments.

Copyright. Aux termes de la loi belge du 30 juin 1994, sur le droit d'auteur et les droits voisins, seul l'auteur a le droit de reproduire partiellement ou complètement cet ouvrage de quelque façon et forme que ce soit ou d'en autoriser la reproduction partielle ou complète de quelque manière et sous quelque forme que ce soit. Toute photocopie ou reproduction sous autre forme est donc faite en violation de la dite loi et de des modifications ultérieures.

Remerciements

Tout d'abord, je me dois de remercier, le seul, le vrai, l'unique, « le promoteur », Gilles Colinet. Ingénieur, docteur et professeur à ses heures. Mais avant tout, un homme d'une extrême générosité, humanité et souplesse. Merci pour ta participation active à la thèse et les multiples relectures réalisées avec rapidité et efficacité. Tu as su me donner confiance et me pousser dans mes compétences en me donnant parfois des missions dignes de « Q » ou de « Miss Money Penny » selon les moments de l'année.

Merci au Professeur Laurent Bock de m'avoir accueillie dans l'unité, il y a maintenant bien des années. Je n'oublierai jamais la notion subtile que peut apporter une nuance de chamois en bas d'un profil, les innombrables excursions pluvieuses, votre « Bonjour belle jeunesse » et votre humour quelque peu british.

Merci à mon comité de thèse ancienne et nouvelle mouture : Laurent Bock, Gilles Colinet, Jean-Thomas Cornélis, Sarah Garré, Georges Lognay, Stanley Lutts, Grégory Mahy et Roger Paul. Merci de m'avoir guidée et encouragée durant ces 7 ans de thèse.

Merci à Francis Douay d'avoir accepté d'être dans le jury de la thèse, ce fut un honneur pour moi.

Remerciements particuliers aux professeurs Laurent Bock, Frédéric Boulvain, Gilles Colinet, Jean-Thomas Cornélis et Claude Feltz pour lesquels j'ai enseigné, corrigé, photocopié, scanné avec passion durant ces années d'assistantat. Ma fin de thèse signe la fin d'une période magnifique de ma vie et c'est avec une larme au coin de l'œil que je referme mon bic rouge.

Tous mes remerciements s'envolent également à destination de l'équipe technique du labo. Merci à toi Béatrice pour tous les pique-niques partagés lors des campagnes d'échantillonnage. Merci Françoise pour ton aide durant toutes mes heures d'analyses, ton ingéniosité et nos heures de discussion. Merci Raphaël, pour les analyses réalisées, ton aide administrative et cette fougue qui te caractérise tant. Merci à Jean-Charles, tu as été ma mémoire à bien des moments lors de cette thèse.

Hé là, les jeunes, ne croyez pas que je vous ai oubliés. Marie, tu as été une collègue merveilleuse et hyper efficace. J'ai passé trois ans d'assistantat magnifique à tes côtés. Kacem, que va devenir Herbert ? J'ai pensé lui donner de la féverole mais il n'en peut plus. Il attend ton retour pour retrouver des menus variés et équilibrés. Partager le bureau avec vous deux, c'était un voyage quotidien dans un

monde de délires, de fous-rires dont on ressort le sourire aux lèvres et les abdos douloureux.

Je n'oublie pas l'équipe du labo. Valérie, Christelle, Sophie et Elisabeth, vous n'êtes plus là mais nos interactions professionnelles ou privées me manquent encore. Malorie, merci pour ta présence et ton écoute durant ces années. Merci particulier à Nathalie et Aricia avec qui s'est créée une belle amitié. Sébastien, j'attends avec impatience les prochains chocolats ou pics de chaleur. Merci aux organisateurs de pauses café toujours riches en débat : Amaury, Billo, Briec, Christophe, Emilie, Florent, Hadrien, Jonas, Mathilde, Roland, Serge, Xavier,...

Je me dois également de remercier l'ensemble des stagiaires et tfixistes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail : Aziz, Adrien, Briec, Claude, Dina, Elodie et Nathalie.

Maintenant, je prends déjà un petit mouchoir et j'espère en écrivant ces quelques

lignes ne pas détremper mon clavier et griller mon ordi, ce serait dommage si près du but...

J'aimerais revoir la petite fille qui jouait dans son jardin en faisant des boudins de terre et en arrachant les fleurs. Que penserait-elle de ces 200 pages ? Y retrouverait-elle ses rêves d'enfance et la défense de ses idéaux animés durant les dimanches après-midi pluvieux par une Claudine Brasseur, un Commandant Cousteau ou un Nicolas Hulot ? Ses boudins de terre étaient peut-être, tout simplement, une prémisse de test de broyage et ses soupes de fleurs un test de labo précoce. Merci papa et maman de m'avoir laissée jouer dans la terre, rêver à l'impossible et sécher mes ailes calmement au soleil avant de m'envoler.

Merci à la vie pour une rencontre unique avec un homme d'une grande exception et la venue de deux lumières qui ensemble ont trouvé la recette pour rendre chacun de mes réveils inoubliables.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. CONTEXTE GÉNÉRAL	1
2. EVALUATION DE LA DISTRIBUTION SPATIALE ET VERTICALE DES ÉLÉMENTS TRACES	3
3. RELATIONS ENTRE LES PLANTES ET LES ÉLÉMENTS TRACES	5
4. LE VER, BIOINDICATEUR DU MILIEU	8
5. IMMOBILISATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR AJOUT D'AMENDEMENTS	10
6. LÉGISLATION RELATIVE À LA GESTION DES SOLS EN RÉGION WALLONNE	12
7. OBJECTIFS ET STRATÉGIE DE RECHERCHE	14
8. BIBLIOGRAPHIE	18

AXE 1 : EVALUATION DE LA DISPERSION ET DU TRANSFERT VERTICAL EN ÉLÉMENTS TRACES À L'ÉCHELLE DU PAYSAGE ET DU PROFIL

CHAPITRE 1 : INTÉRÊT DES CARTES DES SOLS POUR L'ÉLABORATION D'UNE STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE EN SOLS CONTAMINÉS PAR RETOMBÉES ATMOSPHÉRIQUES : APPLICATION À L'ÉTUDE DE L'EFFET SOL SUR LE DEVENIR DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES	29
1. INTRODUCTION	31
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	33
2.1. Contexte historique des sites calaminaires	33
2.2. Délimitation des zones d'étude	35
2.3. Méthodologie d'échantillonnage	36
2.4. Analyse spatiale	38
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION	39
3.1. Relation entre type de sol et occupation du sol	42
3.2. Analyse spatiale	45
4. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	48
5. BIBLIOGRAPHIE	49
CHAPTER 2: SOIL CONTAMINATION NEAR A FORMER ZN-PB ORE-TREATMENT PLANT: EVALUATION OF DETERMINISTIC FACTORS AND SPATIAL STRUCTURES AT THE LANDSCAPE SCALE	53
1. INTRODUCTION	55
2. MATERIAL AND METHODS	57
2.1. Study area and sampling strategy	57
2.2. Analytical methods	57

2.3. Statistical methods-----	59
2.4. Geochemical approach and enrichment factor -----	59
3. RESULTS -----	60
3.1. Statistical analysis -----	60
3.2. Geochemical approach-----	64
3.3. PCA and factor analysis -----	65
3.4. Spatial distribution -----	68
3.5. Landscape factors -----	70
4. DISCUSSION -----	71
4.1. Evidence of contamination-----	71
4.2. Factors associated with spatial variation -----	72
5. CONCLUSION -----	74
6. REFERENCES -----	76

CHAPITRE 3: ASSESSMENT OF VERTICAL CONTAMINATION OF Cd, Pb AND Zn IN SOILS AROUND A FORMER ORE

SMELTER IN WALLONIA, BELGIUM-----	79
1. INTRODUCTION-----	81
2. MATERIALS AND METHODS-----	83
2.1. Study area and soil sampling -----	83
2.2. Analytical methods-----	83
2.3. Diagnosis of contaminations-----	86
2.4. Statistical methods-----	87
3. RESULTS AND DISCUSSION -----	88
3.1. Statistical analysis of soil profiles-----	88
3.2. Correlation of trace elements and soil properties -----	95
3.3. Cd, Pb, Zn vertical distribution -----	95
3.4. Vertical impoverishment factor-----	97
3.5. Availability ratio-----	99
4. CONCLUSIONS -----	100
5. REFERENCES -----	102

AXE 2 : DÉTERMINATION DU TRANSFERT SOL-PLANTE ET SOL-PLANTE-VERS DE TERRE EN ÉLÉMENTS TRACES EN MILIEU AGRICOLE----- 107

CHAPITRE 4 : EVALUATION DU TRANSFERT DE Cd ET Zn VERS L'ORGE DE PRINTEMPS : APPLICATION TERRAIN EN SOL CONTAMINÉ ET NON CONTAMINÉ-----	109
---	------------

1.	INTRODUCTION-----	110
2.	MATÉRIEL ET MÉTHODES -----	111
2.1.	Echantillonnage des sols et prélèvement des plantes-----	111
2.2.	Analyses chimiques -----	112
2.3.	Evaluation du transfert sol-plante-----	113
2.4.	Analyses statistiques-----	114
3.	RÉSULTATS -----	116
3.1.	Sols -----	116
3.2.	Concentrations en Cd et Zn dans les plantes -----	116
3.3.	Modélisation du transfert sol-plante en Cd et Zn -----	120
4.	DISCUSSION -----	124
4.1.	Accumulation en Cd et Zn dans la plante-----	124
4.2.	Evaluation des modèles statistiques-----	125
5.	CONCLUSION -----	126
6.	BIBLIOGRAPHIE-----	128

CHAPITRE 5: EARTHWORMS *EISENIA FETIDA* AFFECT THE UPTAKE OF HEAVY METALS BY PLANTS *VICIA FABA* AND *ZEA*

	MAYS IN METAL-CONTAMINATED SOILS -----	131
1.	INTRODUCTION-----	133
2.	MATERIAL AND METHODS-----	135
2.1.	Study area and characterization of experimental soils-----	135
2.2.	Experimental procedure -----	136
2.3.	Acquisition of organismal data-----	138
2.4.	Statistical analysis -----	139
3.	RESULTS -----	140
3.1.	Effect of earthworm and plant activities on the availability of metals in soil -----	140
3.2.	Earthworm traits-----	141
3.3.	Earthworm metal concentrations -----	145
3.4.	Plant metal concentrations -----	145
4.	DISCUSSION -----	147
4.1.	Effects of earthworms and plants on the pH and the availability of metals in soils -----	147
4.2.	Earthworm traits-----	148
4.3.	Metal accumulation in earthworms -----	150
4.4.	Earthworm and plants interaction -----	151
5.	CONCLUSION -----	152
6.	REFERENCES -----	154

AXE 3 : PRÉVENTION DU TRANSFERT EN ÉLÉMENTS TRACES VERS LES PLANTES PAR STABILISATION

PHYSICO-CHIMIQUE ----- 163

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA MOBILITÉ DES ÉLÉMENTS TRACES DANS LES SOLS ET L'UTILISATION

DE LA STABILISATION PHYSICO-CHIMIQUE COMME TECHNIQUE DE GESTION *IN SITU* DES SITES CONTAMINÉS ----- 165

1.	INTRODUCTION-----	167
2.	DÉFINITIONS ET CONCEPT DE MOBILITÉ-----	168
3.	INDICATEURS DE MOBILITÉ -----	169
3.1.	Indicateurs chimiques -----	169
3.2.	Indicateurs physico-chimiques -----	170
4.	L'IMMOBILISATION DES ETM PAR MODIFICATION DES PROPRIÉTÉS DU SOL -----	171
4.1.	Immobilisation par des amendements inorganiques-----	171
4.2.	Immobilisation par des amendements organiques -----	178
4.3.	Immobilisation par association d'amendements inorganiques et organiques -----	178
4.4.	Efficacité des traitements -----	184
5.	CONCLUSION -----	185
6.	BIBLIOGRAPHIE-----	187

CHAPITRE 7 : LIMITER LES TRANSFERTS SOL-PLANTE PAR AJOUT D'AMENDEMENTS ORGANIQUES DANS LES JARDINS

POTAGERS CONTAMINÉS, UNE SOLUTION DE GESTION DISCUTABLE----- 191

1.	INTRODUCTION-----	194
2.	MATÉRIELS ET MÉTHODES-----	195
2.1.	Dispositif expérimentation 1 -----	195
2.2.	Dispositif expérimentation 2 -----	197
2.3.	Analyses chimiques -----	198
2.4.	Analyses statistiques-----	199
3.	RÉSULTATS -----	200
3.1.	Expérimentation 1-----	200
3.2.	Expérimentation 2-----	204
4.	DISCUSSION -----	209
4.1.	Influence des traitements sur la mobilité des éléments traces -----	209
4.2.	Influence des traitements sur la phytodisponibilité des éléments traces -----	209
5.	CONCLUSION -----	210
6.	BIBLIOGRAPHIE-----	211

DISCUSSION GÉNÉRALE ----- 213

1.	DISTRIBUTION SPATIALE, QUELS FACTEURS LA GOUVERNENT ? -----	213
----	---	-----

2.	AMPLEUR, ORIGINE ET MIGRATION : QUELS INDICATEURS CHOISIR ?-----	214
3.	CULTIVER DE L'ORGE EN SOL CONTAMINÉ, EST-CE S'EXPOSER ? -----	215
4.	SOLS CONTAMINÉS, PLANTES ET <i>EISENIA FETIDA</i> , EST-CE UNE ASSOCIATION À CONSEILLER ?-----	216
5.	L'AMENDEMENT ORGANIQUE EST-IL UNE SOLUTION DE GESTION ENVISAGEABLE ? -----	217
6.	RÉFLEXION SUR LA DÉTECTION DE SOLS CONTAMINÉS EN ZONES NON INDUSTRIELLES-----	217
7.	RECOMMANDATIONS ET PERSPECTIVES-----	219
8.	BIBLIOGRAPHIE-----	220

ANNEXE ----- 223

ANNEXE 1.	SENS DES VENTS DOMINANTS EN RÉGION WALLONNE -----	223
-----------	---	-----

Introduction générale

1. Contexte général

Depuis une trentaine d'années, des crises sanitaires et environnementales sont largement rapportées par les médias et la problématique des contaminations métalliques en fait souvent partie. Mais de nombreuses questions restent en suspens sur leur ampleur, leurs impacts sur les êtres vivants et les écosystèmes, le choix des méthodes de remédiation. Les années à venir devront éclaircir ces zones d'ombre afin d'éviter des crises sanitaires de grande ampleur en particulier dans les zones d'agriculture urbaine et péri-urbaine.

De fait, les éléments traces regroupent un certain nombre d'éléments chimiques qui sont naturellement présents dans les roches et de ce fait, dans les sols. Parmi ceux-ci, on peut citer l'arsenic (As), le bore (B), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et le zinc (Zn). Ce classement sous le terme « élément trace métallique » (ETM) repose sur le fait que ces éléments sont présents dans la croûte terrestre à une concentration inférieure à 0,1 % (Baize et al., 2002 ; Hooda, 2010) et que la plupart sont des métaux (sauf As). Parallèlement aux sources naturelles dites géogènes, l'homme par ses activités est à l'origine d'une augmentation parfois très importante des teneurs en contaminants dans l'environnement (hydrosphère, pédosphère et biosphère). Les apports anthropiques sont notamment les déchets miniers (Schneider et al., 2007 ; Hooda, 2010), les émissions de fonderie (Sterckeman et al., 2000 ; Alloway, 2013 ; Yuan et al., 2013 ; Liénard et al., 2014), les amendements et engrais agricoles (Lee et al., 1975 ; François et al., 2009 ; Gupta et al., 2014) et les apports urbains via les boues d'épuration (Montagne et al., 2007 ; Baize, 2009) ou le transport (Azimi et al., 2003 ; Hooda, 2010 ; Murphy et al., 2015). Les éléments traces résultant de contaminations sont présents dans les sols sous des formes chimiques assez réactives ; ce qui les différencie des éléments traces d'origine naturelle qui sont majoritairement présents sous des formes relativement inertes et inclus dans les réseaux silicatés provenant directement de l'altération de la roche-mère (Figure 1) (Baize, 1997 ; Hooda, 2010 ; Alloway, 2013). Dans la matrice sol, les éléments traces peuvent se déplacer via la solution du sol au sein de la phase du sol (adsorption, désorption, inclusion,...), vers l'hydrosphère (lessivage, lixiviation,...) et vers la biosphère (absorption) (Figure 1). Cette aptitude qu'ont les éléments traces à se déplacer d'un compartiment à l'autre du sol définit leur mobilité (Baize, 1997). Les éléments traces qui sont dans la solution du sol représentent donc l'offre potentielle du sol en ces contaminants.

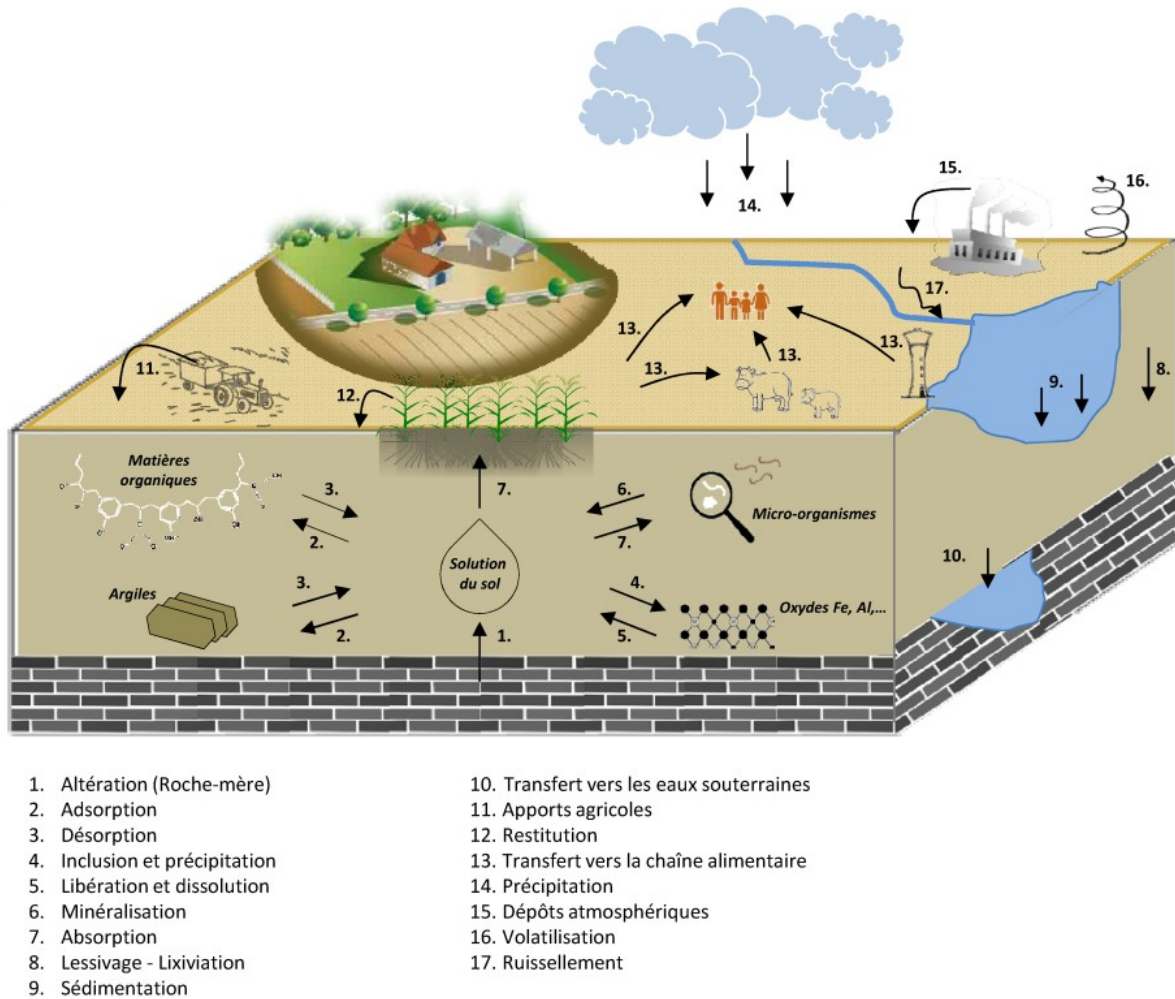


Figure 1. Schéma conceptuel des processus d'interactions entre les éléments traces et la matrice sol ainsi que les principaux flux de transfert.

Depuis maintenant plus de 30 ans, les scientifiques et les pouvoirs publics s'intéressent à la question des zones impactées par des teneurs élevées en contaminants. Une obligation en matière de protection et d'assainissement des sols a été mise en œuvre en Région wallonne et concerne principalement les terrains où se sont exercées des activités potentiellement polluantes. Cependant, hormis ces contaminations dites « locales » parfaitement identifiables sur le terrain, il existe de nombreuses superficies à usage non industriel qui sont également soumises à des contaminations diffuses. La contamination diffuse résulte d'une lente mais progressive accumulation d'éléments traces dans les sols (Tremel-Schaub et al., 2005). Souvent, les surfaces contaminées sont grandes et les effets induits sur et dans les sols sont majoritairement irréversibles car une décontamination de ces sols ne peut être raisonnablement envisagée vu leur étendue. Dans la plupart des cas, ces sols sont des parcelles agricoles ou des jardins potagers situés à proximité de sites industriels. De plus, les éléments traces présents dans les sols restent des contaminants non dégradables et de leur présence

découle une somme de questionnements environnementaux, sanitaires et économiques. Il est donc primordial de conduire la recherche vers la mise au jour des zones contaminées, l'évaluation des risques de transfert vers des cibles (eau, sédiments, organismes vivants) et le développement de méthodes de gestion adaptées aux superficies concernées.

2. Evaluation de la distribution spatiale et verticale des éléments traces

Une première méthode d'évaluation des risques est simple et repose sur une comparaison des teneurs mesurées dans les sols aux réglementations en vigueur afin de déterminer si le risque encouru est acceptable ou non (Gray et al., 2006). Il est également possible d'évaluer l'importance d'une contamination en analysant les teneurs en contaminants dans les horizons du profil et de les comparer aux valeurs du fond pédogéochimique local (Baize, 1994 ; Sterckeman et al., 2000). A ces méthodes s'ajoutent des méthodes basées sur l'utilisation d'indices quantitatifs, conçus pour interpréter des données brutes en informations environnementales génériques qui permettent un classement et une hiérarchisation des zones contaminées (Caeiro et al., 2005 ; Dung et al., 2013). Les indices de contamination couramment utilisés pour les sols (Tableau 1) sont notamment :

- l'index de géo-accumulation ($I_{géo}$) (Ali et al., 2011 ; Dung et al., 2013 ; Machender et al., 2013 ; Massas et al., 2013 ; Yuan et al., 2014 ; Sakram et al., 2015),
- le facteur d'enrichissement (EF) (Blaser et al., 2000 ; Hernandez et al., 2003 ; Reimann et al., 2005 ; Soubrand-Colin et al., 2007 ; Sterckeman et al., 2007 ; Bourenane et al., 2010 ; Dung et al., 2013 ; Khalil et al., 2013 ; Machender et al., 2013 ; Massas et al., 2013 ; Neiva et al., 2014 ; Yuan et al., 2014 ; Sakram et al., 2015),
- le facteur d'appauvrissement vertical (VIF),
- le facteur de contamination (CF) (Machender et al., 2013 ; Yuan et al., 2014 ; Sakram et al., 2015),
- le degré de contamination (C_{deg}) (Machender et al., 2013 ; Sakram et al., 2015),
- le code d'évaluation des risques (RAC) (Dung et al., 2013) et
- le rapport de disponibilité (AR) (Ramos-Miras et al., 2011 ; Dung et al., 2013 ; Massas et al., 2013).

Tableau 1. Présentation des indices de contamination avec leur méthode de calcul et les gammes d'application.

Indices	Description
Index de géo-accumulation	$I_{\text{géo}} = \log_2 [(m\acute{e}tal)_s / 1,5(m\acute{e}tal)_b]$ $m\acute{e}tal_s$: concentration en élément dans le sol $m\acute{e}tal_b$: concentration en élément dans le matériel parental de référence $I_{\text{géo}} : < 0$ (non pollué) à ≥ 5 (très fortement pollué)
Facteur d'enrichissement	$EF = ([El]_{\text{éch}}[X]_{\text{éch}}) / ([El]_{\text{cr}}[X]_{\text{cr}})$ $El_{\text{éch}}$: concentration en élément dans le sol $X_{\text{éch}}$: concentration en élément de référence (Al, Fe, Si,...) dans le sol El_{cr} : concentration en élément dans la croûte terrestre X_{cr} : concentration en élément de référence (Al, Fe, Si,...) dans la croûte terrestre $EF : \leq 1$ (non enrichi) à > 50 (enrichissement extrêmement sévère)
Facteur d'appauvrissement vertical	$VIF = ([El]_{\text{horizon}}[Al]_{\text{horizon}}) / ([El]_{\text{surface}}[Al]_{\text{surface}})$ El_{horizon} : concentration en élément dans un des horizons du profil de sol Al_{horizon} : concentration en aluminium dans un des horizons du profil de sol El_{surface} : concentration en élément dans l'horizon de surface Al_{surface} : concentration en aluminium dans l'horizon de surface $VIF : < 1$ (horizon appauvri) à > 1 (horizon enrichi)
Facteur de contamination	CF ou $C_f^i = C_{0-1}^i / C_n^i$ C_{0-1}^i : concentration moyenne pour l'élément i sur au minimum 5 échantillons C_n^i : concentration pré-industrielle en l'élément i sur le site ou concentration en l'élément i dans la croûte terrestre
Degré de contamination	$C_{\text{deg}} = \sum C_f^i$ C_{deg} = somme des facteurs de contamination calculé par élément $C_{\text{deg}} : < 8$ (faible degré de contamination) à > 32 (très haut degré de contamination)
Code de l'évaluation du risque	$RAC = \%$ de métal extrait via une solution de CH_3COOH 0,11M RAC (1 à 10) : risque faible RAC (11 à 30) : risque modéré RAC (31 à 50) : risque très élevé
Rapport de disponibilité	$AR = \%$ de métal extrait via une solution EDTA* ou DTPA**

* Ethylène diamine tétra acétique

** Diéthylène triamine penta acétique

Les méthodes d'évaluation de la contamination visent à produire des outils universels destinés à comparer entre elles différentes zones dont les sources et l'ampleur de la contamination sont diverses. Cependant, elles ne prennent pas en compte dans leur calcul l'influence des facteurs du paysage qui participent à la redistribution des contaminants. Ces facteurs sont pourtant essentiels à la compréhension d'une contamination diffuse qui résulte de la dispersion de particules riches en contaminants sur une grande superficie. Dans ce contexte, il n'est plus concevable de i) limiter l'étude de la contamination à des points chauds et de ii) considérer que l'ensemble des sols sont exposés à un même niveau de contamination. Il est donc primordial de prendre en compte un maximum de paramètres afin de préserver la dimension spatiale de la contamination et de réaliser une évaluation des risques spécifiques à chaque sous-zone identifiée. Cette approche passe par

l'étude du rôle de certains facteurs du paysage (type de sol, occupation du sol, topographie, distance de la source de contamination, direction des vents,...) sur la variabilité de la distribution spatiale des contaminants (Meshalkina et al., 1996 ; Fernandez-Cornudet, 2006 ; Panichayapichet et al., 2007 ; Van Oort et al., 2009 ; Zhao et al., 2010 ; Ali et al., 2011). Il faut en outre intégrer l'hétérogénéité des paysages multicontaminés qui peuvent i) avoir subi des modifications d'usage de leurs sols au cours du temps et ii) renfermer des zones de remblais ou des haldes à scories. Comme constaté par Křibek et al. (2016), ces zones de dépôts peuvent contribuer à une dispersion de la contamination même après cessation des activités industrielles.

3. Relations entre les plantes et les éléments traces

Les plantes ont besoin d'absorber des éléments nutritifs pour leur développement ce qui constitue la source principale du passage des minéraux essentiels dans la chaîne alimentaire. Cependant, si certains éléments traces (Cu, Mo, Ni ou Zn) sont considérés comme des micronutriments essentiels (en faible quantité) au développement des plantes d'autres sont non-essentiels tels que As, Cd, Hg, Pb ou Sn (Hooda, 2010 ; Alloway, 2013a ; Page et al., 2015). Une fois que les éléments traces sont dans le système « sol-plante », ils sont considérés comme des contaminants terminaux parce qu'ils sont déplaçables mais pas dégradables, contrairement aux molécules organiques. Leur mouvement se fera sous forme de transferts au sein des phases du sol vers la biosphère via la solution du sol. Ceux-ci sont présents sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques et organiques pouvant être absorbés par un organisme récepteur (Figure 2) (Baize, 1997 ; Bolan et al., 2008 ; Naidu et al., 2008).

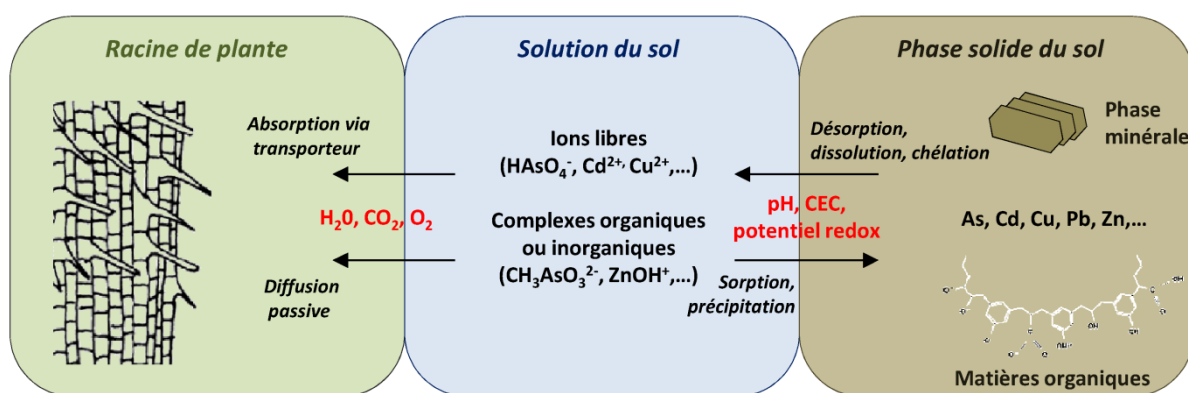


Figure 2. Schéma du transfert en éléments traces de la phase solide à la cellule racinaire en passant par la solution du sol.

L'absorption par la plante de ces éléments traces varie selon les conditions du milieu, la plante et l'élément. Premièrement, elle est définie par les caractéristiques physico-chimiques du sol telles que le pH, le potentiel redox, la matière organique, la granulométrie qui peuvent limiter la disponibilité des éléments pour la plante (Kabata-Pendias, 2010 ; Alloway, 2013a) (Figure 2). Deuxièmement, les plantes ont développé des stratégies qui améliorent l'absorption des nutriments par le développement racinaire qui explore le sol, la formation d'exsudats racinaires ou la symbiose avec des micro-organismes qui favorisent la disponibilité de l'élément pour la racine (Cuypers et al., 2013). Le transfert des contaminants repose sur le concept de phytodisponibilité par exposition des parties aériennes ou des racines aux éléments disponibles (Figure 3). Une fois la paroi racinaire traversée, les éléments sont pris en charge par le xylème, le flux de transpiration qui induit un transport de bas en haut et la redistribution se poursuit via le phloème pour atteindre les parties aériennes de la plante (Page et al., 2015). Au cours de la vie de la plante, la translocation des éléments (ex. Ni ou Zn) via le phloème à partir des feuilles les plus anciennes vers les plus jeunes peut être observée. Dans ce cas, la contribution des voies apoplastiques et symplastiques dépend de l'intensité de l'exposition des éléments, des espèces végétales et des stades phénologiques (Mench et al., 2009 ; Bogiani et al., 2014).

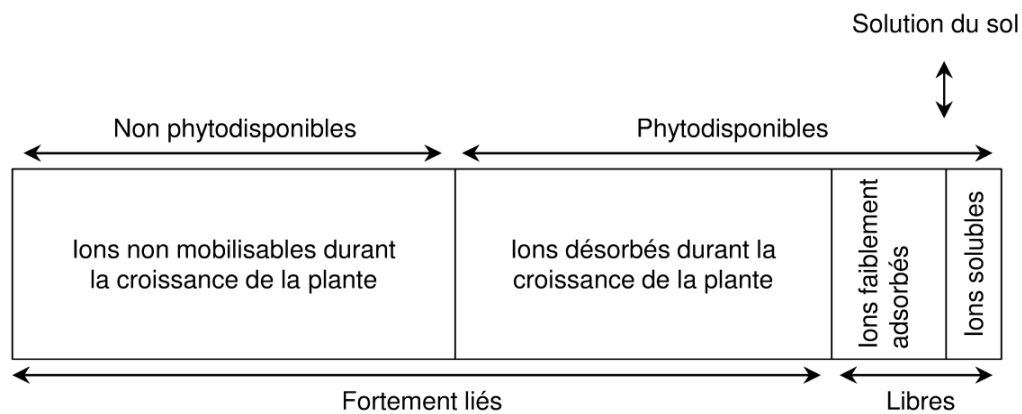


Figure 3. Représentation schématique de la répartition et de la phytodisponibilité des éléments traces dans les sols (modifié d'après Bourrelier et al., 1998).

Troisièmement, chaque plante s'adapte à son milieu et on recense trois grands comportements de prélèvement quand la plante est mise en contact avec une quantité croissante de contaminants (Figure 4) (Tremel-Schaub et al., 2005). Les plantes dites « exclueuses » prélèvent très peu d'éléments traces car elles possèdent des barrières empêchant le prélèvement. Passé une certaine concentration, les barrières physiologiques ne sont plus efficaces et cela conduit à la mort de la plante. En opposition, on retrouve les plantes dites « accumulatrices » qui concentrent des teneurs élevées en métaux dans leurs tissus jusqu'à atteindre un palier. Parmi l'ensemble des comportements intermédiaires, il y a la plante dite « indicatrice » dont la concentration en métaux dans les tissus reflète la teneur mesurée dans le sol.

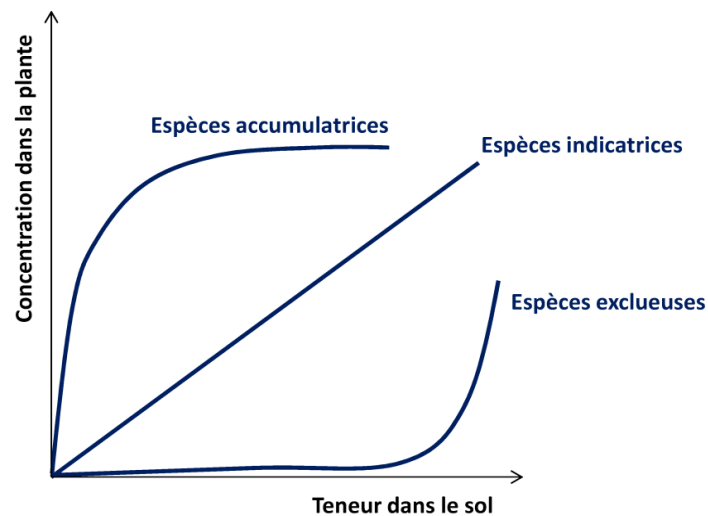


Figure 4. Réponse des plantes à une teneur croissante en éléments traces dans le sol (modifié d'après Tremel-Schaub et al. (2005).

Actuellement, l'étude du système sol-plante rencontre un intérêt croissant car les produits végétaux introduits dans l'alimentation humaine et animale (plantes fourragères) doivent répondre à des critères sanitaires définis par diverses législations en vigueur afin de limiter la contamination de la chaîne alimentaire (Tremel-Schaub et al., 2005 ; Page et al., 2015). Cependant, l'équilibre entre carence et toxicité doit être respecté car l'impact économique et environnemental rencontré suite à certaines carences en micronutriments (Cr, Cu, Zn,...) est parfois supérieur aux effets de toxicité constatés (Alloway, 2013b ; Page et al., 2015).

4. Le ver, bioindicateur du milieu

Les lombriciens ou vers de terre sont considérés comme des organismes « clés » du fonctionnement des sols et sont également nommés « ingénieurs de l'écosystème sol » selon la définition de Jones et al. (1994). Ils rassemblent plusieurs familles de la classe des Oligochètes qui sont adaptées à la vie continentale. Ces organismes présentant une grande étendue de caractères morphologiques et éthologiques, Bouché (1972) a proposé une classification qui est largement utilisée dans la littérature internationale. Il classe les lombriciens en 3 groupes écologiques (Figure 5) :

- les épigés : ils sont présents en surface et ils participent à la décomposition de la matière organique (diamètre allant de 1 à 2,5 mm)
- les endogés : ils réalisent des galeries verticales à subverticales et ils mélangent la matière organique à la fraction minérale (diamètre allant de 4 à 8 mm)
- les anéciques : ils sont très fréquents et réalisent des galeries à orientation variée (diamètre allant de 2 à 4,5 mm)

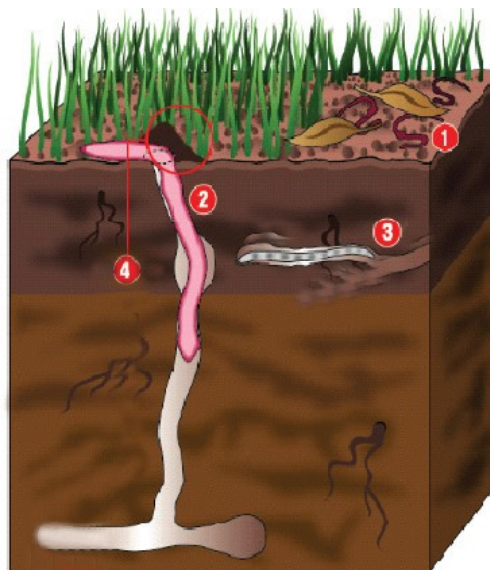


Figure 5. Distribution spatiale des 3 groupes écologiques. (1 = espèces épigées, 2 = espèces anéciques, 3 = espèces endogées et 4 = déposition de déjection à la surface du sol ou turricules) (Jeffery et al., 2010).

En contact permanent avec les particules du sol, les vers de terre sont capables d'intégrer des variations environnementales. Leur évolution leur a permis de s'adapter à différents types de stress associés à leur environnement. De fait, les divers usages anthropiques, en modifiant les propriétés naturelles du sol, conditionnent l'évolution des communautés lombriciennes dans un milieu donné. En effet, l'intensification des pratiques agricoles a conduit à une modification des communautés suite à une décroissance de l'abondance, de la biomasse et de la richesse lombricienne (Paoletti et al., 1998 ; Curry et al., 2002). Certaines pratiques comme l'utilisation des pesticides ont des impacts considérables négatifs sur les communautés lombriciennes (Edwards et al., 1972 ; Lee, 1985 ; Pelosi et al., 2014). Compte tenu de leur sensibilité, l'évolution des communautés lombriciennes est considérée comme une valeur indicatrice de l'usage des sols agricoles (Paoletti, 1999).

Les vers de terre interviennent dans la décomposition de la matière organique, la structure du sol et le cycle des éléments nutritifs (Lemtiri et al., 2014). Le rôle positif des vers de terre sur le sol et leur intervention dans les processus chimiques, physiques et biologiques qui s'y déroulent ne sont d'ailleurs plus à prouver (Edwards et al., 1996 ; Lavelle et al., 2001). Ils ont également un rôle important dans la chaîne alimentaire car ils sont une source d'alimentation pour les niveaux trophiques supérieurs.

Tout comme les plantes, les organismes vivants dans le sol tels que les vers de terre sont en danger face à l'accumulation de substances telles que les éléments traces métalliques dans leur environnement. De nombreuses études ont évalué l'écotoxicité des métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), pesticides et sols multi-contaminés sur les vers de terre (Spurgeon et al., 1996 ; Reinecke et al., 2001 ; Nahmani et al., 2007b ; Bonnard et al., 2009). En contexte *in situ*, l'impact de la contamination métallique sur les communautés lombriciennes se marque par une modification du cortège des espèces rencontrées communément dans le milieu et la mise en évidence d'espèces plus résistantes aux métaux (Nahmani et al., 2009). A ceci s'ajoute l'importance de la catégorie écologique dans l'adaptation du ver à la contamination. Certains vers de terre sont particulièrement sensibles aux contaminations comme *Aporrectodea caliginosa* (Savigny) (ver endogé). Ils peuvent servir de bio-indicateur par leur simple présence (Nahmani et al., 2003b) tandis que d'autres tels que *Lumbricus castaneus* (Savigny), *Dendrobaena rubida* (Savigny) ou *Lumbricus rubellus* (Hoffmeister) par leur capacité à maintenir leur population mais en plus faible effectif ne peuvent être considérés comme des indicateurs systématiques (Nahmani et al., 2003a).

En conditions contrôlées, certains vers servent de bioindicateurs lors de tests d'écotoxicologie (OCDE, 1984 ; OCDE, 2004) de par soit leur sensibilité aux effets mortifères des contaminants, soit leur capacité à accumuler et à concentrer ces contaminants (organiques et inorganiques) dans leurs tissus (Peijnenburg et al., 2009). Leur réponse aux stress engendrés par une contamination permet d'évaluer l'état de santé de l'écosystème dans lequel ils vivent. Les paramètres étudiés sont notamment la mortalité (Spurgeon et al., 1994 ; Žaltauskaite et al., 2014), le poids des adultes (Spurgeon et al., 1994), le nombre de juvéniles (Neaman et al., 2012 ; Žaltauskaite et al., 2014) et le nombre de cocons (Neaman et al., 2012 ; Žaltauskaite et al., 2014). Les études d'accumulation de métaux utilisent fréquemment l'espèce *Eisenia fetida* (Savigny) comme référencé par l'OCDE car *E. fetida* est une espèce vivant à la surface des milieux riches en matières organiques, sa stratégie biodémographique est de type « r » avec une capacité de reproduction élevée, une croissance rapide compensant une faible longévité, une mobilité importante et une homochromie avec l'environnement (Bouché, 1972). Cependant, *E. fetida* n'est pas une espèce représentative des écosystèmes terrestres. Les espèces testées afin de faire un parallèle entre les conditions expérimentales et la réalité terrain sont généralement *L. rubellus*, *L. castaneus*, *Lumbricus terrestris* L. ou *Lumbricus friendi* (Cognetti) (Nahmani et al., 2007a).

Certains vers tels que *E. fetida* ou *Octolasion tyrtaeum* (Savigny 1826) peuvent également influencer la fraction disponible en certains contaminants métalliques et participer à la détoxification ou à la remédiation des sols (Udovic et al., 2007).

Vu le rôle primordial des lombriciens dans l'équilibre écologique des sols, il est essentiel de continuer à comprendre leur fonctionnement, leur comportement ainsi que leur interaction avec les plantes d'autant que leur réponse à la contamination varie énormément selon l'espèce et le type de contaminations (mono ou multi-métalliques).

5. Immobilisation des éléments traces par ajout d'amendements

L'immobilisation également appelée stabilisation est une méthode de remédiation qui réduit la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces par l'ajout d'amendements dans le sol (Kumpiene, 2010). L'objectif poursuivi par cette méthode de gestion est l'immobilisation de la fraction labile des éléments traces dans le sol (Kumpiene, 2010). Cette fraction peut être facilement libérée dans la solution du sol ou lessivée vers les eaux souterraines, ce qui lui permet d'entrer dans le cycle biologique. Afin de stabiliser les éléments, il faut procéder à un changement de leur statut

chimique en modifiant les conditions du sol pour stimuler leur adsorption, leur complexation ou leur précipitation dans le sol (Bolan et al., 2014). Cette méthode est une alternative pertinente aux techniques classiques relativement simples et rapides (excavation ou enfouissement) qui ne s'appliquent pas aux sites contaminés de grande taille pour lesquels les coûts d'assainissement associés sont totalement prohibitifs (Kumpiene, 2010).

Les amendements utilisés lors de la mise en place de cette technique sont sélectionnés pour leur capacité à modifier les conditions chimiques du sol et à limiter la quantité d'éléments mobiles. Parmi ceux-ci, on retrouve :

- les composés phosphatés (Chen et al., 2000 ; Geebelen et al., 2006 ; Misra et al., 2007),
- les composés chaulants (Derome et al., 1999 ; Moon et al., 2004 ; Simon, 2005 ; Geebelen et al., 2006 ; Gray et al., 2006 ; Garau et al., 2007 ; Alvarenga et al., 2008 ; Martin et al., 2012 ; Moreno-Jiménez et al., 2012 ; Lim et al., 2013),
- les oxydes de Al, Fe, Mn ou Zn (Chen et al., 2000 ; Lee et al., 2004 ; Kumpiene, 2010),
- le biochar (Trakal et al., 2011 ; Bian et al., 2014 ; Liang et al., 2014 ; Kim et al., 2015 ; Puga et al., 2015a ; Puga et al., 2015b ; Ahmad et al., 2016 ; Yin et al., 2016),
- les amendements organiques (Scialdone et al., 1980 ; Walker et al., 2003 ; Ruttens et al., 2006 ; O'Dell et al., 2007 ; McBride et al., 2013 ; Hattab et al., 2014 ; Mubemba et al., 2014)
- les aluminosilicates naturels ou artificiels (zéolites) (Chen et al., 2000 ; Geebelen et al., 2002 ; Oste et al., 2002 ; Querol et al., 2006 ; Garau et al., 2007 ; Castaldi et al., 2009 ; Hwang et al., 2013)
- les cendres volantes (Geebelen et al., 2002 ; Brown et al., 2005 ; Geebelen et al., 2006 ; Ruttens et al., 2006 ; Kumpiene et al., 2007)

En outre, l'ajout d'amendements peut-être associé à une culture en vue de limiter le transfert en éléments traces du sol vers les plantes (Misra et al., 2007 ; Liu et al., 2009 ; Lim et al., 2013 ; Puga et al., 2015a ; Moreno-Jiménez et al., 2016).

6. Législation relative à la gestion des sols en Région wallonne

En Belgique, le sol est une compétence attribuée aux Régions (wallonne, flamande et de Bruxelles-Capitale). Le sol est repris sous la bannière « protection de l'environnement » au sein de la compétence « environnement » au même titre que le sous-sol, l'eau, l'air et la lutte contre le bruit. En Région wallonne, un décret datant du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols et publié au Moniteur Belge le 18 février 2009 avec ses annexes le 6 mars 2009 vise à prévenir l'appauvrissement du sol, l'apparition de la pollution du sol, à identifier les sources potentielles de pollution, à organiser les investigations permettant d'établir l'existence d'une pollution et à déterminer les modalités de l'assainissement des sols pollués comme défini dans son article 1^{er} (Ministère de la Région wallonne, 2008).

Le Décret « Sols » (5.12.2008) est entré en vigueur le 6 juin 2009, à l'exception de l'article 21 qui une fois en application rendra la réalisation d'une étude d'orientation systématiquement obligatoire pour les terrains où sont ou ont été exercées des activités à risque telles que l'extraction de minerais métalliques, la métallurgie ou le travail des métaux. La liste des installations et activités visées à l'article 21 est compilée dans l'annexe 3 du Décret « Sols » publiée le 6.03.2009. L'étude d'orientation permet de vérifier la présence d'une pollution du sol en comparant les teneurs en polluants mesurées dans le sol aux valeurs seuils de ces mêmes polluants déterminées par le Gouvernement Wallon et reprises dans l'annexe 1 du Décret « Sols » publiée le 6.03.2009. Cette annexe reprend pour un ensemble de contaminants dont les métaux/métalloïdes (Figure 6) une valeur de référence¹, une valeur seuil² et une valeur d'intervention³ pour différents types d'usage du sol (naturel, agricole, résidentiel, récréatif/commercial et industriel) dont la correspondance avec l'usage du terrain est reprise dans l'annexe 2 du Décret « Sols » publiée le 6.03.2009.

¹ Valeur indicative des concentrations de fond en polluants attendues dans le sol en l'absence de variations géologiques naturelles et en l'absence d'influence d'une activité agricole, industrielle ou urbaine généralisée; cette valeur correspond en principe à l'objectif à atteindre par l'assainissement (Décret « Sols » Art. 2, 20°)

² Concentration en polluants dans le sol correspondant à un niveau au-delà duquel une étude de caractérisation doit être entreprise, ainsi qu'en cas de menace grave ou de pollution nouvelle, un assainissement et, le cas échéant, des mesures de sécurité ou des mesures de suivi (Décret « Sols » Art. 2, 21°).

³ Concentration en polluants dans le sol correspondant à un niveau au-delà duquel une intervention est systématiquement entreprise, laquelle peut prendre la forme, le cas échéant simultanément i) d'un assainissement; ii) de mesures de sécurité; iii) de mesures de suivi (Décret « Sols » Art. 2, 22°).

Les valeurs sols présentées à la figure 6 peuvent être comparées à toutes teneurs obtenues suite à une extraction des éléments métalliques en trace solubles dans l'eau régale (ISO 11466) comme spécifié dans le Compendium Wallon des méthodes d'Echantillonnage et d'Analyses (CWEA) de 2014. Dans le cadre du Décret « Sols » (5.12.2008), le CWEA est l'outil de référence unique qui rassemble les méthodes de prélèvement et de pré-traitement des échantillons ainsi que les procédures analytiques permettant de déterminer les teneurs en contaminants dans les sols et les eaux souterraines.

Type d'usage		Sol (mg/kg _{matière sèche})					Eaux souterraines (µg/L)
		I naturel	II agricole	III résidentiel	IV récréatif ou commercial	V industriel	
Métaux/métalloïdes							
arsenic	VR	12	12	12	12	12	1
	VS	30	30	40	40	50	10
	VI	220	265	300	300	300	40
cadmium	VR	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25
	VS	1	1	3	10	15	5
	VI	10	10	30	40	50	20
chrome total ⁽¹⁾	VR	34	34	34	34	34	2,5
	VS	60	85	125	125	165	50
	VI	95	175	520	520	700	100
chrome VI ⁽²⁾	VR ⁽³⁾	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	VS	4	4	4	13	13	9
	VI	40	40	40	130	130	90
cuivre	VR	14	14	14	14	14	15
	VS	40	50	110	110	120	100
	VI	80	145	290	290	500	200
mercure	VR	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1
	VS	1	1	1	5	5	1
	VI	6	6	6	50	50	4
nickel	VR	24	24	24	24	24	10
	VS	60	65	150	150	210	20
	VI	100	200	300	300	500	80
plomb	VR	25	25	25	25	25	2,5
	VS	120	200	200	280	385	10
	VI	170	400	700	700	1360	40
zinc	VR	67	67	67	67	67	90
	VS	120	155	230	230	320	200
	VI	215	300	710	710	1300	400

Figure 6. Extrait de l'annexe 1 du Décret « Sols » publiée 6.03.2009 pour les métaux/métalloïdes (VR : valeur de référence, VS : valeur seuil et VI : valeur d'intervention).

Les thématiques et les outils présentés dans l'introduction générale seront abordés tout au long de la thèse via une approche multiscalaire axée sur l'étude de la distribution spatiale et du transfert vertical en contaminants, des transferts sol-plante-organismes en éléments traces et de la remédiation de contaminations par stabilisation.

7. Objectifs et stratégie de recherche

Ce travail repose sur l'étude de sols impactés par une contamination métallique et les risques que ceux-ci représentent pour l'environnement et la chaîne alimentaire. En Région wallonne, de nombreuses terres à usage naturel, agricole ou résidentiel ont été impactées par des retombées atmosphériques enrichies en métaux de par leur proximité avec des sites industriels qui sont pour la plupart maintenant désaffectés. Les recherches menées dans la thèse s'agencent autour de trois axes de recherche (Figure 7) et sept chapitres (Figure 8) dont le but est de : i) comprendre l'ampleur de la contamination à l'échelle du paysage et du profil de sol et les facteurs influençant celle-ci, ii) évaluer le transfert en contaminants du sol vers les plantes et les organismes vivants (vers de terre) et iii) étudier l'ajout d'amendements comme solution de gestion du transfert sol-plantes en éléments traces.

Le premier objectif vise à évaluer le devenir des contaminants dispersés dans le paysage à partir d'une pollution ponctuelle. Pour y parvenir, trois paysages susceptibles d'être impactés par des retombées atmosphériques en Cd, Pb et Zn ont été sélectionnés. Le choix s'est porté sur les zones entourant les sites calaminaires de Sclaigneaux, Prayon et Plombières. Sur base de recherches historiques et d'une compréhension théorique du paysage (relation sol – occupation), trois dispositifs d'échantillonnage ont été proposés. L'ensemble de ces démarches est compilé dans le **Chapitre 1**. Dans un deuxième temps, l'échantillonnage proposé pour la zone d'étude de Sclaigneaux a été réalisé et 247 échantillons de surface ont été prélevés. Les résultats obtenus sont discutés dans le **Chapitre 2** qui apporte un certain nombre d'explications sur l'hétérogénéité de la distribution des contaminants dans l'horizon de surface. Pour compléter la démarche spatiale, le **Chapitre 3** présente la distribution verticale en Cd, Pb et Zn dans différents profils de sol échantillonnés au sein de la zone de Sclaigneaux. L'étude de la contamination verticale a été menée à l'aide de différents indicateurs et elle permet également d'estimer le fond pédogéochimique de la zone d'étude.

Le second objectif tend à évaluer le transfert sol-plante en Cd et Zn *in situ* et le transfert sol-plante-vers de terre en Cd, Cu, Pb et Zn. Les deux approches sont réalisées sur des sols contaminés de la zone d'étude de Sclaigneaux. L'évaluation du transfert sol-plante est présentée dans le **Chapitre**

4 et compile une étude du transfert en Cd et Zn vers l'orge de printemps (*Hordeum vulgare* L.) et plus spécifiquement le grain. Cette étude permet d'estimer la qualité sanitaire de la production agricole la plus répandue sur la zone contaminée de Sclaigneaux. La deuxième approche ajoute une variable, le ver (*Eisenia fetida*) (**Chapitre 5**). Le test réalisé en microcosmes étudie l'influence des combinaisons maïs (*Zea mays* L.), féverole (*Vicia faba* L.) et *E. fetida* sur la mobilité et la biodisponibilité du Cd, Cu, Pb et Zn.

Le troisième objectif contribue à l'étude d'une technique douce de gestion de sols contaminés, la stabilisation physico-chimique par ajout d'amendements. Pour ce faire, une revue bibliographique des amendements appliqués en stabilisation a été menée et est présentée dans le **Chapitre 6**. Cette revue liste les amendements, les doses d'application et les réponses obtenues selon l'origine de la contamination, les éléments traités et la présence/absence de plantes dans le test. A celle-ci s'ajoutent deux applications de stabilisation en conditions contrôlées. Les expérimentations décrites dans le **Chapitre 7** sont réalisées sur des sols de jardins potagers. Elles évaluent l'impact d'un ajout d'amendements sur le transfert sol-plante en divers éléments traces. Les plantes cultivées sont l'épinard (*Spinacia oleracea* L.) et la laitue (*Lactuca sativa* L.) et les amendements sont choisis parmi ceux couramment appliqués par les jardiniers amateurs.

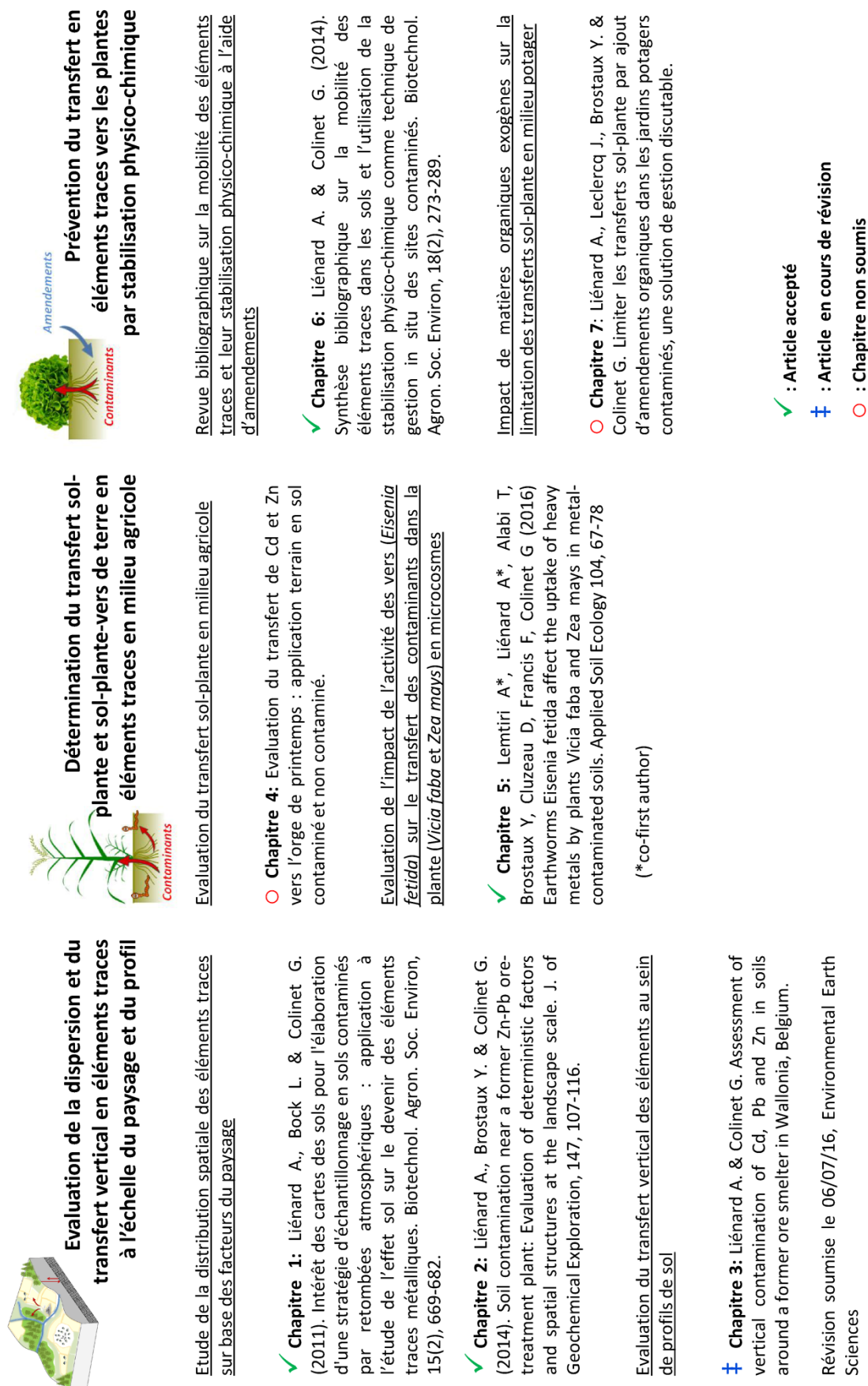


Figure 7. Schéma de l'articulation de la thèse autour des trois axes de recherche.

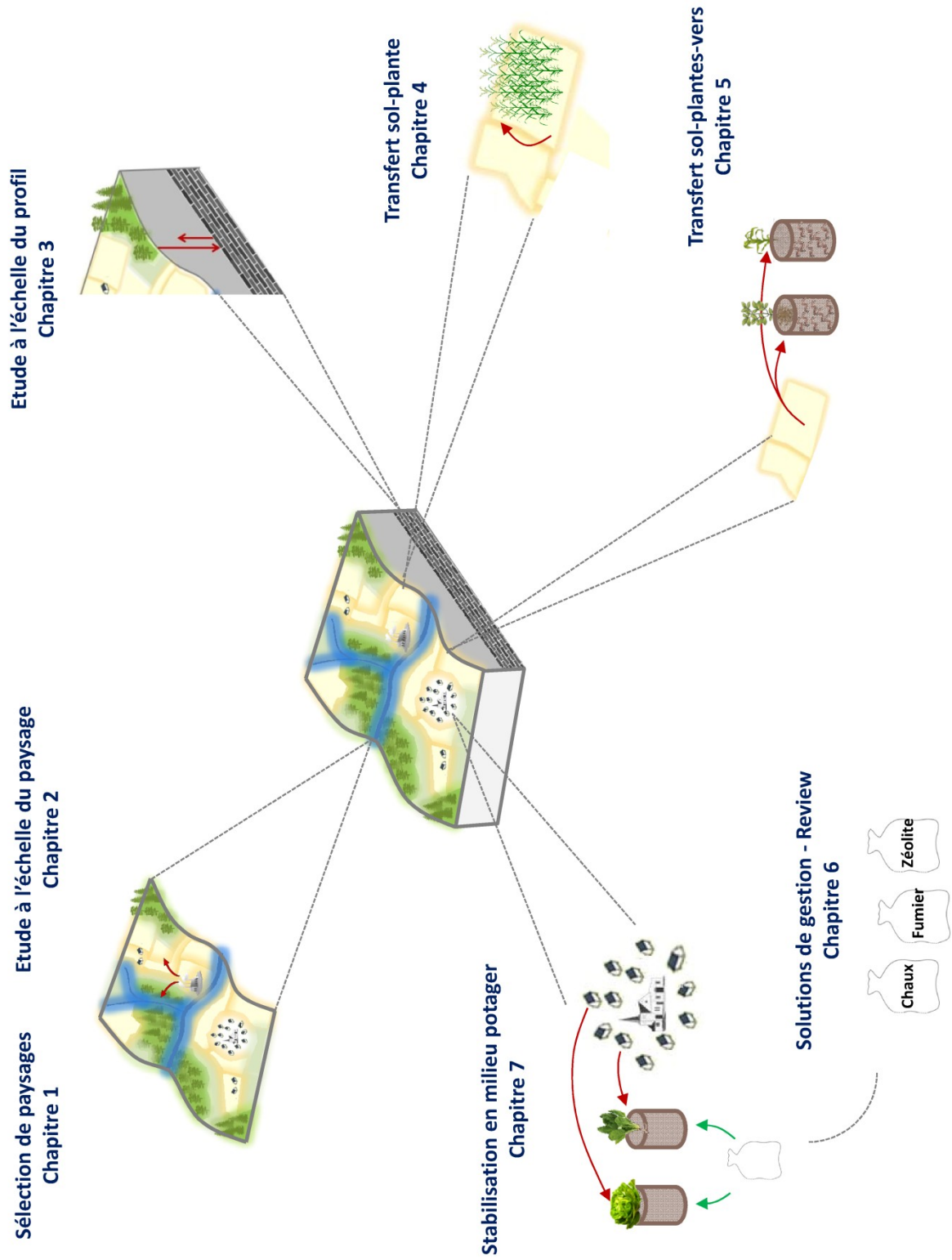


Figure 8. Schéma conceptuel des différents chapitres réalisés au sein de la thèse.

8. Bibliographie

Ahmad M. et al., 2016. Biochar-induced changes in soil properties affected immobilization/mobilization of metals/metalloids in contaminated soils. *J. Soils Sediments*, 1-14.

Ali S. M. & Malik R. N., 2011. Spatial distribution of metals in top soils of Islamabad City, Pakistan. *Environ. Monit. Assess.*, **172**, 1-16.

Alloway B. J., 2013a. Heavy Metals in Soils. In: *Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Vol. 22. 3 ed. (Environmental Pollution). Netherlands: Springer. 978-94-007-4470-7, 614.

Alloway B. J., 2013b. Heavy metals and metalloids as micronutrients for plants and animals. In: Alloway B.J., ed. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Environmental Pollution. Netherlands: Springer, 195-209.

Alvarenga P. et al., 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Sci. Total Environ.*, **406**, 43-56.

Azimi S., Ludwig A., Thévenot D. R. & Colin J. L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.*, **308**, 247-256.

Baize D., 1994. Teneurs totales en métaux lourds dans les sols français. Premiers résultats du programme ASPITET. *Le Courrier de l'Environnement de l'INRA*, **22**, 37-46.

Baize D., 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA ed. Paris, 408 p.

Baize D. & Tercé M., 2002. *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approche fonctionnelles et pratiques*. Paris.

Baize D., 2009. Cadmium in soils and cereal grains after sewage-sludge application on French soils. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, **29**, 175-184.

Bian R. et al., 2014. A three-year experiment confirms continuous immobilization of cadmium and lead in contaminated paddy field with biochar amendment. *J. Hazard. Mater.*, **272**, 121-128.

Blaser P., Zimmermann S., Luster J. & Shotyk W., 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Sci. Total Environ.*, **249**, 257-280.

Bogiani J. C., Sampaio T. F., Abreu-Junior C. H. & Rosolem C. A., 2014. Boron uptake and translocation in some cotton cultivars. *Plant Soil*, **375**, 241-253.

Bolan N. et al., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.*, **266**, 141-166.

Bolan N. S. et al., 2008. Chapter 27 Manipulating bioavailability to manage remediation of metal-contaminated soils. In: A.E. Hartemink A.B.M. & Ravendra N., eds.

Developments in Soil Science Vol. 32: Elsevier, 657-678.

Bonnard M., Eom I. C., Morel J. L. & Vasseur P., 2009. Genotoxic and reproductive effects of an industrially contaminated soil on the earthworm *Eisenia fetida*. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **50**, 60-67.

Bouché M. B., 1972. *Lombriciens de France: écologie et systématique*. Institut National de la Recherche Agronomique, 671 p.

Bourennane H. et al., 2010. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma*, **157**, 165-174.

Brown S. et al., 2005. An inter-laboratory study to test the ability of amendments to reduce the availability of Cd, Pb, and Zn in situ. *Environ. Pollut.*, **138**, 34-45.

Caeiro S. et al., 2005. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, **5**, 151-169.

Castaldi P. et al., 2009. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil. *Geoderma*, **151**, 241-248.

Chen Z. S., Lee G. J. & Liu J. C., 2000. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, **41**, 235-242.

Curry J. P., Byrne D. & Schmidt O., 2002. Intensive cultivation can drastically reduce earthworm populations in arable land. *Eur. J. Soil Biol.*, **38**, 127-130.

Cuyppers A. et al., 2013. Soil-Plant relationships of heavy metals and metalloids. In: Alloway B.J., ed. *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*. Environmental Pollution. Netherlands: Springer, 161-193.

Derome J. & Saarsalmi A., 1999. The effect of liming and correction fertilisation on heavy metal and macronutrient concentrations in soil solution in heavy-metal polluted Scots pine stands. *Environ. Pollut.*, **104**, 249-259. *Environ Pollut.*

Dung T. T. T., Cappuyns V., Swennen R. & Phung N. K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Bio*, **12**, 335-353.

Edwards C. A. & Lofty J. R., 1972. *Biology of earthworms*. London: Chapman and Hall, 283 p.

Edwards C. A. & Bohlen P. J., 1996. *Biology and ecology of earthworms*. Vol. 3) Springer Science & Business Media.

Fernandez-Cornudet C., 2006. *Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux*. Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, (France), 232 p.

François M., Grant C., Lambert R. & Sauvé S., 2009. Prediction of cadmium and zinc concentration in wheat grain from soils affected by the application of phosphate fertilizers varying in Cd concentration. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **83**, 125-133.

Garau G. et al., 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma*, **142**, 47-57.

Geebelen W. et al., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: Evidence from phytotoxicity studies. *Water Air Soil Pollut.*, **140**, 261-277.

Geebelen W. et al., 2006. Evaluation of cyclonic ash, commercial Na-silicates, lime and phosphoric acid for metal immobilisation purposes in contaminated soils in Flanders (Belgium). *Environ. Pollut.*, **144**, 32-39.

Gray C. W. et al., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environ. Pollut.*, **142**, 530-539.

Gupta D. K. et al., 2014. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. *Chemosphere*, **108**, 134-144.

Hattab N. et al., 2014. Effect of organic amendments on the mobility of trace elements in phytoremediated techno-soils: Role of the humic substances. *Environ Sci Pollut R*, **21**, 10470-10480.

Hernandez L., Probst A., Probst J. L. & Ulrich E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Sci. Total Environ.*, **312**, 195-219.

Hooda P., 2010. *Trace Elements in Soils*. Wiley, 616 p.

Hwang T. & Neculita C. M., 2013. In situ immobilization of heavy metals in severely weathered tailings amended with food waste-

based compost and zeolite. *Water Air Soil Pollut.*, **224**.

Jeffery S. et al., 2010. *European Atlas of Soil Biodiversity*. (Publications Office of the European Union, European Commission. Luxembourg.

Jones C. G., Lawton J. H. & Shachak M., 1994. Organisms as ecosystem engineers. In: *Ecosystem management*: Springer, 130-147.

Kabata-Pendias A., 2010. *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. Boca Raton, FL, USA.

Khalil A. et al., 2013. Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *J. Geochem. Explor.*, **125**, 117-129.

Kim H. S. et al., 2015. Examination of Three Different Organic Waste Biochars as Soil Amendment for Metal-Contaminated Agricultural Soils. *Water Air Soil Pollut.*, **226**, 1-11.

Křibek B. et al., 2016. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Appl. Geochem.*, **64**, 75-91.

Kumpiene J., Lagerkvist A. & Maurice C., 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environ. Pollut.*, **145**, 365-373.

Kumpiene J., 2010. Trace element immobilization in soil using amendments. In:

Hooda P.S., ed. *Trace elements in soils*: Wiley, 353-379.

Lavelle P. & Spain A., 2001. *Soil ecology*. Amsterdam: Springer Science & Business Media, 654 p.

Lee K. E., 1985. *Earthworms: their ecology and relationships with soils and land use*. Academic Press Inc.

Lee K. W. & Keeney D. R., 1975. Cadmium and zinc additions to wisconsin soils by commercial fertilizers and wastewater sludge application. *Water Air Soil Pollut.*, **5**, 109-112.

Lee T. M., Lai H. Y. & Chen Z. S., 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*, **57**, 1459-1471.

Lemtiri A. et al., 2014. Impacts of earthworms on soil components and dynamics. A review. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, **18**, 121-133.

Liang Y., Cao X., Zhao L. & Arellano E., 2014. Biochar- and phosphate-induced immobilization of heavy metals in contaminated soil and water: Implication on simultaneous remediation of contaminated soil and groundwater. *Environ Sci Pollut R*, **21**, 4665-4674.

Liénard A., Brostaux Y. & Colinet G., 2014. Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. Geochem. Explor.*, **147**, 107-116.

Lim J. E. et al., 2013. Effects of lime-based waste materials on immobilization and phytoavailability of cadmium and lead in

contaminated soil. *Clean - Soil, Air, Water*, **41**, 1235-1241.

Liu L. et al., 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mater.*, **163**, 563-567.

Machender G. et al., 2013. Assessment of trace element contamination in soils around Chinnaeru River Basin, Nalgonda District, India. *Environmental Earth Sciences*, **70**, 1021-1037.

Martin W. A. et al., 2012. Hydrated lime for metals immobilization and explosives transformation: Treatability study. *J. Hazard. Mater.*, **215-216**, 280-286.

Massas I., Kalivas D., Ehaliotis C. & Gasparatos D., 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 6751-6766.

McBride M. B., Simon T., Tam G. & Wharton S., 2013. Lead and arsenic uptake by leafy vegetables grown on contaminated soils: Effects of mineral and organic amendments. *Water Air Soil Pollut.*, **224**.

Mench M. et al., 2009. Assessment of successful experiments and limitations of phytotechnologies: Contaminant uptake, detoxification and sequestration, and consequences for food safety. *Environ Sci Pollut R*, **16**, 876-900.

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

- Ministère de la Région wallonne, 2008. Décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols. *In: Moniteur belge* du 18 février 2009 et 6 mars 2009, 14852-14868.
- Misra V. & Chaturvedi P. K., 2007. Plant uptake/bioavailability of heavy metals from the contaminated soil after treatment with humus soil and hydroxyapatite. *Environ. Monit. Assess.*, **133**, 169-176.
- Montagne D. et al., 2007. Effect of agricultural practices on trace-element distribution in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **38**, 473-491.
- Moon D. H., Dermatas D. & Menounou N., 2004. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Sci. Total Environ.*, **330**, 171-185.
- Moreno-Jiménez E. et al., 2012. Phytostabilisation with Mediterranean shrubs and liming improved soil quality in a pot experiment with a pyrite mine soil. *J. Hazard. Mater.*, **201-202**, 52-59.
- Moreno-Jiménez E. et al., 2016. Availability and transfer to grain of As, Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in a barley agri-system: Impact of biochar, organic and mineral fertilizers. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **219**, 171-178.
- Mubemba M. M., Sikuzani Y. U., Kimuni L. N. & Colinet G., 2014. Effects of carbonate and organic amendments on two vegetable crops in contaminated soil in Lubumbashi (DR Congo). *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, **18**, 367-375.
- Murphy L. U., Cochrane T. A. & O'Sullivan A., 2015. The Influence of Different Pavement Surfaces on Atmospheric Copper, Lead, Zinc, and Suspended Solids Attenuation and Wash-Off. *Water Air Soil Pollut.*, **226**.
- Nahmani J., Lavelle P., Lapied E. & Van Oort F., 2003a. Effects of heavy metal soil pollution on earthworm communities in the north of France. *Pedobiologia*, **47**, 663-669.
- Nahmani J. & Rossi J. P., 2003b. Soil macroinvertebrates as indicators of pollution by heavy metals. *Comptes Rendus - Biologies*, **326**, 295-303.
- Nahmani J., Hodson M. E. & Black S., 2007a. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. *Environ. Pollut.*, **145**, 402-424.
- Nahmani J., Hodson M. E. & Black S., 2007b. Effects of metals on life cycle parameters of the earthworm *Eisenia fetida* exposed to field-contaminated, metal-polluted soils. *Environ. Pollut.*, **149**, 44-58.
- Nahmani J. et al., 2009. Impact des ETM sur les communautés de macro-invertébrés et de micro-organismes de sols du Nord-Pas-de-Calais. *In: Cambier P., Schwartz C. & Van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels*. Quae ed. Versailles, 193-205.
- Naidu R. et al., 2008. Bioavailability: Definition, assessment and implications for risk assessment. *In: A.E. Hartemink A.B.M. & Ravendra N., eds. Developments in Soil Science Vol. 32: Elsevier*, 39-51.
- Neaman A., Huerta S. & Sauvé S., 2012. Effects of lime and compost on earthworm (*Eisenia*

fetida) reproduction in copper and arsenic contaminated soils from the Puchuncaví Valley, Chile. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **80**, 386-392.

Neiva A. M. R. et al., 2014. Contaminated water, stream sediments and soils close to the abandoned Pinhal do Souto uranium mine, central Portugal. *J. Geochem. Explor.*, **136**, 102-117.

O'Dell R., Silk W., Green P. & Claassen V., 2007. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.). *Environ. Pollut.*, **148**, 115-124.

OCDE, 1984. Earthworm acute toxicity tests. In: Guideline for the Testing of Chemicals. In: Vol. 207 Paris: OECD.

OCDE, 2004. Earthworm reproduction tests (*Eisenia fetida*/*Eisenia andrei*). In: Vol. 222 Paris: OECD.

Oste L. A., Lexmond T. M. & Van Riemsdijk W. H., 2002. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. *J. Environ. Qual.*, **31**, 813-821.

Page V. & Feller U., 2015. Heavy Metals in Crop Plants: Transport and Redistribution Processes on the Whole Plant Level. *Agronomy*, **5**, 447.

Panichayapichet P., Nitorisavut S. & Simachaya W., 2007. Spatial distribution and transport of heavy metals in soil, ponded-surface water and grass in a pb-contaminated watershed as related to land-use practices. *Environ. Monit. Assess.*, **135**, 181-193.

Paoletti M. G. et al., 1998. Earthworms as useful bioindicators of agroecosystem

sustainability in orchards and vineyards with different inputs. *Applied Soil Ecology*, **10**, 137-150.

Paoletti M. G., 1999. The role of earthworms for assessment of sustainability and as bioindicators. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, **74**, 137-155.

Peijnenburg W. J. & Vijver M. G., 2009. Earthworms and their use in eco (toxico) logical modeling. In: *Ecotoxicology Modeling*: Springer, 177-204.

Pelosi C. et al., 2014. Pesticides and earthworms. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, **34**, 199-228.

Puga A. P., Abreu C. A., Melo L. C. A. & Beesley L., 2015a. Biochar application to a contaminated soil reduces the availability and plant uptake of zinc, lead and cadmium. *J. Environ. Manage.*, **159**, 86-93.

Puga A. P. et al., 2015b. Cadmium, lead, and zinc mobility and plant uptake in a mine soil amended with sugarcane straw biochar. *Environ Sci Pollut R*, **22**, 17606-17614.

Querol X. et al., 2006. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolitic material synthesized from coal fly ash. *Chemosphere*, **62**, 171-180.

Ramos-Miras J. J. et al., 2011. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). *J. Geochem. Explor.*, **110**, 186-192.

Reimann C. & De Caritat P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional

geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.*, **337**, 91-107.

Reinecke A. J., Reinecke S. A. & Maboeta M. S., 2001. Cocoon production and viability as endpoints in toxicity testing of heavy metals with three earthworm species. *Pedobiologia*, **45**, 61-68.

Ruttens A. et al., 2006. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. II: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on metal leaching. *Environ. Pollut.*, **144**, 533-539.

Sakram G. et al., 2015. Assessment of trace elements in soils around Zaheerabad Town, Medak District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Earth Sciences*, **73**, 4511-4524.

Schaider L. A. et al., 2007. Characterization of zinc, lead, and cadmium in mine waste: Implications for transport, exposure, and bioavailability. *Environ Sci Technol*, **41**, 4164-4171.

Scialdone R., Scognamiglio D. & Ramunni A. U., 1980. The short and medium term effects of organic amendments on lead availability. *Water Air Soil Pollut.*, **13**, 267-274.

Simon L., 2005. Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festuca rubra* L.) growth. *Environ. Geochem. Health*, **27**, 289-300.

Soubrand-Colin M. et al., 2007. Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma*, **137**, 340-351.

Spurgeon D. J., Hopkin S. P. & Jones D. T., 1994. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on

growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.*, **84**, 123-130.

Spurgeon D. J. & Hopkin S. P., 1996. Effects of metal-contaminated soils on the growth, sexual development, and early cocoon production of the earthworm *Eisenia fetida*, with particular reference to zinc. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **35**, 86-95.

Sterckeman T., Douay F., Proix N. & Fourrier H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.*, **107**, 377-389. *Environ. Pollut.*

Sterckeman T. et al., 2007. Référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas-de-Calais : Méthode et principaux résultats. *Etude et Gestion des Sols*, **14**, 153-168.

Trakal L. et al., 2011. Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant, Soil and Environment*, **57**, 372-380.

Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contaminations des sols - Transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences et ADEME ed. LesUlis et Angers, 413 p.

Udovic M., Plavc Z. & Lestan D., 2007. The effect of earthworms on the fractionation, mobility and bioavailability of Pb, Zn and Cd before and after soil leaching with EDTA. *Chemosphere*, **70**, 126-134.

Van Oort F. et al., 2009. Pollutions métalliques : distributions hétérogènes du Zn, Pb, Cd, et Cu et relations avec l'usage des sols. In: Cambier P., Schwartz C. & Van Oort F., eds. *Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels*. Quae ed. Versailles, 15-44.

Walker D. J., Clemente R., Roig A. & Bernal M. P., 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.*, **122**, 303-312.

Yin D. et al., 2016. Varying effect of biochar on Cd, Pb and As mobility in a multi-metal contaminated paddy soil. *Chemosphere*, **152**, 196-206.

Yuan G.-L., Sun T.-H., Han P. & Li J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals

in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochem. Explor.*, **130**, 15-21.

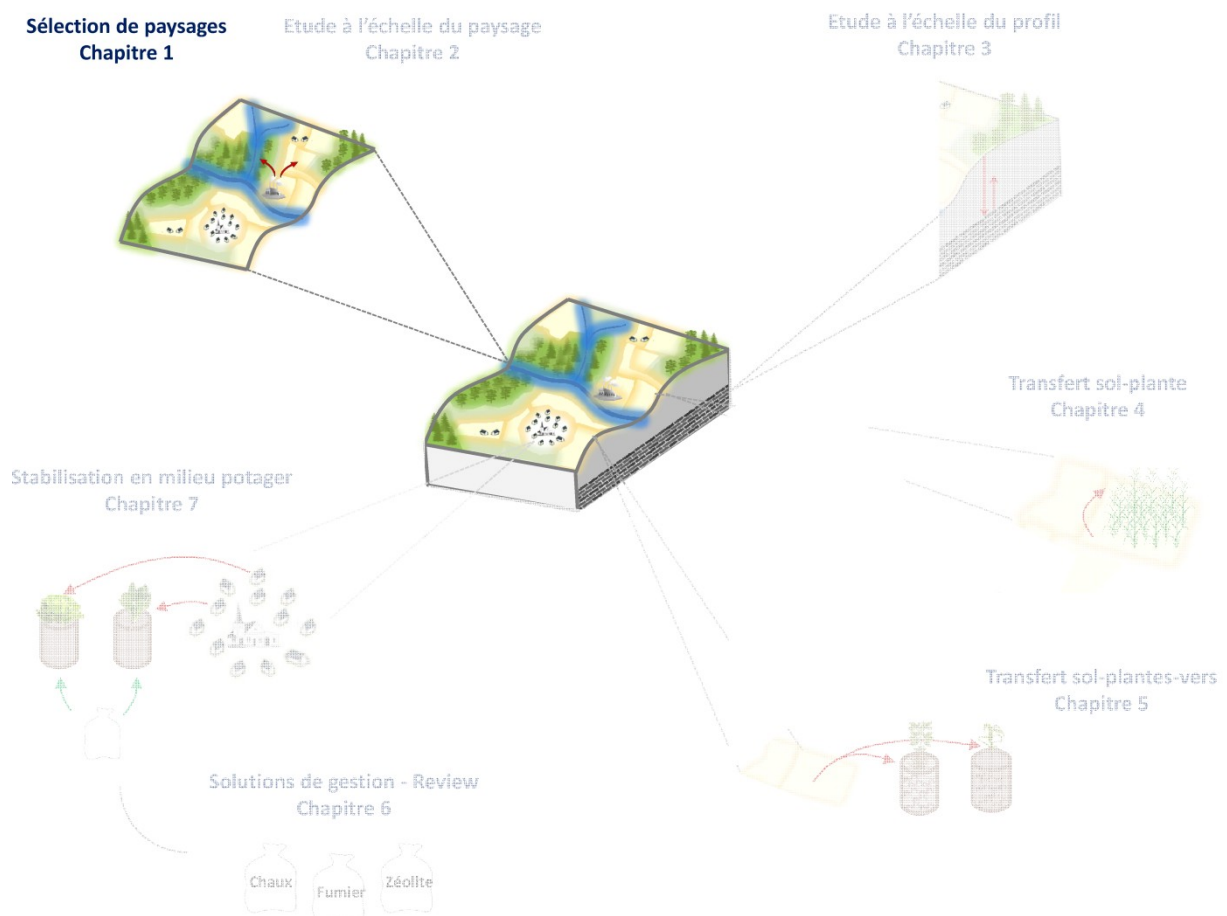
Yuan G. L. et al., 2014. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. *J. Geochem. Explor.*, **136**, 40-47.

Žaltauskaite J. & Sodiene I., 2014. Effects of cadmium and lead on the life-cycle parameters of juvenile earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **103**, 9-16.

Zhao Y. et al., 2010. Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban-rural transition area in Yangtze River Delta region of China. *Geoderma*, **156**, 216-227.

Axe 1 : Evaluation de la dispersion et du transfert vertical en éléments traces à l'échelle du paysage et du profil

Chapitre 1 : Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques : application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques



Liénard A., Bock L. & Colinet G. (2011). Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques : application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, **15(2)**, 669-682.

Résumé

Les sites contaminés par des retombées d'éléments traces métalliques (ETM) tels que le cadmium, le plomb et le zinc ne sont pas rares en Wallonie (Belgique). Ces milieux enrichis en ETM sont dénommés « sites calaminaires » et sont le résultat du passé industriel de la région. L'objectif principal de cette étude est la caractérisation de la distribution multi-échelle des ETM dans ces sols et paysages contaminés. La stratégie d'échantillonnage développée dans cet article est basée sur l'étude de l'influence du type de sol et de son occupation sur la distribution des ETM, ceci en vue d'évaluer les risques encourus par des changements environnementaux, par exemple en cas d'exploitation agricole de zones boisées.

Abstract

As a result of pollution from atmospheric dusts, some sites of Wallonia (Belgium) are contaminated by metallic trace elements (MTE) such as cadmium, lead and zinc. These metalliferous soils are called 'calaminary sites'. The major aim of this study concerns the multi-scalar characterization of MTE distribution in these contaminated soils and landscapes. The strategy of sampling described in this paper is based on the influence of soil type and its land use on the fate of MTE. After analysis of collected samples, it will be possible to have an idea of the distribution of MTE among soil components, and therefore, to evaluate the risks caused by environmental changes such as an agricultural use of afforested areas.

1. Introduction

Au cours des deux siècles passés, des usines présentes en Wallonie (Belgique) se sont spécialisées dans la transformation de minerais riches en métaux. Suite à leurs activités, elles ont émis des poussières chargées en éléments traces métalliques (ETM), principalement du cadmium, du plomb, du zinc et des fumées riches en oxydes acides (SO₂, SO₃, NO₂, etc.) (Graitson, 2005). Ces retombées ont favorisé la formation de sites calaminaires¹, dont le sol est enrichi en ETM induisant une forte toxicité du milieu (Graitson, 2005 ; Graitson et al., 2005 ; Rosengarten, 2010). La majorité des sites calaminaires wallons se situent en province de Liège dans les bassins de la Gueule, de la Vesdre et de la Basse Ourthe ainsi que dans la vallée de la Meuse. Leur surface est estimée à 360 ha (Graitson, 2005) (Figure 1). Les sites sont classés en trois grands types selon l'origine de la contamination :

- les sites primaires, qui sont les affleurements et les filons de minerais,
- les sites secondaires, qui sont soit les déblais résultant de l'exploitation des mines et des excavations, soit les cendrées et scories sous-produits des usines produisant le métal,
- les sites tertiaires qui résultent des retombées atmosphériques de particules métalliques (Duvigneaud et al., 1993 ; Saintenoy-Simon et al., 1996).

Depuis longtemps, les naturalistes portent un grand intérêt à ces milieux calaminaires. La diversité de leur faciès ainsi que leurs origines diverses ont permis le développement d'une flore spécifique, la flore calaminaire (Faucon et al., 2011). Cette flore est capable de coloniser ces milieux ouverts, pauvres en matières organiques et en nutriments mais riches en éléments toxiques comme les ETM (Bizoux et al., 2004 ; Faucon et al., 2011). Les taxons rares et endémiques de ces milieux sont classés en deux groupes (Lambinon et al., 1963 ; Graitson, 2005) : les métallophytes (taxons présents uniquement sur les sols calaminaires dans une région déterminée) et les pseudométallophytes (taxons également présents sur les sols non calaminaires). Grâce à cette diversité de milieux, les sites calaminaires attirent également une entomofaune formée pour la plupart d'espèces thermophiles. Ces insectes apprécient la végétation rase et éparse, ainsi que le microclimat chaud et sec des haldes (Ertz et al., 2001 ; Graitson et al., 2005 ; Quoilin et al., 2007 ; Rosengarten, 2010).

¹ Calaminaire : vient de Calamine, nom donné à un minerai de zinc silicaté. Il s'applique par extension à tous les milieux renfermant des teneurs élevées en zinc et en autres métaux lourds associés, tels que le plomb et le cadmium (Graitson, 2005).

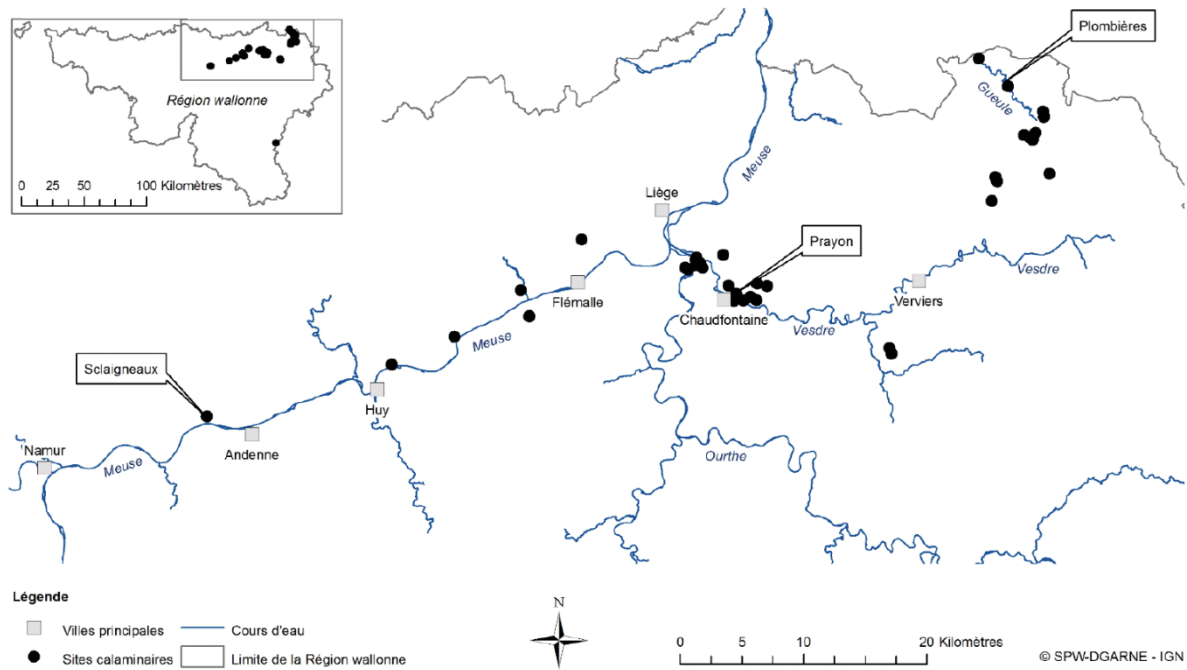


Figure 1. Répartition des sites calaminaires en Région wallonne.

Sans la présence des usines de traitements de minerais, la très grande majorité des sites calaminaires n'existerait pas. En effet, seuls quatre sites sur les trente-sept que compte la Wallonie sont de type primaire (Graitson, 2005). De fait, c'est en partie suite à la production de poussières dans l'environnement proche des usines et par leur altération minérale dans les cours d'eau voisins que l'étendue des sols contaminés a dépassé largement les limites des sites calaminaires (Tordoff et al., 2000). Cette pollution diffuse peut avoir un impact sur la qualité des terres arables environnantes et engendrer des risques en matière de santé publique. Dans la région de Prayon (Province de Liège, Vallée de la Vesdre), dès 1964, Ramaut avait constaté que la contamination en zinc et les dégâts engendrés par les fumées chargées en SO_2 provenant des usines de la Société Métallurgique de Prayon (Nouvelle Montagne) s'étaient étendus au-delà de la vallée. L'ampleur de la dégradation des écosystèmes dépend de la nature et des quantités des retombées polluantes, de la direction des vents dominants, des précipitations atmosphériques, du relief, du type de sol et de la végétation originelle (Denaeyer-De Smet et al., 1974).

Outre leur action toxique sur la végétation, les poussières provoquent une contamination importante de l'horizon de surface des sols (Ramaut, 1964). Cette contamination de surface peut engendrer un risque pour la durabilité des écosystèmes, la qualité des productions végétales et la santé humaine et ceci même quand la contamination est moins lourde (Cambier et al., 2009). Dans ce cas, le risque n'est pas seulement dû à la quantité totale d'éléments traces présents dans le sol, mais bien à la capacité du sol à retenir un ETM et à empêcher son transport, soit à l'intérieur de la

matrice solide, soit à l'extérieur de celle-ci (Blanchard, 2000). Les phases réactives des sols que sont les argiles, les carbonates, les oxydes métalliques, les silicates et la matière organique influencent la mobilité des ETM dans les sols. Ces divers constituants jouent en effet un rôle direct dans les relations d'échange (sorption, complexation et précipitation) entre phase aqueuse et solide (Blanchard, 2000 ; Citeau, 2004 ; Lamy et al., 2006).

Le devenir des ETM apportés aux sols dépend des constituants et des propriétés des sols, mais également de la végétation qui s'y développe ou de l'usage qui est fait du sol (Fernandez-Cornudet, 2006). L'objectif de nos recherches s'inscrit dans l'évaluation des risques liés à la mobilité environnementale des constituants métalliques. Les objectifs spécifiques sont d'évaluer les contributions respectives des facteurs sol, occupation et direction des vents sur l'ampleur de la contamination et sur l'évolution des contaminants dans le sol. Ce papier présente et discute la méthodologie d'échantillonnage qui a été conçue et appliquée à trois paysages contaminés, chacun d'eux entourant un site calaminaire.

2. Matériel et méthodes

2.1. Contexte historique des sites calaminaires

Les zones d'étude sont toutes trois centrées sur un site calaminaire de type secondaire et/ou tertiaire. Le choix des sites calaminaires s'est porté sur :

- le site de Sclaigheaux repris dans le site Natura 2000 « Vallée de la Meuse de Marche-les-Dames à Andenne » (Code BE35006), dont l'entière superficie est une réserve naturelle (Maingot, 2003 ; Michaux, 2010),
- le site calaminaire de Prayon (La Rochette) qui fait partie du site Natura 2000 « Basse vallée de la Vesdre » (Code BE33016),
- l'ancien site minier de Plombières (Bleiberg) intégré dans le site Natura 2000 « Vallée de la Gueule en aval de Kelmis » (Code BE33006) dont une partie est érigée en réserve naturelle (Graitson, 2005).

Le contexte historique de formation des trois sites calaminaires (Sclaigheaux, Prayon et Plombières) est décrit dans les paragraphes suivants.

Dès le Moyen Âge, des veines de zinc et de plomb ont été découvertes à proximité du site de Sclaigheaux, au lieu-dit « Haies-Monet » (Dejonghe, 1998 ; Maingot, 2003). Entre 1848 et 1873, une

concession a été ouverte pour des mines de plomb, de zinc et de pyrite sur les anciennes communes de Landenne et Seilles (Dejonghe, 2010). Cette concession a fourni 40 000 tonnes de minerai concentré, soit environ 75 000 tonnes de minerai brut extrait (Dejonghe, 2010). Parallèlement, dès 1856, la société Dumont installe ses fours à zinc au pied des falaises de Sclaigneaux (Michaux, 2010). Elle achète alors un ravin entre le ruisseau de Loysse et les rochers de Sclaigneaux, ravin qu'elle va combler à l'aide des déchets du traitement des minerais (De Nul, 2010). Vers 1880, de hautes cheminées sont construites sur la crête, elles sont reliées à l'usine et rejettent ainsi, jusqu'en 1940, des fumées fortement chargées en métaux lourds (plomb, zinc, cuivre, cadmium, arsenic, etc.) et oxydes gazeux de soufre et d'azote (Michaux, 2010). L'usine cesse toute activité en 1971 et les cheminées sont abattues au début des années 1980 (Michaux, 2010).

Les minerais de plomb du site de Prayon, plus précisément du lieu-dit « La Rochette », n'ont été découverts qu'au cours du 16^e siècle et seulement exploités à partir de 1730. De 1902 à 1925, la S.A. Vieille Montagne a extrait du plomb, du zinc et de la pyrite de la concession (Dejonghe et al., 1993). Auparavant vers 1829, l'industrie du traitement des minerais avait installé les premiers fours à zinc à proximité de Prayon. Ces derniers ont été transformés en une fonderie à zinc et plomb en 1851 (Jadot, 2007). Durant toute cette période et jusqu'en 1976, huit cheminées ont émis des fumées chargées en poussières métalliques à partir du complexe de traitement des minerais posté dans la vallée (Duvigneaud et al., 1987 ; Meerts et al., 2001 ; Jadot, 2007).

L'ancien site minier de Plombières apparaît dans la littérature pour la première fois en 1365. Cependant, son exploitation n'a démarré réellement qu'en 1828 (Dejonghe et al., 1993). En 1882, les gisements sont abandonnés par manque de rentabilité et suite aux problèmes d'exhaure dus à la Gueule toute proche. Cette fermeture a eu lieu après que quelque 115 000 tonnes de galène (sulfure de plomb) et 110 000 tonnes de blende (sulfure de zinc) aient été extraites (Dejonghe et al., 1993 ; Saintenoy-Simon et al., 1996). Malgré la fermeture de la mine, la fonderie a fonctionné avec cinq fours jusqu'en 1922 grâce aux tonnes de minerai importées par la société. Toutes les activités ont cessé entièrement en 1969 (Saintenoy-Simon et al., 1996 ; Dispas, 2009).

Le développement d'usines de traitements de minerais est à l'origine des trois sites. Dans un premier temps, les usines ont exploité les gisements existants : ceux de Plombières et Sclaigneaux qui sont dans les calcaires ou la dolomie du Dinantien et ceux de Prayon dans des calcaires plus anciens du Frasnien et du Givetien (Dejonghe, 1998). Chacune des concessions a été fermée par manque de rentabilité, l'extraction devenant trop contraignante. Les usines se sont alors tournées vers des minerais étrangers, plus riches en plomb et en zinc (Dejonghe et al., 1993).

Au niveau floristique, les trois sites se distinguent les uns des autres. L'ancien site minier de Plombières (20 ha) présente la plus grande diversité d'espèces calaminaires avec cinq espèces métallophytes², le site de Prayon (75 ha) compte cinq espèces métallophytes dont deux introduites récemment, tandis qu'aucune flore métallophyte n'a été observée au sein de la réserve de Sclaigneaux (39 ha) (Graitson, 2005).

2.2. Délimitation des zones d'étude

Sur les sites calaminaires, la présence de teneurs élevées en ETM se remarque par une végétation rase et spécifique (Graitson, 2005 ; Rosengarten, 2010). Cependant, un amendement organique apporté aux sols peut détruire cette flore en donnant l'avantage absolu aux plantes classiques de la prairie pâturée (Hermanns et al., 1996). Dans ce cas, il est difficile de différencier sur le terrain un sol sain d'un sol contaminé sans en mesurer les teneurs. La tâche est d'autant plus complexe que les sols contaminés peuvent être urbains, agricoles ou forestiers et peuvent s'étendre sur une distance de plusieurs kilomètres (Cambier et al., 2009).

Actuellement en Europe, de nombreuses études ont été réalisées afin de diagnostiquer et modéliser l'ampleur et les effets toxicologiques des contaminations atmosphériques en ETM (Hough et al., 2004 ; Verma et al., 2007 ; Descamps et al., 2009 ; Gillet et al., 2009 ; Mench et al., 2009 ; van Oort et al., 2009). Un échantillonnage de qualité doit prendre en compte la complexité du milieu contaminé et présenter une échelle de perception adaptée à la question posée (van Oort et al., 2009). Cependant, il n'existe pas d'instructions ou de directives européennes en matière d'échantillonnage de sols contaminés (Theocharopoulos et al., 2001). Chaque pays a sa propre démarche et ses propres critères de sélection. Il n'est donc pas aisé de choisir un plan et un périmètre d'étude en se basant uniquement sur la littérature. De plus, les principaux critères qui orientent les campagnes d'échantillonnage sont généralement d'ordre économique (Back, 2007). Néanmoins, la caractérisation du milieu biophysique (relations entre géologie, relief, sols, utilisation des sols et historique des activités humaines) sur base des documents existants semble indispensable pour orienter l'échantillonnage dès qu'on souhaite évaluer les redistributions d'éléments dans les paysages en dehors des sites identifiés comme contaminés.

Dans le cadre de cette étude, le périmètre défini est une maille de 3 km de rayon centrée sur l'emplacement historique des cheminées des usines de traitements de minerai. Cette échelle de perception est suffisante pour à la fois prendre en considération le facteur de distance et rencontrer

² Exemples: *Agrostis capillaris* L., *Festuca rubra* L., *Campanula rotundifolia* L. ou *Rumex acetosa* L. (Graitson, 2005)

une importante diversité d'unités paysagères. De plus, la superficie d'environ 2 800 ha de chaque zone d'étude est entièrement circonscrite dans un seul bassin versant : la Meuse aval, la Vesdre et la Gueule respectivement pour les zones de Sclaigneaux, Prayon et Plombières.

2.3. Méthodologie d'échantillonnage

La répartition des poussières contaminantes au sein d'un paysage est influencée par :

- la distance à la source de contamination,
- la direction des vents³ qui crée des zones plus exposées à la contamination,
- la nature des sols et leur position dans le relief qui conditionnent les redistributions d'éléments suite aux phénomènes d'érosion et aux migrations verticales, de même que leur vocation agricole ou forestière (Meshalkina et al., 1996 ; Fernandez-Cornudet, 2006 ; van Oort et al., 2009).

Par le plan d'échantillonnage développé ci-après, nous entendons déterminer l'importance relative des facteurs influençant la distribution spatiale des teneurs en ETM dans le paysage et leur devenir dans le sol.

L'échantillonnage a été stratifié en fonction des trois critères : position par rapport à la source, nature du sol et occupation. La même procédure a été appliquée aux trois zones d'étude. Les données cartographiques utilisées pour orienter l'échantillonnage sont :

- la Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000 (Bock et al., 2006), basée sur la Carte des Sols de la Belgique éditée à 1/20 000 par l'IRSIA de 1947 à 1991 (Legrain et al., 2011),
- la Carte d'Occupation des Sols de Wallonie (COSW) de 2005 à 1/10 000. Les données cartographiques sont exploitées à l'aide du logiciel ArcGis 9.3.

³ Informations concernant les vents dominants en Belgique reprises en Annexe 1

La procédure de sélection des plages de sols échantillonnées comporte six étapes (Figure 2) :

1. La CNSW250 et la COSW sont projetées et découpées à la dimension de la zone étudiée, soit un buffer de 3 km autour de l'emplacement des cheminées.

2. Parmi les principaux types de sols (PTS) de la CNSW250 répartis sur la zone, certains sont abandonnés faute de caractérisation suffisante. Ce sont les sols non cartographiés ou artificiels et les regroupements de complexes de sols de textures différentes ou sur fortes pentes et de sols de fonds de vallons limoneux ou rocailloux.

3. La COSW est utilisée pour sélectionner les occupations étudiées :

- les terres arables, les cultures permanentes et les friches agricoles,
- les surfaces enherbées,
- les forêts et milieux semi-naturels,

respectivement dénommés dans cette étude culture, prairie et forêt.

4. Les deux nouvelles couches cartographiques ainsi créées sont croisées pour donner des entités « Sol-Occupation ». Suite à cette étape, seule la superficie de sol conservée est celle couverte par les trois occupations choisies.

5. Le troisième facteur pris en considération pour l'échantillonnage est la direction des vents. Pour le représenter, les zones d'étude sont divisées en quatre quadrants chacun orienté dans une direction, soit le Nord, le Sud, l'Est et l'Ouest. Seules les entités « Sol-Occupation » présentes dans tous les quadrants sont retenues pour les prélèvements. Par zone d'étude, il ne reste que trois principaux types de sols qui répondent aux critères précités.

6. La dernière étape consiste à identifier des points d'échantillonnage au sein des plages cartographiques retenues de manière à couvrir un maximum de gammes de distances au centre de la zone d'étude. Seules les plages de dimension pertinente, soit minimum 300 m², sont reprises dans le dispositif. Les combinaisons « Sol-Occupation » sont échantillonnées en fonction de leur importance surfacique. Cette approche doit permettre d'équilibrer le positionnement des échantillons sur l'ensemble du quadrant.

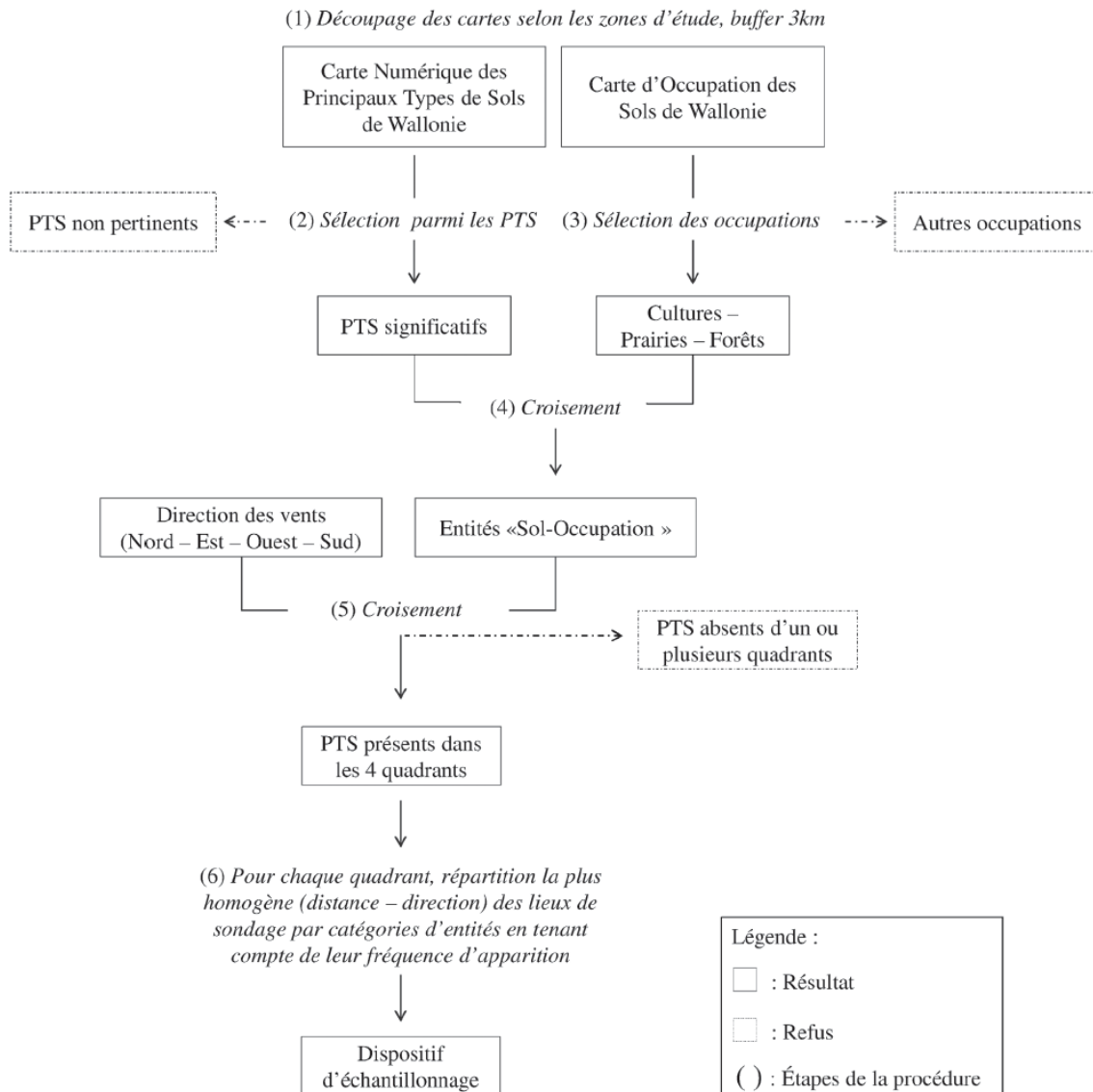


Figure 2. Procédure de sélection des principaux types de sol (PTS) échantillonnés.

2.4. Analyse spatiale

La dispersion de la distribution spatiale des lieux de sondages est évaluée à l'aide de l'outil Average Nearest Distance du logiciel ArcGis 9.3. Cet outil mesure, pour chaque point, la distance comprise entre ce point et le point voisin le plus proche dans une zone d'étude de dimension fixe. Le traitement des points est réalisé séparément pour chaque type de sol et chaque occupation des zones d'étude. Le mode de calcul des distances se base sur la distance euclidienne, distance en ligne droite à vol d'oiseau. Les coordonnées métriques X et Y correspondent au système de projection belge Lambert 72.

La méthode repose sur la comparaison entre la moyenne de toutes les distances au plus proche voisin (D) et une moyenne calculée pour une distribution aléatoire hypothétique (d). Si D est significativement supérieure à d , les points sont considérés comme dispersés, si D est significativement inférieure à d , les points tendent à être groupés. Les p -values et les z -scores indiquent le niveau de signification statistique du test de l'hypothèse nulle du caractère aléatoire de la distribution des points dans l'espace, à savoir ni agrégée ni dispersée.

Une analyse variographique a ensuite été réalisée pour les trois principaux types de sols retenus et les 3 occupations du sol dans les différentes zones d'étude. Six variables binaires ont été créées pour chaque point de prélèvement, correspondant à une fonction d'appartenance à la classe considérée (PTS ou occupation). Chaque point forestier s'est ainsi vu attribuer la valeur 1 à la variable « Forêt » et 0 aux variables « Culture » et « Prairie », et ainsi de suite pour chaque variable. Un variogramme est alors modélisé pour chacune de ces variables. Celui-ci exprime la continuité spatiale des différents facteurs et leur degré d'autocorrélation spatiale.

3. Résultats et discussion

Le dispositif d'échantillonnage obtenu par cette méthodologie (Figure 3) est de type stratifié et raisonné. Stratifié car les points sont classés suivant l'importance de chaque facteur : type de sol, occupation et orientation. Raisonné car le positionnement des lieux de sondage a été choisi et pointé manuellement sur écran de manière équilibrée sur l'ensemble des quadrants et de la zone. Le nombre d'échantillons récoltés par campagne est variable, soit 196, 231 et 256 respectivement pour Prayon, Plombières et Sclaigneaux (Tableau 1). Cette différence quantitative est due à la fréquence de rencontre des entités « Sol-Occupation » par quadrant. Leur nombre a permis dans certains cas de répéter les sondages jusqu'à 14 fois. L'échantillonnage est donc proportionnel plutôt qu'équilibré, chaque entité étant échantillonnée en fonction de son importance surfacique. Lorsque des répétitions sont possibles, plusieurs positionnements sont prévus afin de répartir l'échantillonnage sur différentes gammes de distance à la source (Figure 4 et Tableau 2). Néanmoins, la répartition des sondages selon la distance n'est pas comparable entre les zones car elle dépend fortement des modèles de distribution des sols et de leurs occupations.

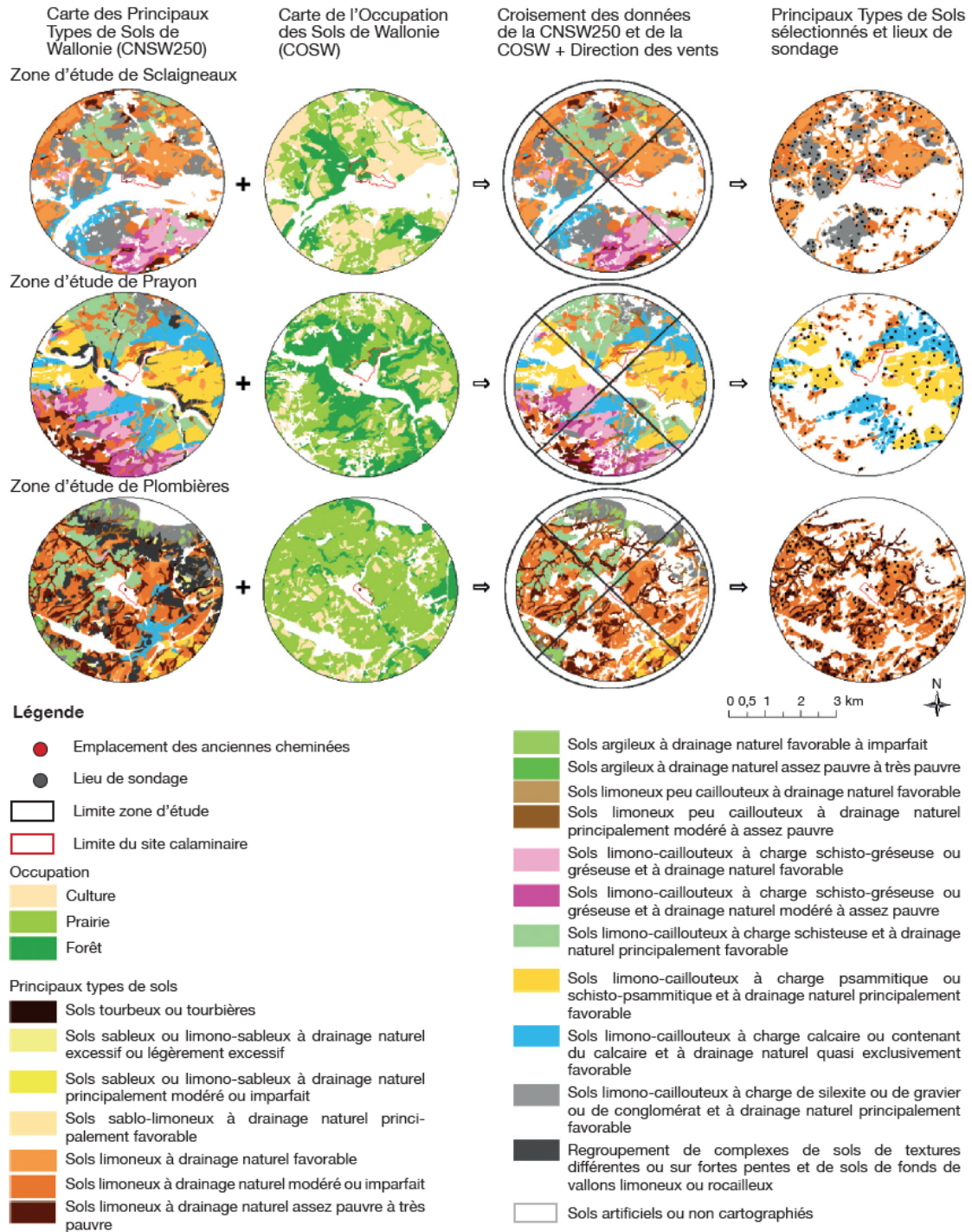


Figure 3. Description de la méthodologie utilisée afin de définir les plans d'échantillonnage.

Tableau 1. Nombre d'échantillons prévus par le plan d'échantillonnage pour chaque zone d'étude suivant le type de sol, l'occupation du sol et la direction des vents.

Type de sol	Culture					Forêt					Prairie					Total
	Est	Nord	Ouest	Sud	Total	Est	Nord	Ouest	Sud	Total	Est	Nord	Ouest	Sud	Total	
Zone d'étude de Sclaigneaux																
4010	8	9	11	7	35	1	8	10	2	21	7	12	8	3	30	86
4020	6	10	11	13	40	1	8	2	3	14	2	11	6	11	30	84
7610	7	8	10	10	35	2	6	10	2	20	1	10	8	12	31	86
Total	21	27	32	30	110	4	22	22	7	55	10	33	22	26	91	256
Zone d'étude de Prayon																
4020	3	5	4	6	18	2	5	2	5	14	5	8	7	6	26	58
7410	7	3	3	3	16	5	5	9	5	24	7	6	6	6	25	65
7510	5	5	3	5	18	8	5	5	7	25	8	6	7	9	30	73
Total	15	13	10	14	52	15	15	16	17	63	20	20	20	21	81	196
Zone d'étude de Plombières																
4010	6	4	8	4	22	5	3	4	3	15	9	4	10	9	32	69
4020	6	5	10	10	31	5	2	2	7	16	9	9	10	9	37	84
4030	5	5	6	6	22	5	5	5	3	18	8	7	14	9	38	78
Total	17	14	24	20	75	15	10	11	13	49	26	20	34	27	107	231

4010 : sols limoneux à drainage naturel favorable — *loamy soils with good natural drainage* ; 4020 : sols limoneux à drainage naturel modéré ou imparfait — *loamy soils with moderate or imperfect natural drainage* ; 4030 : sols limoneux à drainage naturel assez pauvre à très pauvre — *loamy soils with fairly poor to very poor natural drainage* ; 7410 : sols limono-caillouteux à charge psammitique ou schisto-psammitique et à drainage naturel principalement favorable — *loamy-stony soils, micaceous flagstone or shale/micaceous flagstone load, with mainly good natural drainage* ; 7510 : sols limono-caillouteux à charge calcaire ou contenant du calcaire et à drainage naturel quasi exclusivement favorable — *loamy-stony soils, limestone load, with almost exclusively good natural drainage* ; 7610 : sols limono-caillouteux à charge de silexite ou de gravier ou de conglomérat et à drainage naturel principalement favorable — *loamy-stony soils, silexite or gravel or conglomeratic load, with mainly good natural drainage*.

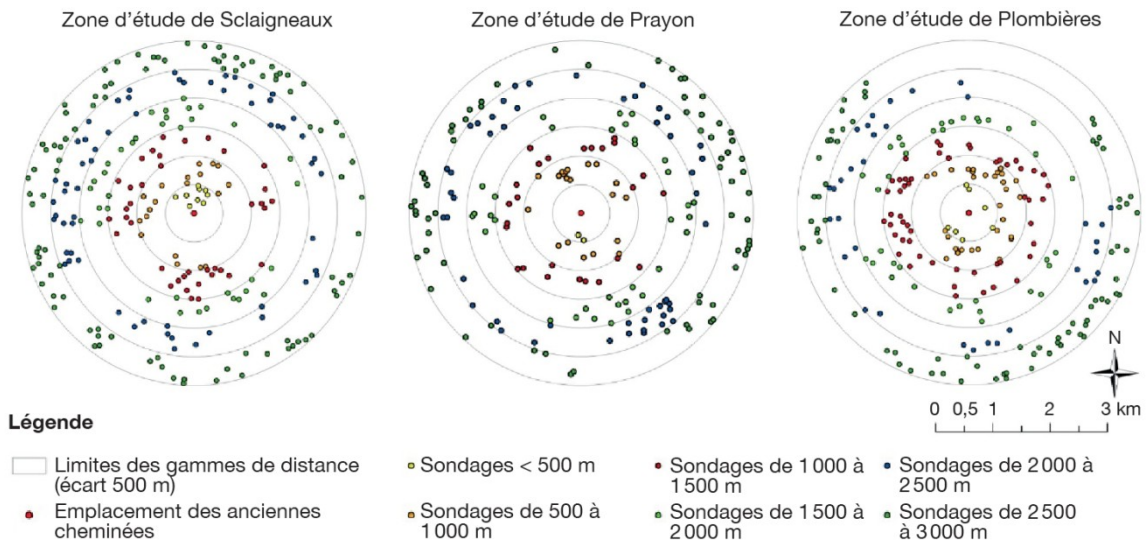


Figure 4. Répartition des échantillons selon la distance à la source de contamination.

Un des sols retenus est commun aux trois zones étudiées, il s'agit du sol limoneux à drainage naturel modéré ou imparfait (code 4020) (Tableau 1). Ce type de sol permettra une comparaison entre les zones. Les sols uniquement présents sur une zone reflètent les caractéristiques intrinsèques de celle-ci.

Tableau 2. Nombre d'échantillons prévus par gamme de distance à la source de contamination selon le type de sol et l'occupation du sol.

Distance (m)	Superficie (ha)	Total sondage	Sondage (Quantité km ²)	Nombre de sondage / Type de sol			Nombre de sondage / Occupation		
				4010	4020	7610	Culture	Forêt	Prairie
Zone d'étude de Sclaigneaux				4010	4020	7610			
500	78	9	12	1	1	7	3	5	1
500-1000	235	19	8	10	2	7	4	10	5
1000-1500	392	38	10	11	13	14	20	8	10
1500-2000	549	36	7	13	8	15	18	9	9
2000-2500	706	60	8	16	21	23	21	9	30
2500-3000	863	94	11	35	39	20	44	14	36
Zone d'étude de Prayon				4020	7410	7510			
500	78	2	3	0	0	2	1	1	0
500-1000	235	20	9	5	6	9	3	9	8
1000-1500	392	25	6	9	9	7	5	12	8
1500-2000	549	34	6	9	12	13	8	10	16
2000-2500	706	49	7	13	24	12	13	14	22
2500-3000	863	66	8	22	14	30	22	17	27
Zone d'étude de Plombières				4010	4020	4030			
500	78	7	9	5	1	1	0	2	5
500-1000	235	30	13	8	13	9	11	7	12
1000-1500	392	52	13	16	18	18	19	11	22
1500-2000	549	36	7	12	12	12	13	5	18
2000-2500	706	34	5	7	12	15	8	7	19
2500-3000	863	72	8	21	28	23	24	17	31

Type de sol : voir légende du **tableau 1** — *soil type: see legend of table 1.*

3.1. Relation entre type de sol et occupation du sol

Les types de sols étudiés sur la zone de Sclaigneaux sont des sols limoneux dont le drainage naturel est « favorable » (code 4010) ou « modéré ou imparfait » (code 4020) et des sols limono-caillouteux à charge de silice ou de gravier ou de conglomérat et à drainage naturel principalement favorable (code 7610) (Tableau 1). Ces trois types de sols représentent 67 % de la superficie de sols pouvant être choisis lors de la procédure de sélection (Tableau 3). C'est dans la partie centrale de la zone d'étude traversée par la Meuse que se rencontrent les sols à charge de silice et de graviers issus des dépôts de terrasse et/ou d'anciennes alluvions de la Meuse. Ces dépôts sont très

caillouteux et constitués de fragments rocheux aux arêtes émoussées (cailloux roulés) de nature très diverse (Oldenhove de Guertechin, 1973). Au nord du sillon, les plateaux sont principalement recouverts de sols limoneux à drainage variable selon leur disposition dans le relief. Cette partie nord de la zone correspond à la bordure sud de la région limoneuse également dénommée « Hesbaye ». Celle-ci est exploitée par de grandes cultures annuelles et des prairies en fonds humides pour laisser les quelques boisements sur les sols moins profonds et les sols de versants (Oldenhove de Guertechin, 1973). Par contre, la partie sud de la zone marque la bordure nord du plateau condruzien et l'apparition de sols gréseux à drainage variable entrecoupés de sols schisteux et de placages limoneux. Le mode d'exploitation agricole qui y est pratiqué se rapproche d'un type mixte agriculture-élevage (Oldenhove de Guertechin, 1973). Les pratiques agricoles de la zone sont centrées sur la culture et la prairie qui se partagent équitablement les surfaces arables (Feltz et al., 2010). Le relief mouvementé conditionne la présence de nombreux bois sur les pentes des ruisseaux affluents de la Meuse (Feltz et al., 2010). Cette répartition des occupations dans les paysages de la zone d'étude se traduit par un nombre de prélèvements élevé en cultures et en prairies avec, respectivement, 43 % et 35,5 % des prélèvements (Tableau 4). Les forêts occupent souvent les pentes escarpées des ruisseaux ou certaines crêtes sur des sols non représentatifs de la zone et ne représentent que 21,5 % des échantillons prélevés sur les trois sols sélectionnés.

Tableau 3. Superficie couverte (en ha) par chaque type de sol toutes occupations confondues et pour les trois occupations sélectionnées, pour chaque zone d'étude et leur proportion (%) par rapport à la surface totale recouverte par tous les sols exceptés les sols non cartographiés ou artificiels et les regroupements de complexes de sols de textures différentes ou sur fortes pentes et de sols de fonds de vallons limoneux ou rocailloux, par zone d'étude.

Type de sol	Superficie (toutes occupations)		Superficie (culture, forêt, prairie) (ha)
	ha	%	
Zone d'étude de Sclaigheux			
4010	605	29	517
4020	313	15	284
7610	481	23	386
Zone d'étude de Prayon			
4020	219	10	160
7410	488	23	424
7510	300	14	269
Zone d'étude de Plombières			
4010	247	13	211
4020	726	37	631
4030	297	15	266

Type de sol : voir légende du **tableau 1** — soil type: see legend of **table 1**.

Tableau 4. Représentativité des différentes combinaisons d'objets « type de sol » et « occupation du sol » par zone d'étude (en %).

Type de sol	Culture	Forêt	Prairie
Zone d'étude de Sclaigneaux			
4010	40,7	24,4	34,9
4020	47,6	16,7	35,7
7610	40,7	23,3	36,0
Zone d'étude de Prayon			
4020	31,0	24,1	44,8
7410	24,6	36,9	38,5
7510	24,7	34,2	41,1
Zone d'étude de Plombières			
4010	31,9	21,7	46,4
4020	36,9	19,0	44,0
4030	28,2	23,1	48,7

Type de sol : voir légende du **tableau 1** — *soil type: see legend of table 1.*

La zone de Prayon se situe entre le bocage occidental du pays de Herve (au nord), le massif de la Vesdre (au centre) et l'Ardenne liégeoise (au sud) (Pahaut, 1963). Les sols y sont très différents et très diversement distribués. De fait, la partie du bocage occidental regroupe des sols limoneux à drainage modéré ou imparfait et des sols à charges psammitiques et schisteuses. Le massif de la Vesdre comprend les sols de versants sur calcaire qui alternent avec des sols psammitiques, le tout entrecoupé de placages limoneux. Tandis que la partie située en Ardenne liégeoise est majoritairement gréseuse avec, sur ses plateaux, des sols limoneux peu caillouteux à drainage naturel imparfait à pauvre (Pahaut, 1963). Il existe une grande diversité pédologique sur cette zone mais les exigences de l'échantillonnage excluent les matériaux mal répartis. Le choix s'est orienté vers les sols limono-caillouteux à charge calcaire ou contenant du calcaire et à drainage naturel quasi exclusivement favorable (code 7510), les sols limono-caillouteux à charge psammitique ou schisto-psammitique et à drainage naturel principalement favorable (code 7410) et les sols de type limoneux à drainage naturel modéré ou imparfait (code 4020) (Tableau 1). Au niveau surfacique, ils représentent 47 % des sols pouvant faire partie de l'échantillonnage (Tableau 3). Le sol 4020 ne couvre que 10 % de la surface, mais est un des rares PTS à être présent dans tous les quadrants de manière homogène. D'un point de vue paysager, la zone de Prayon se situe dans la Basse Vesdre, partie la plus encaissée de la vallée avec un relief entaillant des versants abrupts et fermée par des fonds étroits (Godart et al., 2007a). Les occupations du sol sont influencées par ce relief et les propriétés des sols. On rencontre principalement des boisements, occupation dominante dans le paysage mais confinée sur les versants de la Vesdre et de ses affluents (Godart et al., 2007a). Ils n'occupent pas toujours les trois sols étudiés sur la zone et ne représentent que 31,2 % des sondages

prévus (Tableau 4). L'occupation la plus échantillonnée est la prairie, soit 41,3 % des prélèvements. Le reste est échantillonné dans le peu de cultures mises en labour sur les anciennes couronnes de prairies entourant les villages. Les cultures ne pouvant s'accommoder des sols de faible aptitude agricole, acides et peu profonds des versants (Pahaut, 1963 ; Godart et al., 2007a).

Les sols de Plombières sont des sols limoneux peu caillouteux relativement épais. La minorité de sols de type limono-caillouteux que la zone présente se situe sur les plateaux. Dans ce cas, le manteau mixte comprend des éléments du substrat et une couverture limoneuse plus ou moins épaisse (Pahaut, 1965). De fait, les trois sols sélectionnés par la méthodologie d'échantillonnage sont tous des sols limoneux dont le drainage naturel varie de « favorable » (code 4010) à « assez pauvre à très pauvre » (code 4030) en passant par « modéré ou imparfait » (code 4020) (Tableau 1). À eux trois, ces types de sols couvrent 65 % de la zone d'étude (Tableau 3). La zone est située dans l'aire paysagère de la Vallée de la Gueule herbagère (Godart et al., 2007b). On y rencontre de grands espaces dédiés au pâturage et entourés de haies, sans pour autant parler de bocage strict (Godart et al., 2007b). La prairie est l'occupation la plus représentée dans l'échantillonnage avec quasiment la moitié des prélèvements prévus (46,5 %) (Tableau 4). Entre les parcelles dédiées au pâturage, on retrouve des cultures qui seront échantillonnées à raison de 32,5 %. Les boisements sont souvent regroupés sur les sols des crêtes moins profonds (Godart et al., 2007b), d'où leur plus faible représentation dans la campagne d'échantillonnage (21,2 %).

3.2. Analyse spatiale

Le traitement des points à l'aide de l'outil Average Nearest Distance montre que les distributions des lieux de prélèvement des trois zones d'étude ne peuvent pas être considérées comme aléatoires (Tableau 5). Le z-score mesure l'écart entre moyenne observée et moyenne attendue rapporté à l'écart-type. La p-value est la probabilité de se tromper en rejetant l'hypothèse du caractère aléatoire de la distribution spatiale des points. Sur base du seuil de 5 %, 7 tests sur les 18 réalisés sont compatibles avec une distribution aléatoire. On y retrouve les trois occupations du sol de Prayon, les prairies de Plombières et les PTS limoneux de Sclaigneaux et Plombières, à l'exception des sols limoneux à drainage naturel favorable de Plombières. Les autres modalités peuvent être considérées comme présentant des distributions spatiales en grappes, sans risque élevé de se tromper. C'est particulièrement le cas pour les cultures (Sclaigneaux et Plombières), les forêts de Plombières, les sols limoneux à drainage naturel favorable (Plombières) ou modéré ou imparfait (Prayon) et les sols limono-caillouteux à charge calcaire de Prayon.

Tableau 5. Evaluation de la dispersion des points de sondage selon la zone d'étude et le facteur testé.

PTS/Occupation	D/d	z-score	p-value	Patron
Zone d'étude de Sclaigneaux				
4010	1,06	1,02	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
4020	0,91	-1,53	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
7610	0,88	-2,18	< 0,05	Groupé
Culture	0,84	-3,17	< 0,01	Groupé
Forêt	0,84	-2,21	< 0,05	Groupé
Prairie	0,86	-2,49	< 0,05	Groupé
Zone d'étude de Prayon				
4020	0,80	-2,85	< 0,01	Groupé
7410	0,85	-2,27	< 0,05	Groupé
7510	0,73	-4,41	< 0,01	Groupé
Culture	1,00	-0,01	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
Forêt	1,08	1,15	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
Prairie	1,04	0,70	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
Zone d'étude de Plombières				
4010	0,81	-2,99	< 0,01	Groupé
4020	1,06	-2,99	< 0,01	Dispersé
4030	0,94	-1,06	> 0,05	Ni groupé ni dispersé
Culture	0,79	-3,45	< 0,01	Groupé
Forêt	0,67	-4,46	< 0,01	Groupé
Prairie	1,03	0,69	> 0,05	Ni groupé ni dispersé

D : moyenne de toutes les distances au plus proche voisin — *observed mean distance* ; d : moyenne calculée pour une distribution aléatoire hypothétique — *expected mean distance* ; D/d : rapport au voisin le plus proche — *nearest neighbor ratio* ; z-score : écart entre moyenne observée et moyenne attendue rapportée à l'écart-type — *difference between observed mean and expected mean compared to standard deviation* ; p-value : niveau significatif pour lequel l'hypothèse nulle (H0 = dispersion aléatoire) peut être rejetée — *significant level for which the null hypothesis (H0 = dispersion random) may be rejected* ; Type de sol : voir légende du **tableau 1** — *soil type: see legend of table 1*.

Les résultats de l'analyse variographique des variables liées à la nature des sols et leur occupation, exprimées sous forme d'un indice présence/absence du caractère étudié, sont donnés au tableau 6. Le rapport $C/(C0+C)$ exprime la part de la variance qui présente une continuité spatiale et la portée, la distance au-delà de laquelle deux points ne sont plus corrélés spatialement.

Tableau 6. Analyse variographique de la distribution des points d'échantillonnage en relation avec les différents facteurs par zone d'étude.

PTS/ Occupation	Modèle	C/(C0+C)	Portée (m)
Zone d'étude de Sclaigieux			
4010	Pépité	0,00	-
4020	Pépité	0,00	-
7610	Pépité	0,00	-
Culture	Sphérique	0,33	655
Forêt	Sphérique	0,33	1 390
Prairie	Sphérique	0,22	785
Zone d'étude de Prayon			
4020	Sphérique	0,57	1 940
7410	Sphérique	0,61	870
7510	Sphérique	0,50	1 455
Culture	Pépité	0,00	-
Forêt	Pépité	0,00	-
Prairie	Pépité	0,00	-
Zone d'étude de Plombières			
4010	Pépité	0,00	-
4020	Pépité	0,00	-
4030	Pépité	0,00	-
Culture	Sphérique	0,32	500
Forêt	Sphérique	0,59	850
Prairie	Sphérique	0,28	475

Type de sol : voir légende du **tableau 1** — *soil type: see legend of table 1.*

Deux cas de figure se présentent. Premièrement, la moitié des variables étudiées ne présente pas de continuité spatiale (effet pépité pur). Les PTS à Sclaigieux et à Plombières et l'occupation à Prayon. Cela signifie qu'il y a autant de différences (de PTS ou d'occupation) entre deux points distants de 300 m qu'entre deux points distants de 3 000 m pour ces modalités. Cela témoigne d'un morcellement important de ces variables dans le plan d'échantillonnage. Deuxièmement, l'autre moitié des variables présente une structure de continuité spatiale modélisable par un modèle sphérique. La portée pour les PTS de Prayon est comprise entre 870 et 1 940 m. Les portées des cultures et prairies sont inférieures à celles des forêts dans les deux autres zones. La longueur des portées traduit la dimension des ensembles spatiaux caractérisés par une même modalité. Toutefois, cela peut correspondre à des réalités différentes en termes de dimensions des plages cartographiques, comme on peut le voir à la figure 3 pour les PTS de Prayon. Les sols limoneux et les sols à charge calcaire présentent des portées relativement similaires, mais là où les seconds sont présents sous forme de plages continues relativement importantes, les premiers présentent un

morcellement marqué. L'existence d'une continuité spatiale dans ce cas est liée à l'absence des PTS voisins du 4020 dans le plan d'échantillonnage.

L'analyse spatiale des motifs et de l'autocorrélation entre les points présente des éléments de convergence. Les points, quelle que soit l'occupation du sol, à Prayon et sur les cultures et les prairies de Plombières, apparaissent peu ou pas groupés et peuvent être considérés comme spatialement indépendants à très faible distance (moins de 500 m). Cela s'explique en partie par le fait que sur la zone d'étude de Prayon, les cultures et prairies sont relativement dispersées dans le paysage, contrairement aux forêts qui, malgré une grande superficie, se concentrent davantage dans les vallées. À Plombières, la prairie est le mode d'exploitation le plus courant et le mieux distribué sur l'ensemble de la zone, d'où un mode de répartition ni groupé ni dispersé. En pratique, cela signifie que pour l'interpolation future des résultats des teneurs en ETM, le facteur occupation du sol ne devrait jouer qu'un rôle limité pour les faibles gammes de distance pour les cultures et les prairies. Pour les forêts et les PTS à Prayon, l'influence des facteurs, si elle s'avérait significative, pourrait porter sur des distances plus grandes, de 1 500 à 2 000 m.

4. Conclusion et perspectives

Les trois dispositifs d'échantillonnage obtenus par la stratégie de sélection des plages de sols développée dans ce papier permettront l'étude de l'influence des facteurs sol, occupation et direction des vents sur la distribution spatiale des ETM et leur répartition au sein des phases porteuses du sol, après analyse des différents teneurs en laboratoire.

Le schéma opéré repose sur un équilibre statistique de l'échantillonnage et sur une représentativité des facteurs sur l'ensemble des zones étudiées. Ce ne sont donc pas des critères comme la relation cout-efficacité ou les exigences des autorités en charge du projet qui ont dicté la stratégie, comme dans de nombreux programmes d'échantillonnages à large échelle en sols contaminés (Back, 2007).

Pour conclure, la compilation des données de terrain et de laboratoire permettra d'évaluer les risques encourus par la valorisation agricole et forestière actuelle de ces terres plus ou moins contaminées, ce en vue de proposer des solutions adaptées selon le mode d'exploitation sans pour autant compromettre leur valorisation économique future.

Parmi les trois dispositifs d'échantillonnage proposés dans le chapitre 1, celui dédié à la zone d'étude de Sclaigneaux sera développé dans le chapitre 2 et l'étude de la distribution spatiale en éléments traces y sera présentée.

5. Bibliographie

Back P.E., 2007. A model for estimating the value of sampling programs and the optimal number of samples for contaminated soil. *Environ. Geol.*, 52, 573-585.

Bizoux J.P. et al., 2004. Ecology and conservation of Belgian populations of *Viola calaminaria*, a metallophyte with a restricted geographic distribution. *Belg. J. Bot.*, 137, 91-104.

Blanchard C., 2000. Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat : INSA Lyon, Institut national des Sciences appliquées (France).

Bock L., Bah B., Veron P. & Lejeune P., 2006. Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000. Convention financée par la Région Wallonne (DGA, MRW). Gembloux, Belgique : Unité Sol-Écologie-Territoire (Laboratoire de Géopédologie) et Unité de Gestion des Ressources.

Cambier P., Schwartz C. & van Oort F., 2009. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : Éditions Quæ.

Citeau L., 2004. Étude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu). Thèse de doctorat : Institut National d'Agronomie Paris-Grignon, Unité de Science du Sol, Versailles (France).

De Nul R., 2010. Les minéraux des scories métallurgiques de Sclaigneaux (Andenne). In : Goemaere E., éd. L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique. Bruxelles : Service géologique de Belgique, 349-372.

Dejonghe L., 1998. Zinc-lead deposits of Belgium. *Ore Geol. Rev.*, 12, 329-354.

Dejonghe L., 2010. Les gisements plombo-zincifères de la région d'Andenne. In : Goemaere E., éd. Terres, pierres et feu en vallée mosane. L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique. Bruxelles : Service géologique de Belgique, 285-310.

Dejonghe L., Ladeuze F. & Jans D., 1993. Atlas des gisements plombo-zincifères du synclinorium de Verviers (Est de la Belgique). Bruxelles : Service géologique de Belgique.

Denaeyer-De Smet S. & Duvigneaud P., 1974. Accumulation de métaux lourds toxiques dans divers écosystèmes terrestres pollués par des retombées d'origine industrielle. Bull. Soc. R. Bot. Belg., 107, 147-156.

Descamps M. et al., 2009. Biodisponibilité des métaux et faune invertébrée du sol. In : Cambier P., Schwartz C. & van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : Éditions Quæ, 207-217.

Dispas J., 2009. Plombières et son site minier. Le petit sourcier, 18, 3-11.

Duvigneaud J. & Jortay A., 1987. Un site intéressant de la région liégeoise : la partie méridionale du vallon des Fonds de Forêt (Forêt et Magnée, province de Liège). Nat. Belg., 68, 33-48.

Duvigneaud J., Pauquet F. & Saintenoy-Simon J., 1993. Une réserve naturelle d'Ardenne et Gaume : la pelouse calaminaire située au sud du parc communal de Kelmis- La Calamine (anciennement Moresnet Neutre). Parcs Nationaux, 508, 66-76.

Ertz D. & Graitson E., 2001. Effectifs des populations, répartition et statut du petit nacré, *Issoria lathonia* L., sur les terrains calaminaires du bassin de la Vesdre (province de Liège, Belgique) (Lepidoptera : Nymphalidae). Linneana Belgica, 18, 87-92.

Faucon M.P. et al., 2011. May rare metallophytes benefit from disturbed soils following mining activity? The Case of the *Crepidiorhopalon tenuis* in Katanga (D.R. Congo). Restor. Ecol., 19, 333-343.

Feltz C. et al., 2010. Atlas des paysages de Wallonie. Le Plateau condrusien : bordure agroforestière du Samson. Namur, Belgique : Conférence Permanente du Développement Territorial.

Fernandez-Cornudet C., 2006. Devenir du Zn, Pb et Cd issus de retombées atmosphériques dans les sols, à différentes échelles d'étude. Influence de l'usage des sols sur la distribution et la mobilité des métaux. Thèse de doctorat : Institut National d'Agronomie Paris-Grignon (France).

Gillet S. & Ponge J.F., 2009. Dynamique du peuplement de collemboles sous l'effet d'une pollution croissante par des ETM. In : Cambier P., Schwartz C. & van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : Éditions Quæ, 219-227.

Godart M.-F. et al., 2007a. Atlas des paysages de Wallonie. L'Entre-Vesdre-et-Meuse : La Basse Vesdre. Namur, Belgique : Conférence Permanente du Développement Territorial.

Godart M.-F. et al., 2007b. Atlas des paysages de Wallonie. L'Entre-Vesdre-et-Meuse : Vallée de la Gueule herbagère. Namur, Belgique : Conférence Permanente du Développement Territorial.

Graitson E., 2005. Inventaire et caractérisation des sites calaminaires en Région wallonne. Natura Mosana, 58, 83-124.

Graitson E., San Martin G. & Goffart P., 2005. Intérêt et particularités des haldes calaminaires wallonnes pour l'entomofaune : le cas des Lépidoptères Rhopalocères et des Orthoptères. Notes Fauniques de Gembloux, 57, 49-57.

Hermanns J.F. & Duvigneaud J., 1996. Gestion biologique d'un site calaminaire : les options prises dans la réserve naturelle du Rocheux à Theux. Parcs Réserves, 51, 2-14.

Hough R.L. et al., 2004. Assessing potential risk of heavy metal exposure from consumption of home-produced vegetables by urban populations. Environ. Health Perspect., 112, 215-221.

Jadot P., 2007. Prayon, du zinc à la chimie. Liège, Belgique : Éditions Cefal.

Lambinon J. & Auquier P., 1963. La flore et la végétation des terrains calaminaires de la Wallonie septentrionale et de la Rhénanie aixoise (types chorologiques et groupes écologiques). Natura Mosana, 16, 113-132.

Lamy I., van Oort F., Dere C. & Baize D., 2006. Use of major- and trace-element correlations to assess metal migration in sandy Luvisols irrigated with wastewater. Eur. J. Soil Sci., 57, 731-740.

Legrain X. et al., 2011. Cartographie des sols en Belgique : aperçu historique et présentation des travaux actuels de valorisation et de révision de la Carte Numérique des Sols de Wallonie. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 15(S2), 647-656.

Maingeot M., 2003. Étude des populations d'orthoptères de la réserve de Sclaigneaux. Notes Fauniques de Gembloux, 50, 63-74.

Meerts P. & Grommesch C., 2001. Soil seed banks in a heavy-metal polluted grassland at Prayon (Belgium). Plant Ecol., 155, 35-45.

Mench M. et al., 2009. Exposition de végétaux aux éléments traces, évaluation et gestion des risques. In : Cambier P., Schwartz C. & van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : Éditions Quae, 86-116.

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

Michaux J., 2010. Richesse faunistique et floristique de la réserve naturelle de Sclaigneaux. In : Goemaere E., éd. L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique. Bruxelles : Service géologique de Belgique, 511-516.

Oldenhove de Guertechin F.B., 1973. Carte des Sols de la Belgique. Texte explicatif de la planchette n°145 W. Gent, Belgique : Centre de Cartographie des Sols, I.R.S.I.A.

Pahaut P., 1963. Carte des Sols de la Belgique. Texte explicatif de la planchette n°135 W. Gent, Belgique : Centre de Cartographie des Sols, I.R.S.I.A.

Pahaut P., 1965. Carte des Sols de la Belgique. Texte explicatif des planchettes n°109 W

& n°109 E. Gent, Belgique : Centre de Cartographie des Sols, I.R.S.I.A.

Quoilin D., Poumay J. & Dethier M., 2007. Les hétéroptères de la réserve du Rocheux (Commune de Theux, Province de Liège). *Natura Mosana*, 60, 1-20.

Ramaut J.L., 1964. Un aspect de la pollution atmosphérique : l'action des poussières de zinc sur les sols et les végétaux dans la région de Prayon. *Nat. Belg.*, 45, 133-146.

Rosengarten D., 2010. Les milieux calaminaires, la biodiversité au service du patrimoine. *Érable*, 2, 2-9.

Saintenoy-Simon J. & Duvigneaud J., 1996. Le site calaminaire de Plombières (Bleiberg). *Ardenne Gaume*, 51, 5-9.

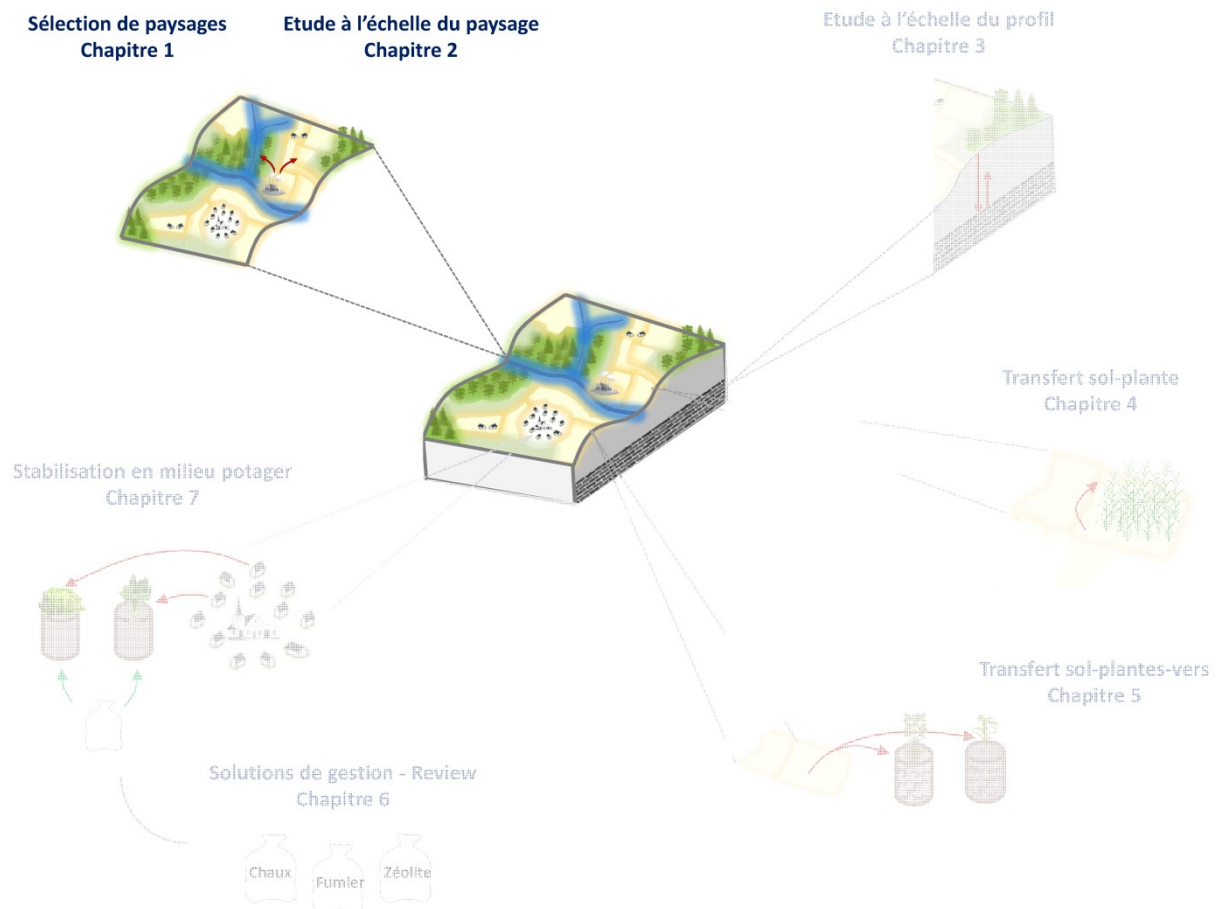
Theocharopoulos S.P. et al., 2001. European soil sampling guidelines for soil pollution studies. *Sci. Total Environ.*, 264, 51-62.

Tordoff G.M., Baker A.J.M. & Willis A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41, 219-228.

van Oort F. et al., 2009. Pollutions métalliques : distributions hétérogènes du Zn, Pb, Cd, et Cu et relations avec l'usage des sols. In : Cambier P., Schwartz C. & van Oort F., eds. *Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels*. Versailles, France : Éditions Quæ, 15-44.

Verma P., George K.V., Singh H.V. & Singh R.N., 2007. Modeling cadmium accumulation in radish, carrot, spinach and cabbage. *Appl. Math. Modell.*, 31, 1652-1661.

Chapter 2: Soil contamination near a former Zn-Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale



Liénard A., Brostaux Y. & Colinet G. (2014). Soil contamination near a former Zn-Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. of Geochemical Exploration*, **147**, 107-116.

Abstract

Historical soil contamination within a 3 km radius of a former ore treatment plant was evaluated. A total of 247 topsoil samples were collected in a stratified random sampling design taking into account three factors: land use (LU), soil type (ST) and wind direction (WD). Concentrations of trace elements (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) and major elements (Ca, Mg, K, Fe, Al, Mn) as well as various soil properties (pH_{water} , pH_{KCl} , TOC and N) were measured. Total Cd, Pb and Zn concentrations were higher than typical background values. Enrichment factors for these three metals were, respectively, 260, 77.4 and 35.5. Principal components analysis (PCA) and factor analysis segregated anthropogenic contamination as a premier factor in influencing concentrations, followed by a second lithogenic factor. The anthropogenic origin of substantial contamination was confirmed through mapping of sample locations relative to contaminant sources. Factor 1 (26.5% of the variance) impacts a large area around the contaminated site and is also indicative of WD influence. Factor 2 (23.9% of the variance) is naturally linked to the local lithology and geology. LU and soil fertility are, respectively, represented by factor 3 (16.5% of the variance), which is linked to pH, and factor 4 (9.3% of the variance), related to organic content. The significance of landscape factors in the spatial distribution of metallic trace elements (MTE) was assessed with an ANCOVA using “distance to the source” as a covariate. Results of the analysis support the hypothesis that Cd, Cu, Pb and Zn concentrations are mainly driven by anthropogenic factors, specifically historical industrial activity at the former ore treatment plant. The ANCOVA also provides a means to quantify the impact of LU and ST as well, particularly on MTE availability in soils. The presence of MTE in soil poses known, and potentially significant, risks to both human health and the environment.

1. Introduction

Processing of metal-bearing ore has occurred along the main rivers of the Walloon region of Belgium (Sambre, Meuse, Vesdre, Gueule, from west to east) for at least 200 years, beginning with locally-mined product and then increasingly with imported material. Substantial air emissions rich in oxides (SO₂, SO₃, NO₂) and metal-bearing particulates loaded with Cd, Pb and Zn (Graitson, 2005) have spread throughout the vicinity and have led to significant contamination. The combination of high acidity and enrichment by metallic trace elements (MTE) has resulted in environmental toxicity which has caused significant adverse effects to many species, communities and ecosystems (Graitson, 2005; Graitson et al., 2005; Rosengarten, 2010). The famous so-called calaminary sites, which are now protected under the Natura 2000 regulation, present the clearest evidence of the impacts of former industrial activity within the actual landscape. However, calaminary sites are usually of limited area (maximum of 75 ha) located close to the former plants. Nevertheless, there is no compelling evidence or arguments that the atmospheric fallout of contaminants was confined to these sites.

It is important to note that at some locations the stacks/chimneys were re-located from the valley floor to the surrounding plateaus. This placement allowed for better dispersion of emissions that previously had been concentrated in the low-lying valleys, resulting in very high levels of toxic contaminants. As with many mining and milling areas throughout the world, there was little concern over environmental degradation and contamination in the first century or more of operation. Not surprisingly, very few soil contamination data were reported in the literature (Denaeyer-De Smet and Duvigneaud, 1974; Ramaut, 1964; Tordoff et al., 2000). There are numerous examples, however, of surface contamination arising from metals extraction operations at a variety of locations, thus giving rise to concerns about risk to the environment and ecosystem sustainability (Dudka and Adriano, 1997), agricultural production (Zhuang et al., 2009), vegetable gardening (Sipter et al., 2008; Zu et al., 2011), groundwater (Critto et al., 2003) and human health (Cambier et al., 2009).

Unlike slag and waste deposits, evidence of ancient atmospheric contamination is difficult to detect. This is especially true when the environment is rich in nutrients (Cambier et al., 2009; Hermanns and Duvigneaud, 1996). Typically, soil concentrations of MTE rapidly decline with increasing distance from the source (Denaeyer-De Smet and Duvigneaud, 1974; Ramaut, 1964). However, distance is only one factor that affects dispersion of metal particulate and aerosol contaminants, other factors include wind direction and strength, precipitation, topography and land use (Denaeyer-De Smet and Duvigneaud, 1974). Additionally, once deposited on soils, directly or

having been washed from plant surfaces, metallic particulates are subject to biogeochemical processes and can be physically redistributed in the soil and the landscape.

Geostatistical and multivariate analysis have often been used to study the spatial structure of soil contaminant concentrations, to partition between lithogenic and anthropogenic origins and to identify contaminant sources (Facchinelli et al., 2001; Khalil et al., 2013; Liang et al., 2013; Micó et al., 2006; Mrvić et al., 2011; Yuan et al., 2014).

The goal of the present study was to evaluate and prioritize the apparent factors explaining the current soil levels of trace elements in the vicinity of a former ore-treatment plant. We studied contamination within 3 km of a former plant situated near the Sclaigieux calaminary site (Andenne in Namur Province). This site is located on the left bank (looking downstream) of Meuse Valley where obvious and cryptic examples of historical human activity are well-represented. The lead-zinc deposits in the area were already being exploited during the Middle Ages. Those near the Sclaigieux calaminary site (Haies Monet deposit, Landenne deposit) were mined beginning at least in the fourteenth century (De Nul, 2010; Dejonghe, 2010). The "Haies Monet" deposit is one of the six most important deposits located in Dinantian carbonate rocks (see Fig. 1) of the Namur-Verviers Synclinoria (Dejonghe, 1998). This Pb-Zn deposit consists of veins which are associated with clusters of Contact Type or mineralized Karstic Type. The veins are particularly well developed in carbonate rocks. Clusters of Contact Type are formed above the vein and called "gossan", a mass of limonite resulting from the oxidation of sulphide ores (Dejonghe, 2010). Mineralized Karstic Type clusters are filled with detrital material (sand and clay) in which are found the oxidized ores of zinc (calamine) and lead (cerussite, $PbCO_3$) (Dejonghe, 2010). The walls of these pockets are covered with sulphide (galena = PbS and sphalerite = ZnS) and sulphide mineral oxidation products (calamine and cerussite) (Dejonghe, 2010). In addition to the extraction of Zn-Pb ore and its treatment in zinc kilns present in the lower portion of the Sclaigieux calaminary site, waste slag from smelting operations was stored in the same area (De Nul, 2010).

To understand the impact of Zn-Pb mining and smelting around the Sclaigieux calaminary site, a hierarchical spatial sampling design was developed in order to (i) study the spatial structure of the contamination, and (ii) test the significance of distance, wind direction, soil type, and land use as deterministic factors of trace element concentrations and related soil properties.

2. Material and methods

2.1. Study area and sampling strategy

The Sclaigneaux calaminary site consists of forest, agricultural (crops and grasslands) and residential areas (Liénard et al., 2011). The study area is delineated within a 3 km radius circle surrounding stacks of the former zinc-ore treatment plant (Fig. 1). Sampling points were located according to (i) distance from contamination source, (ii) direction of dominant winds (WD1, WD2, WD3, WD4), (iii) soil types (ST1 - loamy soil with good drainage, ST2 - loamy soil with poor drainage and ST3 - loamy-stony soils with gravel) and (iv) land use (LU1 - crop, LU2 - grassland and LU3 - forest). In the centre of soil polygons located within each of the three land uses, sample points were evenly distributed along each wind direction vector and in each distance range (<500 m, 500-1000 m, 1000-1500 m, 1500-2000 m, 2000-2500 m and >2500 m) using ArcGis. Once sampling points had been identified following these criteria, 247 locations were randomly selected from which topsoil (0-20 cm) samples were collected and analysed. Details of the sampling design are provided in Liénard et al. (2011).

2.2. Analytical methods

Air-dried samples were sieved at 2.0 mm and a subsample was crushed to 200 μm . Soil pH was measured by creating a slurry in distilled water (pH_{water}) and 1N KCl (pH_{KCl}) (w:v 2:5 ratio). Total organic carbon (TOC) was determined following the Springer-Klee method and total nitrogen (N) was estimated by modified Kjeldahl method (Nelson and Sommers, 1996). Major (Ca, Mg, K, Fe, Al, Mn) and trace (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) element concentrations were determined after (i) aqua regia digestion following ISO 11466 (referred to as AR metal concentration, also considered “total” metal concentration) and (ii) after extraction with $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.5M) and EDTA (0.02M) at pH 4.65 (w:v 1:5 ratio and agitation for 30 min (referred to as available metal concentration) (Lakanen and Erviö, 1971). Co, Cr and Ni were not measured in this extract solution. The concentrations in the solution were measured by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The detection limits for AR/available metals were, respectively, 0.66/0.10 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cd), 0.99/0.15 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Cu), 3.33/0.50 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Pb) and 0.33/0.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Zn). As part of the quality control program for the study, a standard reference material was used and analysed with each set of samples.

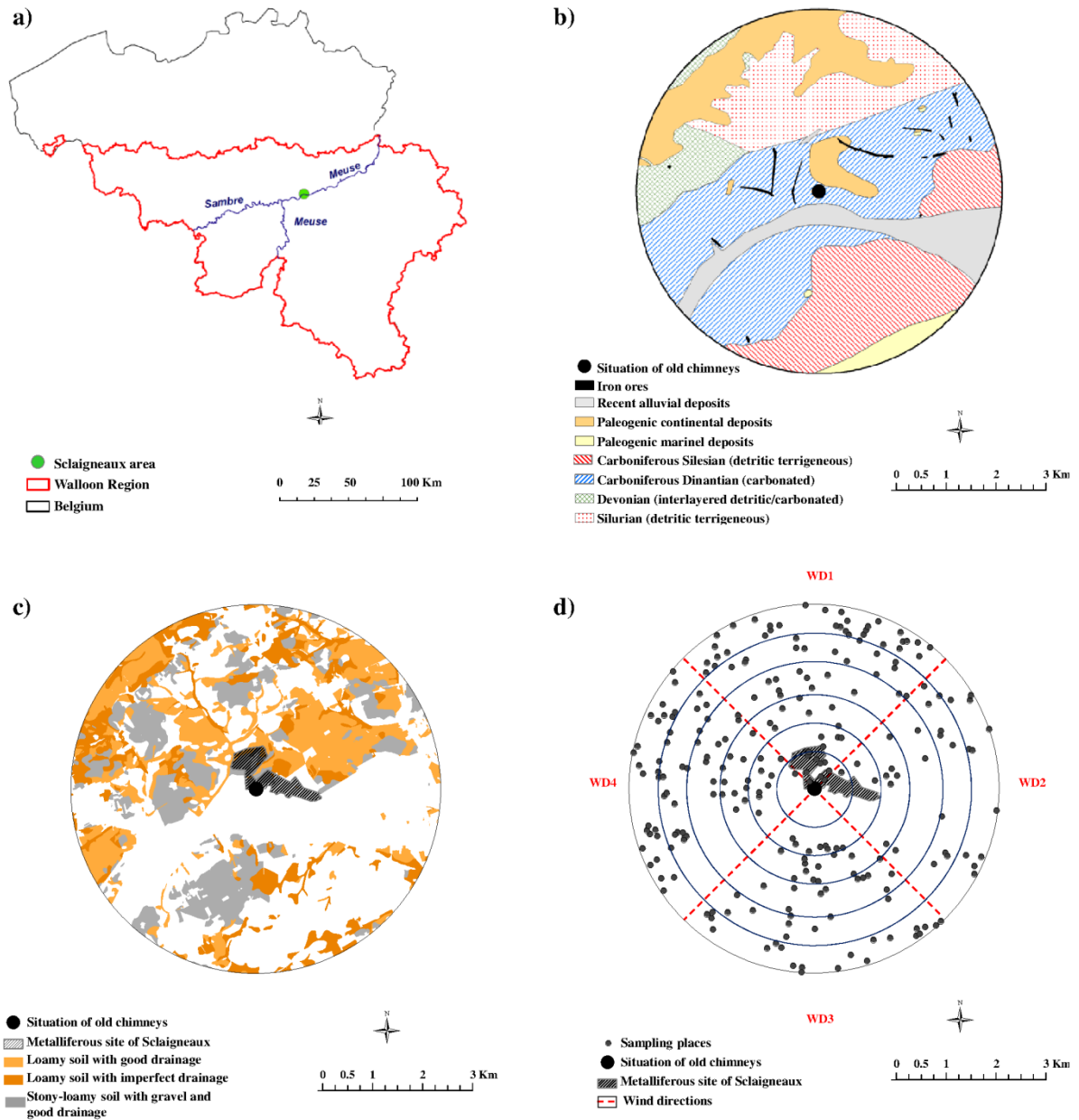


Fig. 1. (a) Location of the study area in Belgium, (b) Presentation of geologic formations, (c) Three soil types that were sampled and the Sclaigieux calaminary site, (d) Sampling locations, concentric indicators of distance from the contaminant source and the four wind directions (WD).

2.3. Statistical methods

A log transformation was applied to every variable, excepted pH_{water} and pH_{KCl} , in order to meet the normality of distribution for analysis. Homogeneity of variances within stratified sub-populations was verified with Levene's test which is more robust for small populations. The effects of WD, ST and LU on various parameters were evaluated using a three-way ANCOVA, with distance from source as the covariate within a general linear model in Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA). Differences were considered significant at $p \leq 0.05$.

A multivariate factor analysis was performed in Minitab 16 after principal component analysis (PCA) and varimax rotation in order to identify the main factors underlying the variability of the soil chemical properties.

The spatial structure of the variables was analysed first on the basis of their variograms, followed by use of the interpolated maps. Specifically, the isotropy/anisotropy nature of variation, the ranges and the "partial sill" / "total sill" ($C/C+C_0$) variance ratio were compared between soil properties and including the potential structuration factors (LU, ST) studied by Liénard et al. (2011). The ($C/C+C_0$) ratio expresses the proportion of the variance which presents spatial continuity. This information was generated with ArcGIS 10.0 (ESRI, Redlands, CA, USA) and ISATIS (Geovariances Avon, France) softwares.

2.4. Geochemical approach and enrichment factor

Mineralogy and soil properties dictate the natural trace element concentrations of soil. These should therefore be predictable in the absence of anthropogenic impacts based on their natural proportion to other elements (Myers and Thorbjornsen, 2004). Fe or Al concentrations have frequently been used as indicators of natural occurrence of trace elements such as Ni, Cr, Zn, Pb or Cd (Baize, 1997; Colinet et al., 2004; Myers and Thorbjornsen, 2004). The Pearson correlation matrix and graphical analysis of relationships between the soil composition and Fe and Al concentrations were used in order to discriminate between natural and anthropogenic sources of elements.

Element enrichment factors are widely used in environmental science to identify the origin of elements in air, atmospheric dust or precipitation (Reimann and De Caritat, 2000, 2005). They have been used, for example, to detect the level of trace elements that are due to anthropogenic sources (Bourennane et al., 2010). The formula used to calculate an EF is (Bourennane et al., 2010; Khalil et al., 2013; Reimann and De Caritat, 2000):

$$EF = \frac{[El]_{sample} / [X]_{sample}}{[El]_{crust} / [X]_{crust}}$$

where “El” is the element under consideration and “X” is the chosen reference element (e.g. Al). Reference elements most widely used are Al, Li, Sc, Ti or Zr (Bourenane et al., 2010; Reimann and De Caritat, 2000). In this study, Al was selected as the reference element.

The value of the EF is used as an indicator of contamination. Researchers have generally defined enrichment as occurring when $EF > 2$, the cause of this enrichment being given as anthropogenic contributions (Hernandez et al., 2003; Khalil et al., 2013; Soubrand-Colin et al., 2007). Some authors subdivide EF categories to produce a more detailed indication of the level of contamination (Lu et al., 2009a; Lu et al., 2009b; Sutherland, 2000; Yongming et al., 2006): 1) $EF < 2$ indicates deficiency to minimal enrichment; 2) $2 \leq EF < 5$ indicates moderate enrichment; 3) $5 \leq EF < 20$ indicates significant enrichment; 4) $20 \leq EF \leq 40$ indicates very high enrichment, and; 5) $EF > 40$ indicates extremely high enrichment.

3. Results

3.1. Statistical analysis

Descriptive statistics of major elements, trace elements, pH, TOC and N are summarized in Table 1.

Reference values are given for AR metal concentrations: Clarke’s values (McLennan, 2001), enrichment factors and background values. Unlike Clarke’s values, the latter are derived from a regional survey conducted in Wallonia and based on empirical data obtained using the aqua-regia mineralization method. In general, these data show that (i) variability is low (coefficient of variation (CV) about 20-30%) for pH, Al, Fe, Co and Cr, medium ($CV \sim 40-100\%$) for TOC, N, major elements, Mn and Ni, and high for other trace elements (Cu, Cd, Zn and Pb), (ii) the relative variability is higher for available concentrations than it is for AR concentrations, (iii) most distributions are skewed and peaked, (iv) data sets remain non-normal even after log₁₀ transformation (except Al, Fe, Ni and K).

Table 1. Descriptive statistics (mg.kg^{-1}), Clarkes values (McLennan, 2001), enrichment factors derived from topsoil samples and local background values (Ministère de la Région wallonne, 2008; Pereira and Sonnet, 2007). (N=247)

Elements	Min	Max	Mean	Median	SD	CV (%)	Skewness	Kurtosis	A-D test	A-D test (log [])	Crust Clarke values	Enrichment factor	Background values
<i>AR</i>													
Cd	< DL	82.6	4.50	2.42	8.21	182	5.71	41.45	< 0.005	< 0.005	0.1	260	0.2
Co	1.38	25.8	10.2	9.89	3.22	31.5	0.95	3.33	< 0.005	< 0.005	17	3.07	10
Cr	9.66	58.2	28.5	27.9	6.71	23.6	0.65	1.75	< 0.005	0.007	83	1.75	34
Cu	7.41	290	21.8	17.5	24.1	111	7.84	74.65	< 0.005	< 0.005	25	4.98	14
Mn	106	6386	763	692	478	62.6	7.14	78.46	< 0.005	< 0.005	600	6.49	*
Ni	3.47	77.2	21.4	20.5	9.73	45.4	1.83	6.44	< 0.005	0.144	44	2.41	24
Pb	25.2	3286	212	86.1	413	194	4.91	27.39	< 0.005	< 0.005	17	77.4	25
Zn	63.4	8222	426	221	782	183	6.31	50.36	< 0.005	< 0.005	71	35.3	67
Ca ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	66.8	3726	456	343	451	99.0	4.19	21.15	< 0.005	< 0.005	3000	0.780	*
Mg ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	88.5	1564	320	280	205	63.9	3.52	16.05	< 0.005	< 0.005	1330	1.18	*
K ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	64.1	1073	330	302	145	43.9	1.59	5.22	< 0.005	0.052	2800	0.576	*
Fe (%)	0.91	5.74	2.28	2.21	0.69	30.1	1.09	0.73	< 0.005	0.055	3.5	3.27	*
Al (%)	0.62	3.05	1.62	1.58	0.40	24.5	0.43	78.46	0.098	0.036	8.04	1.00	*
<i>Available</i>													
Cd	0.37	39.2	3.03	1.41	5.8	190	5.17	31.9	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Cu	1.49	82.5	5.69	3.81	9.7	171	6.79	51.9	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Pb	10.4	1561	124	40.6	273.7	221	4.21	19.2	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Zn	7.90	1705	101	36.2	259.8	257	7.16	65.6	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Mn	143	413	227	220	53.9	23.7	2.47	11.3	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Ca ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	48.2	1865	277	236	214	77.5	4.04	22.6	< 0.005	< 0.005	*	*	*
Mg ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	7.79	99.0	32.0	25.1	19.8	62.1	2.42	7.46	< 0.005	0.091	*	*	*
K ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	3.43	93.5	18.3	15.6	13.5	73.6	2.70	10.8	< 0.005	0.170	*	*	*
P ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$)	1.66	29.8	8.03	6.69	5.68	70.8	1.65	3.99	< 0.005	0.257	*	*	*
pHwater	3.92	8.13	6.52	6.67	0.97	14.9	-0.61	-0.15	< 0.005	*	*	*	*
pHCl	3.28	7.70	5.97	6.18	1.12	18.7	-0.52	-0.50	< 0.005	*	*	*	*
TOC (%)	0.83	6.99	2.53	2.23	1.21	47.7	1.13	1.16	< 0.005	< 0.005	*	*	*
N (‰)	0.07	0.51	0.22	0.19	0.09	41.5	1.01	0.47	< 0.005	< 0.005	*	*	*

Asterisk means there is no values.

The variability in TOC concentrations, 0.83 to 6.99 g/100 g, may be associated with the different land uses (crop 43%, grassland 36%, forest 21%) from which samples were collected. Differences in sample pH values (water and KCl) also reflect land uses (very acidic in forests, circumneutral or basic in cultivated soils) and geology.

The mean EF for topsoil elements was lowest for K and highest for Cd. The sequence of increasing EF was $K < Ca < Mg < Cr < Ni < Co < Fe < Cu < Mn < Zn < Pb < Cd$. All of the elements could be distributed into five different classes based on the calculated EF. The first class ($EF < 2$) includes elements that are minimally enriched, such as Cr, K, Ca and Mg. In the second class ($2 \leq EF \leq 5$), Cu, Co, Ni and Fe show moderate contaminant enrichment. Only Mn (EF of 6.49) fell into the third class ($5 \leq EF \leq 20$). With an EF of 35.3, Zn in the topsoil was highly enriched, placing it in the fourth class. Finally, in the fifth class are Pb and Cd with EFs of 77.4 and 260, respectively. Because these EFs exceed 40, they are considered extremely highly enriched elements.

In addition to the descriptive statistics, visual presentations such as histograms and box-plots are convenient for comparisons (Mrvić et al., 2011; Yuan et al., 2014). For Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn, histograms and box-plots are shown in Figs. 2 and 3, respectively. The sample concentration distribution patterns exhibited by Cd, Cu, Pb and Zn were similar. They appear clearly left-skewed with a long tail over very highly contaminated points. This observation is supported by Skewness and Kurtosis values (see Table 1). The most symmetrical distributions are those of Co, Cr and Al AR concentrations and pH (water and KCl) because their Skewness index is between 0 and 1. The Kurtosis index shows that the only distribution with a particularly flat peak is the pH data set. The other soil properties demonstrate sharply peaked distributions with a positive Kurtosis value (see Table 1 and Fig. 2).

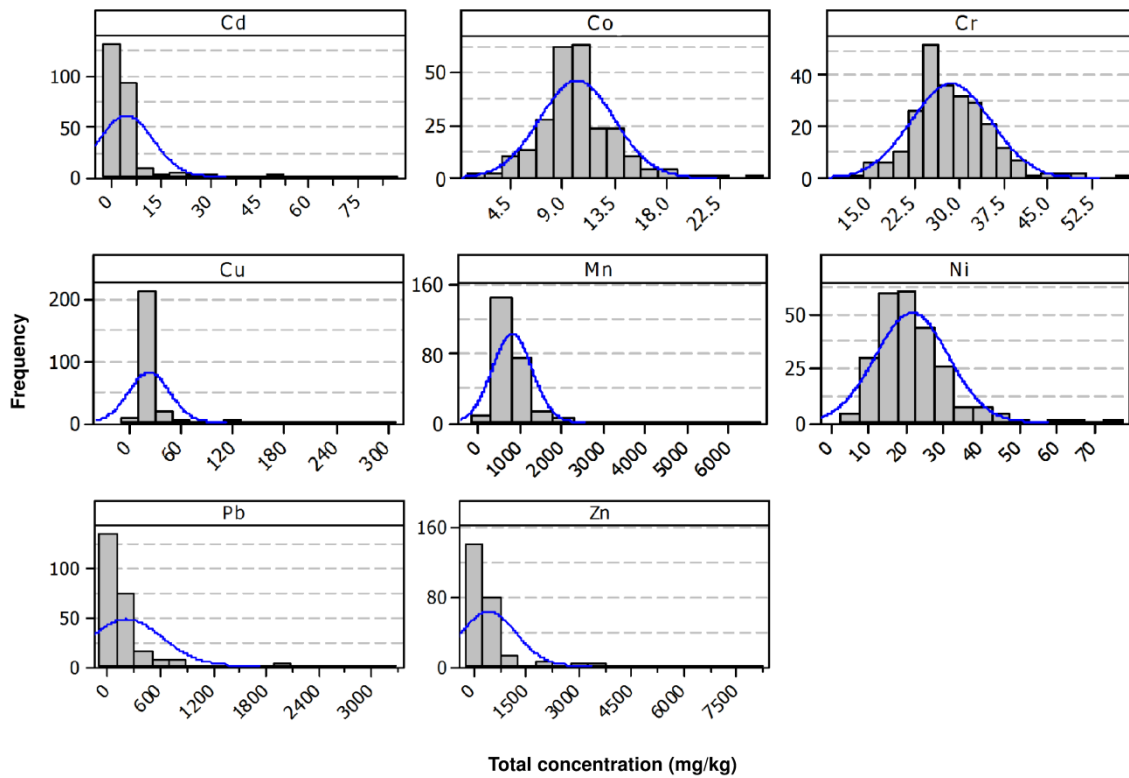


Fig. 2. Cumulative frequency curves for selected elements in the topsoil (N=247).

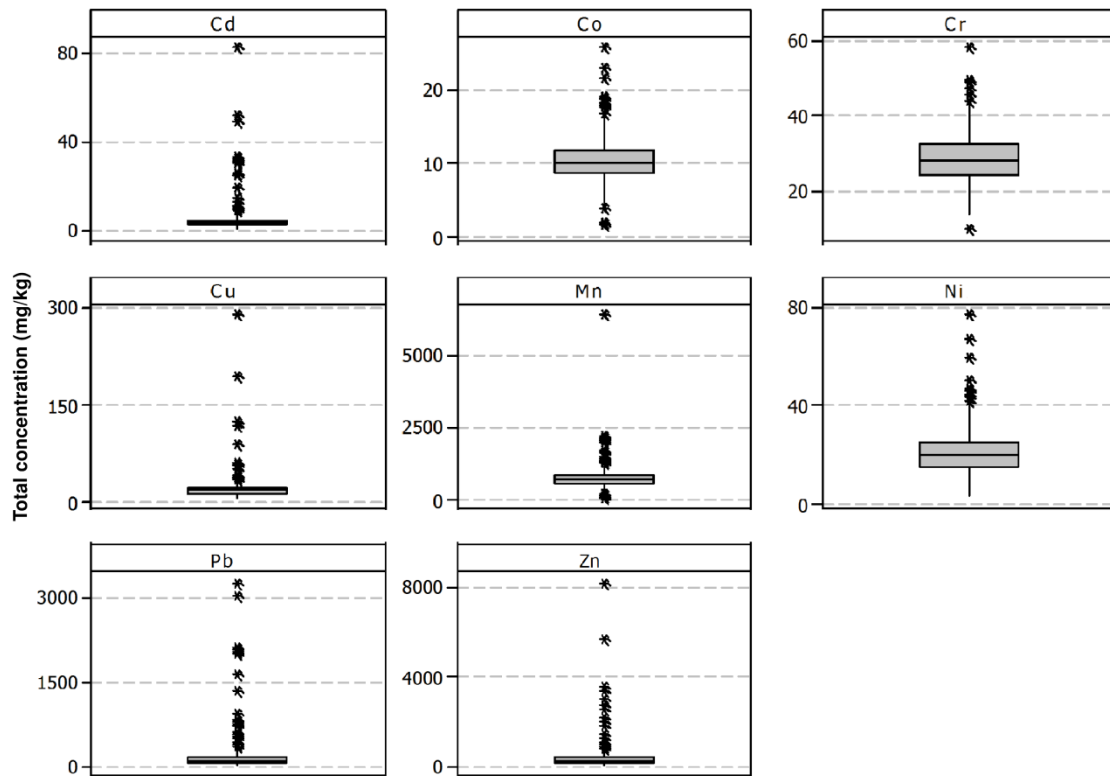


Fig. 3. Box-plots of the AR concentration (mg/kg) of selected elements (N=247).

3.2. Geochemical approach

Pearson correlation coefficients indicate a high degree of correlation between Fe, Al, and Ca (indicators of natural levels versus anthropogenic input) and some trace elements (Table 2). There were high degrees of correlation between Al, Fe and Co, Cr, Mn and Ni on the one side and between Cd, Cu, Pb, and Zn on the other side. Relationships between (AR) Fe and (AR) Al, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn are illustrated in Fig. 4, with distinct markers indicating distance from source intervals (0 : 0 to 500m; 1: 501 to 1500m; 2: 1501 to 2500m; 3: >2500m). These relationship assessments show that the soil concentrations of Co, Cr, Mn and Ni appear to reflect natural geochemical trends and are tracked by the Fe concentration without showing spatial patterns related to the distance from the contamination source. In contrast, Cd, Pb, and Zn showed no distinct trend, and only a weak trend was indicated for Cu, with evidence of contamination near the center of the study area.

Table 2. Pearson correlation matrix between AR concentrations of trace elements, Fe, Al, and Ca (N=247).

	Al	Fe	Ca
Fe	0.746 ***		
Ca	0.126 *	0.296 ***	
Cd	-0.152 *	-0.029	0.129 *
Co	0.426 ***	0.720 ***	0.206 **
Cr	0.657 ***	0.694 ***	0.285 ***
Cu	-0.150 *	0.156 *	0.149 *
Mn	0.225 ***	0.485 ***	0.104
Ni	0.580 ***	0.764 ***	0.118
Pb	-0.240 ***	0.053	0.221 ***
Zn	-0.171 **	0.121	0.221 ***

* p<0.05

** p<0.01

*** p<0.001

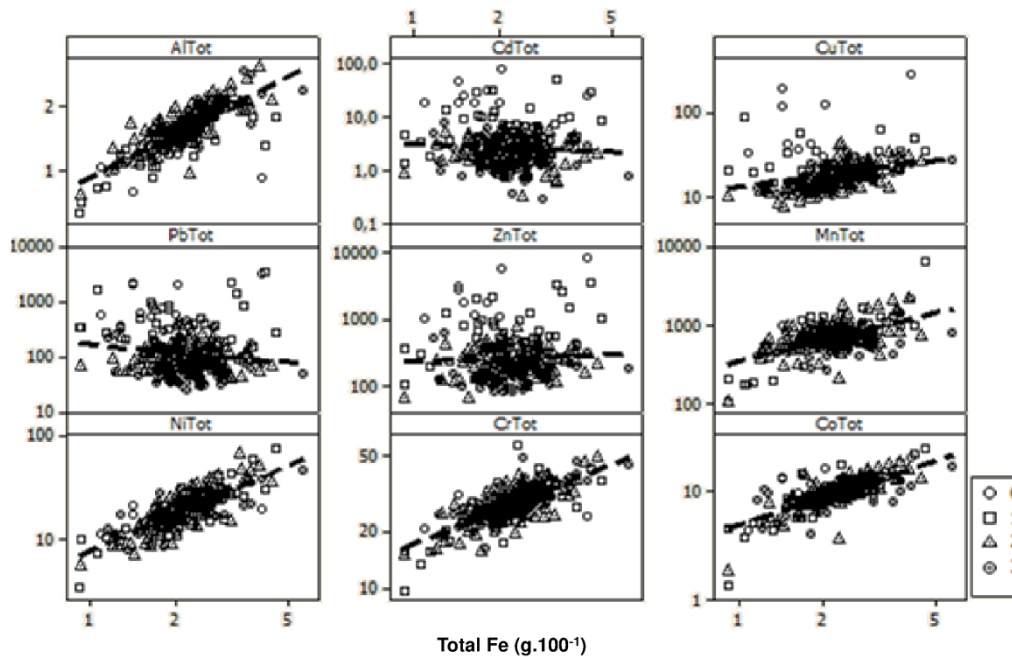


Fig. 4. Relationships between nine elements (Al plus eight trace elements) and Fe concentrations. The distance index refers to the distance to the center of the study area (0: 0 to 500 m; 1: 501 to 1500 m; 2: 1501 to 2500 m; 3: >2500 m).

3.3. PCA and factor analysis

The goal of principal component analysis is to reduce the number of variables that are found to be significant in affecting the dependent factor(s) being studied. The purpose of factor analysis is to identify the explanatory factors that drive variance across the dataset. In this study PCA was employed prior to factor analysis to identify potential clusters of soil properties and summarize them in a reduced number of meaningful dimensions (see Fig. 5). The correlation matrix was used to standardize the variables as they were not measured on the same scale. A varimax orthogonal rotation was applied on initial loading.

Four factors were retained during factor analysis, resulting in a cumulative accounting of 76% of the total variance (Table 3). The amount of variability explained by each factor progressively decreased but remained significant. Factor 1 explained 26.5% of the total variance and included both AR and available Zn, Pb, Cd and Cu. Factor 2 explained 23.9% and encompassed AR concentrations of Ni, Co, Cr, Fe, Al, K, Mg and Mn, as well as available Mn. The remaining two factors explained 16.5% and 9.3%, respectively, of the total variance. Factor 3 included pH_{water} , pH_{KCl} , AR Ca and available Ca, K and P. Factor 4 consisted mainly of TOC, N and available Mg.

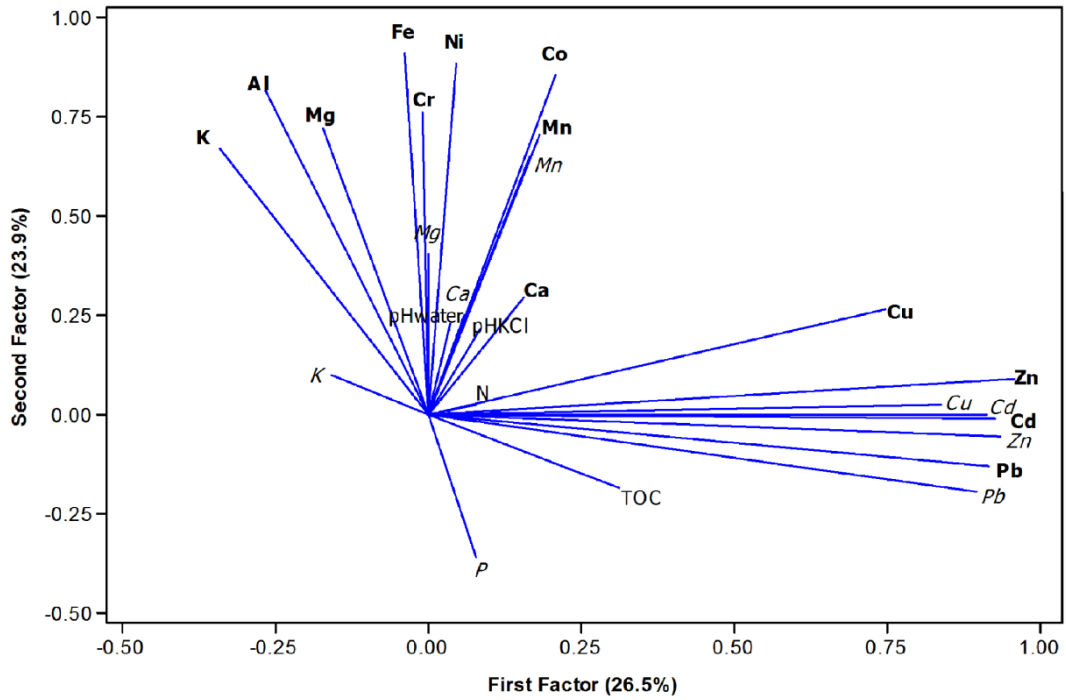


Fig. 5. Factor analysis for various elements (available concentrations in italics; AR concentrations in bold) and soil properties. In parentheses after the axes titles are the percentage of the total variance accounted for by each principal component in percentage.

Table 3. Results of factor analysis for various elements (available concentrations are listed separately in italics) and soil properties. Proportional variance explained by each of the four factors is given.

Variables	Factor1	Factor2	Factor3	Factor4	Communality
Zn	0.959	0.088	0.089	-0.039	0.938
<i>Zn</i>	0.938	-0.055	0.177	0.079	0.920
Cd	0.927	-0.012	0.107	0.014	0.871
Pb	0.917	-0.131	-0.169	0.062	0.891
<i>Cd</i>	0.913	0.000	0.141	0.035	0.854
<i>Pb</i>	0.897	-0.197	-0.130	0.024	0.861
<i>Cu</i>	0.840	0.022	0.022	0.137	0.725
Cu	0.748	0.266	-0.094	0.124	0.654
Fe	-0.039	0.909	0.101	0.015	0.839
Ni	0.045	0.886	-0.049	0.077	0.795
Co	0.208	0.856	-0.020	-0.055	0.779
Al	-0.265	0.815	0.156	-0.054	0.762
Cr	-0.010	0.762	0.293	0.153	0.690
Mg	-0.172	0.721	0.208	0.112	0.605
Mn	0.183	0.707	0.081	-0.109	0.552
K	-0.340	0.669	0.369	-0.046	0.702
<i>Mn</i>	0.168	0.648	0.358	-0.212	0.621
pHKCl	0.086	0.213	0.865	-0.331	0.910
<i>Ca</i>	0.060	0.249	0.862	0.087	0.815
pHwater	0.037	0.232	0.847	-0.388	0.922
Ca	0.156	0.296	0.813	0.170	0.803
<i>K</i>	-0.158	0.098	0.685	0.009	0.504
<i>P</i>	0.078	-0.362	0.493	0.215	0.427
N	0.079	0.025	-0.032	0.956	0.923
TOC	0.312	-0.184	-0.217	0.863	0.924
<i>Mg</i>	0.000	0.405	0.305	0.511	0.517
Variance	6.90	6.20	4.29	2.42	19.8
Variance %	26.5	23.9	16.5	9.3	76.2

In bold : the variables explained by factors.

3.4. Spatial distribution

The spatial distribution of every measured soil characteristic was analysed with ArcGIS. A variographic analysis was performed and the information is summarized in Table 4 and Fig 6.

A spherical model was applied to all experimental variograms (Fig. 7). Both AR and available Cd, Cu, Pb and Zn appeared to be anisotropic, as did AR Ni. However, the spatial dimensions of the variograms were dissimilar. We found that Cd, Pb and Zn were present in two distinct ranges, one minor around 2000 m and another one major around 4000 m. These results are likely linked to dominant wind direction. For Cu there was a peak at 3000 m which is different relative to all of the other metals; the cause of this apparent deviation is not known. All four of these elements, however, demonstrated high levels of spatial continuity with the $C/(C+C_0)$ ratio above 75%. This suggests that a large proportion of the variability is linked to a common spatial phenomenon driven by wind dispersion. The major vector for elevated concentrations corresponds to the dominant wind direction while the minor vector range is perpendicular to the dominant.

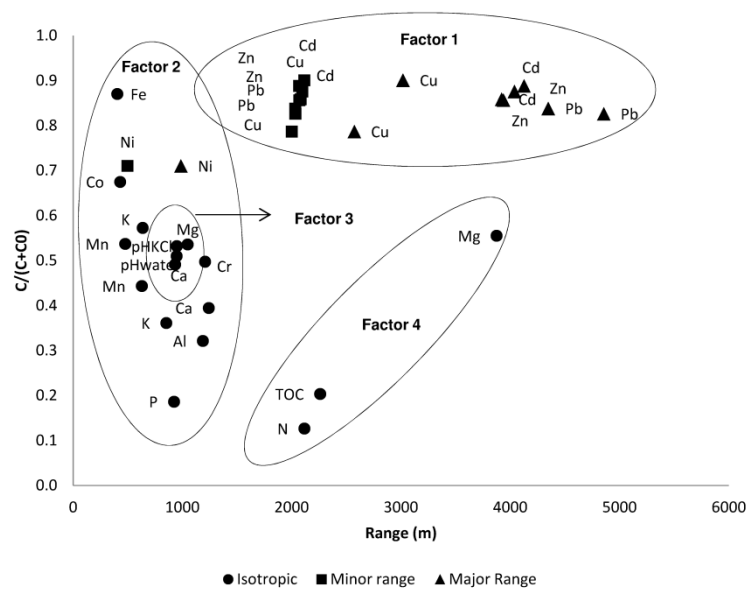


Fig. 6. Relationship between $C/(C+C_0)$ ratio and distance (m) from contaminant source. Ovals enclose variables along with the factors to which they contribute (C = spatially structured semi-variance, C_0 = semi-variance for distances between the points equal to "0", $C+C_0$ = maximum semi-variance).

Table 4. Variographic analysis of various elements (available concentrations are listed separately in italics) and soil properties.

Variables	Model	Isotropy	C/(C+C ₀)	Range (m)	
				Minor	Major
pHwater	Spheric	Y	0.51	946	-
pHKCl	Spheric	Y	0.53	947	-
TOC	Spheric	Y	0.20	2259	-
N	Spheric	Y	0.13	2115	-
<i>Ca</i>	Spheric	Y	0.50	1206	-
<i>Mg</i>	Spheric	Y	0.56	3874	-
<i>K</i>	Spheric	Y	0.36	851	-
<i>P</i>	Spheric	Y	0.19	922	-
<i>Mn</i>	Spheric	Y	0.44	627	-
Ca	Spheric	Y	0.39	1240	-
Mg	Spheric	Y	0.54	1046	-
K	Spheric	Y	0.57	635	-
Fe	Spheric	Y	0.87	402	-
Al	Spheric	Y	0.32	1185	-
Mn	Spheric	Y	0.54	475	-
Cr	Spheric	Y	0.49	931	-
Co	Spheric	Y	0.68	429	-
<i>Cd</i>	Spheric	N	0.86	2081	3920
<i>Cu</i>	Spheric	N	0.90	2115	3017
<i>Pb</i>	Spheric	N	0.83	2033	4855
<i>Zn</i>	Spheric	N	0.86	2069	3937
Cd	Spheric	N	0.89	2068	4125
Cu	Spheric	N	0.79	2000	2572
Pb	Spheric	N	0.84	2032	4347
Zn	Spheric	N	0.88	2096	4037
Ni	Spheric	N	0.71	496	985

Elements contributing to second factor of variation, Al, Fe, Ni, Cr, K, Mg, Co present quite lower ranges of variation between 500 and 1000m and C/(C+C₀) ratio between 30% (Al) and 87% (Fe). This significant difference between Al and Fe could be linked to their differences of extractability by aqua-regia. Previous unpublished studies comparing performances of aqua-regia and triacid digestions showed that less than 60% of Al was extracted by aqua-regia compared to more than 90% for Fe. Properties linked to acidity/basicity levels present similar spatial characteristics, while TOC and N contents present less spatial continuity but over a longer range (2000m).

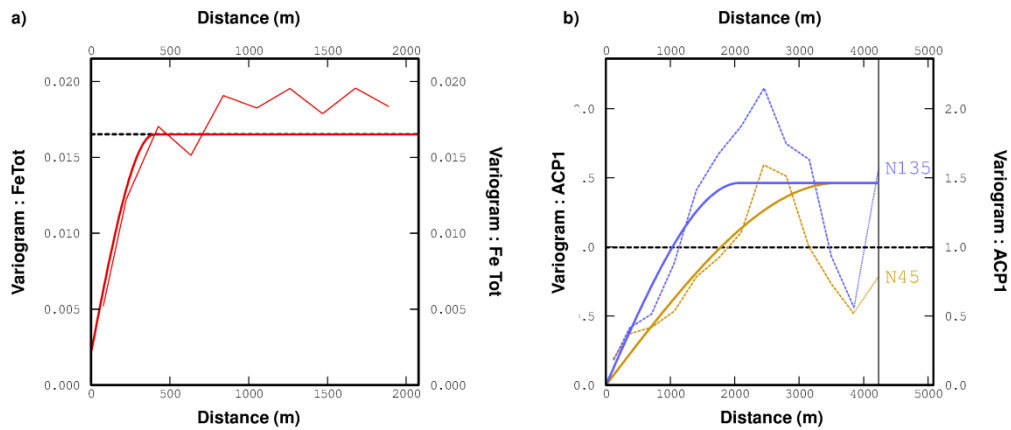


Fig. 7. Example of experimental and fitted variograms (spherical model) for variables with (a) isotropic spatial variation (Fe AR) and (b) anisotropic variation (Factor 1 of PCA).

3.5. Landscape factors

An ANCOVA using “distance to source of contamination” as the covariate was developed to assess the significance of the impact of landscape factors on the MTE concentration in topsoil. The results of statistical analysis with at least one significant p-value are compiled in Table 5.

Table 5. Results of a three-way analysis of covariance (ANCOVA) using distance from the contaminant source as the covariate. Analyses were conducted using both AR and available concentrations.

Elements	Distance	ST	LU	WD	ST*WD	LU*WD	Dist.*WD
	F _{1,207}	F _{2,207}	F _{2,207}	F _{3,207}	F _{6,207}	F _{6,207}	F _{3,207}
<i>AR</i>							
Cd	160.36 ***	4.26 *	4.48 *	3.63 *	2.50 *	3.39 **	1.11
Co	0.15	0.34	1.59	1.24	0.14	1.47	1.23
Cr	2.25	0.20	15.15 ***	1.65	1.73	0.66	0.31
Cu	25.67 ***	1.30	7.45 **	6.75 ***	1.70	0.41	5.84 **
Ni	0.66	4.82 **	1.94	1.69	0.23	1.69	1.54
Pb	144.39 ***	3.73 *	25.63 ***	0.27	0.89	0.52	0.31
Zn	146.75 ***	3.14 *	3.53 *	1.53	1.51	1.95	0.28
<i>Available</i>							
Cd	139.36 ***	3.79 *	4.95 **	1.58	2.44 *	4.82 ***	0.70
Cu	39.14 ***	1.07	9.80 ***	8.91 ***	1.75	0.30	6.94 ***
Pb	146.46 ***	5.67 **	34.63 ***	2.04	1.10	0.41	1.14
Zn	121.67 ***	6.27 **	9.10 ***	2.14	1.98	1.86	0.44

* p<0.05
 ** p<0.01
 *** p<0.001

AR and available Cd, Cu, Pb and Zn in topsoil are highly influenced by distance from the source ($p < 0.001$ in all cases). Distance to contamination source is therefore the main factor that accounts for the topsoil concentrations of these four MTEs.

The second most significant factor is land use (LU), which is a major driver behind AR Pb and Cr concentrations and available Cu, Pb and Zn concentrations ($p < 0.001$). Except for AR Cr, a post hoc means comparison test (Tukey HSD method) found that LU3 (forest) yielded greater MTE concentrations than the two other LUs. The metals influenced by land use were available Cd and AR Cu, both being significant at $p < 0.01$, and AR Cd and Zn ($p < 0.05$). For these four metals, Tukey's test once again showed that LU3 had higher MTE concentrations than LU1 and LU2.

The third and fourth factors are soil type (ST) and wind direction (WD). The ST factor strongly impacts AR Ni concentration and available Pb and Zn concentration ($p < 0.01$). AR Cd, Pb, Zn and available Cd are also influenced by ST ($p < 0.05$). The Ni concentration was higher for ST1 and ST2 compared to ST3 while for the other elements ST3, a loamy-stony soil rich in clay, was richer. Only available and AR Cu appear to be impacted by WD ($p < 0.001$).

4. Discussion

4.1. Evidence of contamination

Based on the data obtained from measured AR concentrations of Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Zn and Pb, two different scenarios present themselves in this area of Wallonia. First, levels of Co, Cr and Ni in the studied soils are similar to the background values of 10, 34 and 24 ppm, respectively. Measured means (10.2, 28.5 and 21.4 ppm, respectively) were less than or equal to background. However, there were examples of extreme values which, while they might be considered unrepresentative outliers, actually demonstrate that relatively isolated 'hot spots' of local contamination do exist and should not be excluded, whatever their origin. Conversely, while mean concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd are clearly higher than background, much lower measured values from certain locations suggest that contamination is not generalized over the entire area. When considering human health risk, Zn, Pb, and Cd are of concern as their concentrations exceed the legal thresholds that can trigger remedial action.

Multiple lines of evidence (i.e., coefficients of variation, summary statistics, background values, enrichment factors, and distribution curves) indicate severe contamination by Cd, Zn and Pb,

and less severe, although still significant, contamination by Cu. This conclusion is consistent with what is known about the mineralogy and composition of the Zn-Pb ores that were processed at the former plant. The pattern of spatial topsoil contamination seen for these MTE is apparently reflective of the Sclaigneaux industrial past and illustrates historical dissemination and aerial deposition of metal-contaminated particulates.

This observation is supported by PCA results. The first studied factor takes into account the variance surrounding Cd, Pb, Zn and Cu concentrations. As shown Table 1, the mean total (AR) concentrations of these four metals were far higher than background values, especially for Zn, Pb and Cd. Elevation about background is strongly indicative of anthropogenic factors, in this case industrial activities. This PCA result supports the EF data which already showed high or extremely high enrichment of topsoil for Zn, Pb and Cd. For the several parameters that are driven by Factor 2, soil concentrations are most likely lithogenic without undo anthropogenic impacts. Factor 3 is reflective of the effects of land use and geology (Ca), while Factor 4 reflects only the influence of the land use factor (TOC and N). It is worth noting that land use (LU) does not appear to have any significant influence on contaminant distribution; only lithology and historical industrial activity are the major drivers.

4.2. Factors associated with spatial variation

In a previous study (Liénard et al., 2011), we evaluated the spatial structure of ST and LU. Only the nugget structure was identified as important for the three ST, while spherical models were relevant for LU. The distance ranges were modeled at 655, 780 and 1390 m, for crop, grassland and forest, respectively. The ranges identified for pH and the soil properties linked to Factor 3 are consistent with the LU ranges, in contrast to TOC and N concentrations. However, in the study area, the forest is bordered mostly by grassland, and the effective distance from forest (typified by high organic matter concentrations) to cropland (low organic matter concentrations) is nearly 2000 m. This is not the case for pH due to a stark contrast between forest and adjacent grassland.

Mapping of soil properties was completed using ordinary kriging from the reduced factors. A map of deciles is given in Fig. 8. The spatial distribution of Factor 1 clearly illustrates Cd, Pb, Zn and Cu contamination by atmospheric deposition originating from the center of the study area, that is, the historical industrial zone. The pattern closely reflects prevailing winds; distance to the source, while the dominant factor accounting for data variability, is not the only one. Distance is also the most important factor to emerge from the ANCOVA. These results imply that elevated Cd, Cu, Pb and Zn concentrations in topsoil (0-20 cm) have the same industrial origin. Data indicate that Co, Cr and

Ni concentrations were not influenced by historical industrial activities and subsequent atmospheric deposition, which is reasonable given that these elements were generally not elevated or concentrated in the processed ore. Cu concentrations appeared to be influenced by wind direction. In the case of Cu, WD2 is highly dissimilar relative to the three other WD factors, suggesting Cu contamination is not necessarily associated with a unique source.

The spatial distribution of Factor 2 is less continuous than Factor 1, with the presence of localized hotspots and coldspots. No clear pattern was found regarding a relationship with LU or ST. However, levels of ST3 under forest and cropland were slightly lower than other combinations, and higher on soils developed from Frasnian rocks.

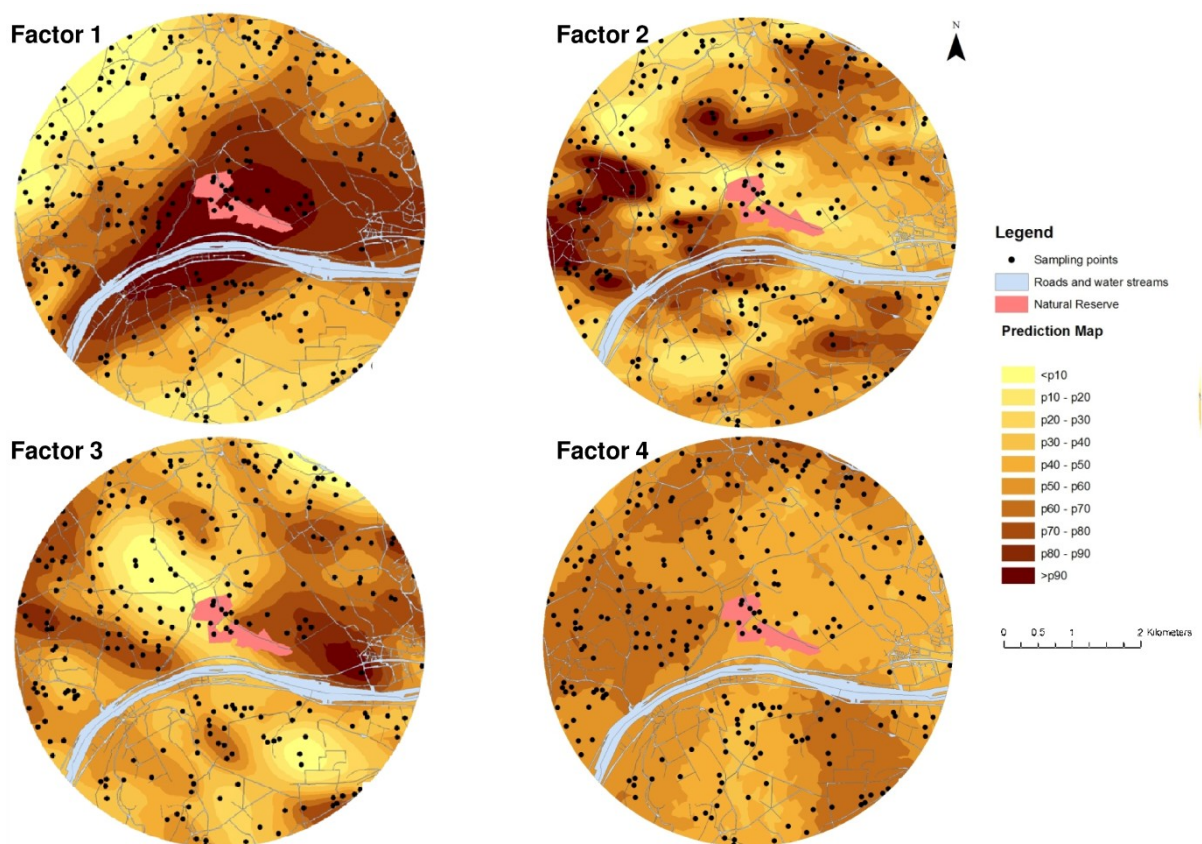


Fig. 8. Maps of soil properties identified by ordinary kriging from the reduced factors.

The Factor 3 map reflects the northwest to southeast orientation of rock outcrops modified by LU. Carbonate rocks tend to make substantial contributions to Factor 3, while forested areas and, to a lesser extent grasslands, yield lower pH soils. There is a dual influence of LU and ST on Factor 4. Forest and grassland soil is clearly higher in organic matter than crop soil. Typical explanations for the results observed in forest soils include the high level of aerial particulate capture by vegetation that occurs in forests, and the higher mobility of TE due to elevated acidity. Regarding ST, the loamy-stony

soils that developed on old Meuse terraces contained more organic matter than loess soils, perhaps in combination with a more clay-like texture.

5. Conclusion

We evaluated the level and extent of MTE contamination in soil collected from within 3 km of a former Zn-Pb ore treatment plant and used various statistical tools to investigate the potential factors influencing spatial distribution of the various metals.

As in many other places in Wallonia, and throughout the world, the lawns of nature reserves constitute the only visible sign of contamination in the landscape. However, we found evidence of large-scale soil contamination from Cd, Pb, Zn and Cu which raises numerous questions about the potential short-term and long-term environmental impacts.

We analysed our results according to various approaches that have been used by numerous researchers to investigate environmental contaminants. The use of an enrichment factor (EF) to quantify natural versus anthropogenic contributions should be used with caution since the extractability of some elements differ largely according to digestion method. The EF can be useful within a given dataset but comparing absolute values to other studies could be problematic. There are alternative techniques that might be employed, such as the local background or geochemical indices (Liang et al., 2013). Regardless of the technique used, some level of qualification should be applied to data analysis to take into account variability in analytical methods and provide a means of comparing to other studies.

Clarke and local references, histograms and box-plots, multivariate and geostatistical analyses yielded convergent clues of the prevailing anthropogenic source for Cd, Zn, Pb and Cu, and the lithogenic origin of other studied MTE. With these analytical data in hand, future study design can better account for geographical boundaries between anthropogenic and natural concentrations.

Analysis of variance using distance as a covariate was helpful in refining the model relative to spatial variation. Indeed, LU and ST appear to make significant contributions to the spatial distribution of soil MTE levels. In particular, LU impacts to the available metal concentration may be due to differences in soil acidity or ion exchange capacity. This is an interesting point to consider since, given the highly significant linear correlations, it is tempting to consider AR and available concentrations as essentially providing redundant information. However, there are key reasons for

distinguishing between these two metal forms that are related to bioavailability and potential toxicity, which will be further elaborated in a separate paper.

A lithogenic effect is apparent as ST3, which presents a different parent material than loessic ST1 and ST2. The current research design places certain restrictions on the extent to which lithology/geology can be used to understand variations in metal concentrations. Since only the three dominant soils present in each quadrant were evaluated in the current investigation, it is important to consider the potential influence of other geochemical signatures in soils of the area.

The establishment of a soil contamination map is only a first step in this assessment as it does not fully answer the question of redistribution of contaminants within the landscape. It does, however, provide a firm basis for further comparisons and assessments. By developing a thorough understanding of the current assessment design and evaluation process, it may be possible to target future sampling efforts to reduce time and monetary expenditures. Regardless, there is little doubt that understanding metal mobility and bioavailability are crucial in determining the fate and effects of soil contaminants.

Suite à l'étude de la distribution spatiale des contaminants sur la zone d'étude de Sclaigieux, il a été constaté un très fort enrichissement en Cd, Pb et Zn dans les horizons de surface échantillonnés à proximité de l'ancienne usine de traitement de minerais. La prochaine étude présentée dans le chapitre 3 abordera la question du transfert en ces trois éléments au sein de différents profils de sol prélevés dans la zone d'étude de Sclaigieux. Ce travail permettra d'évaluer notamment l'évolution des teneurs en éléments traces le long des profils et l'importance des différents facteurs (type de sol, occupation,...) sur la mobilité des éléments traces au sein des profils.

6. References

- Baize, D., 1997. Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France), INRA ed, Paris.
- Bourennane, H., Douay, F., Sterckeman, T., Villanneau, E., Ciesielski, H., King, D., Baize, D., 2010. Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma* 157, 165-174.
- Cambier, P., Schwartz, C., Van Oort, F., 2009. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels, Quae ed, Versailles.
- Colinet, G., Laroche, J., Etienne, M., Lacroix, D., Bock, L., 2004. Intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement* 8, 83-94.
- Critto, A., Carlon, C., Marcomini, A., 2003. Characterization of contaminated soil and groundwater surrounding an illegal landfill (S. Giuliano, Venice, Italy) by principal component analysis and kriging. *Environmental Pollution* 122, 235-244.
- De Nul, R., 2010. Les minéraux des scories métallurgiques de Sclaigneaux (Andenne), in: Goemaere, E. (Ed.), *Terre, pierres et feu en vallée mosane - L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique*. Service géologique de Belgique, Bruxelles, pp. 349-372.
- Dejonghe, L., 1998. Zinc-lead deposits of Belgium. *Ore Geology Reviews* 12, 329-354.
- Dejonghe, L., 2010. Les gisements plombo-zincifères de la région d'Andenne, in: Goemaere, E. (Ed.), *Terres, pierres et feu en vallée mosane. L'exploitation des ressources naturelles minérales de la commune d'Andenne : géologie, industries, cadre historique et patrimoines culturel et biologique*. Service géologique de Belgique, Bruxelles, pp. 285-310.
- Denaeyer-De Smet, S., Duvigneaud, P., 1974. Accumulation de métaux lourds toxiques dans divers écosystèmes terrestres pollués par des retombées d'origine industrielle. *Bulletin De La Société Royale de Botanique Belgique* 107, 147-156.
- Dudka, S., Adriano, D.C., 1997. Environmental impacts of metal ore mining and processing: A review. *Journal of Environmental Quality* 26, 590.
- Facchinelli, A., Sacchi, E., Mallen, L., 2001. Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114, 313-324.
- Graitson, E., 2005. Inventaire et caractérisation des sites calaminaires en Région wallonne. *Natura Mosana* 58, 83-124.
- Graitson, E., San Martin, G., Goffart, P., 2005. Intérêt et particularités des haldes calaminaires wallonnes pour l'entomofaune : le cas des Lépidoptères Rhopalocères et des Orthoptères. *Notes faunistiques de Gembloux* 57, 49-57.

- Hermanns, J.F., Duvigneaud, J., 1996. Gestion biologique d'un site calaminaire : Les options prises dans la réserve naturelle du Rocheux à Theux. *Parcs et Réserves* 51, 2-14.
- Hernandez, L., Probst, A., Probst, J.L., Ulrich, E., 2003. Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Science of the Total Environment* 312, 195-219.
- Khalil, A., Hanich, L., Bannari, A., Zouhri, L., Pourret, O., Hakkou, R., 2013. Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *Journal of Geochemical Exploration* 125, 117-129.
- Lakanen, E., Erviö, R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica* 123, 223-232.
- Liang, S., Li, X., Xu, H., Wang, X., Gao, N., 2013. Spatial-based assessment of heavy metal contamination in agricultural soils surrounding a non-ferrous metal smelting zone. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 91, 526-532.
- Liénard, A., Bock, L., Colinet, G., 2011. Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques: Application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques. *Biotechnologie Agronomie Societe et Environnement* 15, 669-682.
- Lu, X., Li, L.Y., Wang, L., Lei, K., Huang, J., Zhai, Y., 2009a. Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmospheric Environment* 43, 2489-2496.
- Lu, X., Wang, L., Lei, K., Huang, J., Zhai, Y., 2009b. Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1058-1062.
- McLennan, S.M., 2001. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 2.
- Micó, C., Recatalá, L., Peris, M., Sánchez, J., 2006. Assessing heavy metal sources in agricultural soils of an European Mediterranean area by multivariate analysis. *Chemosphere* 65, 863-872.
- Ministère de la Région wallonne, 2008. Décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols. *Moniteur belge* du 18 février 2009 et 6 mars 2009, pp. 14852-14868.
- Mrvić, V., Kostić-Kravljanac, L., Čakmak, D., Sikirić, B., Brebanović, B., Perović, V., Nikoloski, M., 2011. Pedogeochemical mapping and background limit of trace elements in soils of Branicevo Province (Serbia). *Journal of Geochemical Exploration* 109, 18-25.
- Myers, J., Thorbjornsen, K., 2004. Identifying Metals Contamination in Soil: A Geochemical Approach. *Soil and Sediment Contamination* 13, 1-16.
- Nelson, D.W., Sommers, L.E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter, in: Sparks, D.L., Page, A.L., Helmke, P.A., Loeppert, R.H., Soltanpour, P.N., Tabatabai, M.A., Johnston,

C.T., Sumner, M.E. (Eds.), *Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods*. Soil Science Society of America Inc., Madison, pp. 961-1010.

Pereira, B., Sonnet, P., 2007. La contamination diffuse des sols, Rapport analytique sur l'état de l'environnement wallon 2006-2007, MRW - DGRNE ed, Namur, p. 736.

Ramaut, J.L., 1964. Un aspect de la pollution atmosphérique : l'action des poussières de zinc sur les sols et les végétaux dans la région de Prayon. *Les Naturalistes Belges* 45, 133-146.

Reimann, C., De Caritat, P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology* 34, 5084-5091.

Reimann, C., De Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337, 91-107.

Rosengarten, D., 2010. Les milieux calaminaires, la biodiversité au service du patrimoine. *L'Erable* 2, 2-9.

Sipter, E., Rozsa, E., Gruiz, K., Tatrai, E., Morvai, V., 2008. Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens. *Chemosphere* 71, 1301-1307.

Soubrand-Colin, M., Neel, C., Bril, H., Grosbois, C., Caner, L., 2007. Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-

Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French Massif Central. *Geoderma* 137, 340-351.

Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611-627.

Tordoff, G.M., Baker, A.J.M., Willis, A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere* 41, 219-228.

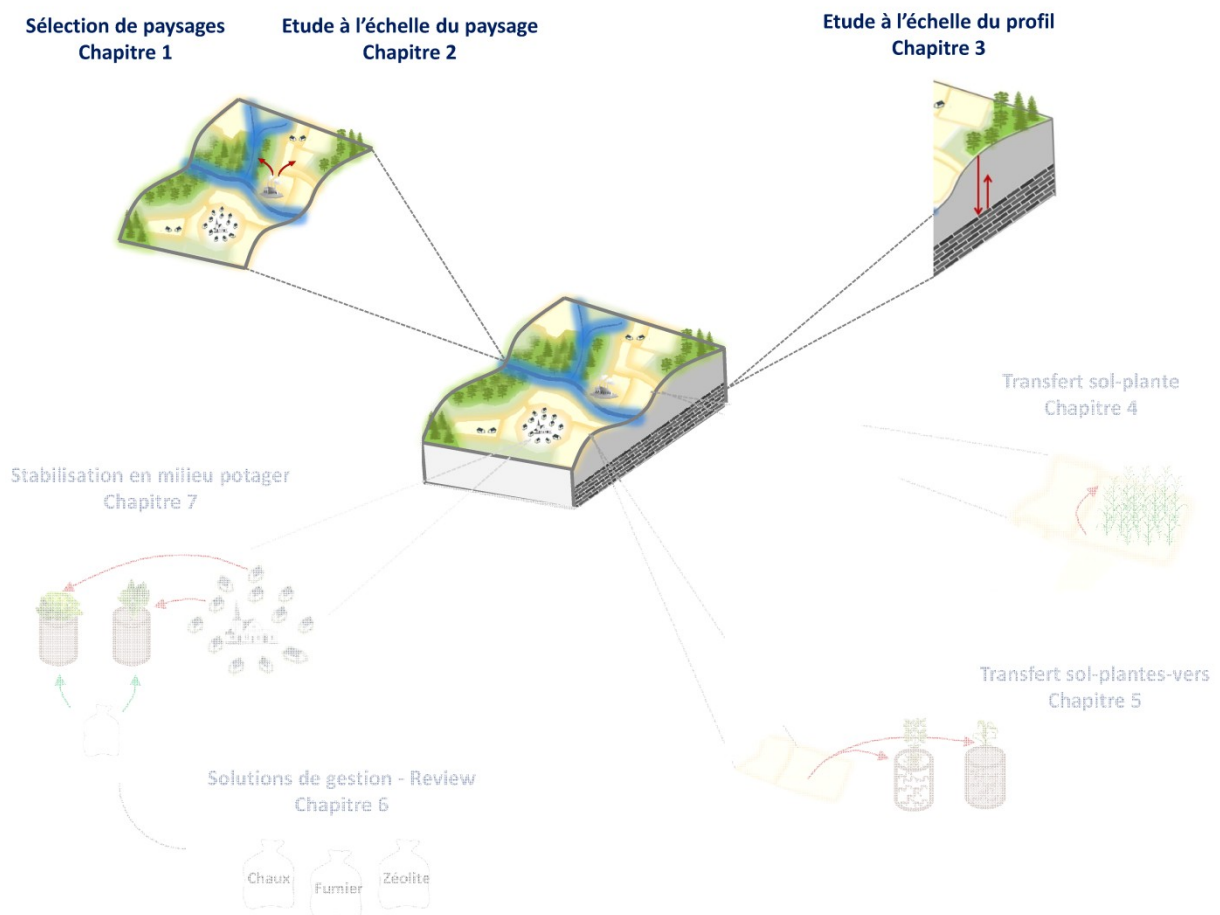
Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China. *Science of the Total Environment* 355, 176-186.

Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J., Lang, X.X., 2014. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration* 136, 40-47.

Zhuang, P., McBride, M.B., Xia, H.P., Li, N.Y., Lia, Z.A., 2009. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of Dabaoshan mine, South China. *Science of the Total Environment* 407, 1551-1561.

Zu, Y., Bock, L., Schwartz, C., Colinet, G., Li, Y., 2011. Availability of trace elements for chinese cabbage amended with lime in a periurban market garden in Yunnan province, China. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 42, 1706-1718.

Chapitre 3: Assessment of vertical contamination of Cd, Pb and Zn in soils around a former ore smelter in Wallonia, Belgium



Liénard A. & Colinet G. Assessment of vertical contamination of Cd, Pb and Zn in soils around a former ore smelter in Wallonia, Belgium. En cours de révision dans *Environmental Earth Sciences*.

Abstract

Concentrations of trace elements (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn) and major elements (Ca, Mg, K, Fe, Al and Mn) as well as pH_{KCl} and total organic carbon (TOC) were measured on 22 profiles located in a 3 km radius of a former ore-treatment plant in Wallonia (Belgium). The enrichment factor (EF), vertical impoverishment factor (VIF) and availability ratio (AR) were used as diagnostic tools of contamination and migration of Cd, Pb and Zn in profiles. The data revealed that the soil profiles are significantly contaminated. The ranges of EFs for Cd (17-3570), Pb (1-2883) and Zn (2-309) are very broad with the higher EF in the topsoil of the profiles. VIFs of subhorizons are rarely above 1. In the few cases with $\text{VIF} > 1$, the main factor explaining is the soil type (in particular, Colluvic Regosols, Luvisols and Cambisols with shale load). Cd, Pb and Zn ARs are strongly correlated with TOC and to a lesser extent with pH_{KCl} ; Pb and Zn ARs are influenced by soil type while land use only has an effect on Zn AR. The Cd availability is independent of these two factors. The contents of trace elements measured in soil profiles are very high, especially in topsoil. At present, the Cd, Pb and Zn vertical distribution shows a low migration from topsoil to deeper levels. However, we must not discount the hazard of a future potential transfer.

1. Introduction

Trace elements (TEs) occur naturally in soils; some are essential micronutrients for plants and animals and are thus important for human health and food production (Hooda 2010). However, as a consequence of industrial activities, accumulation of TEs may occur in the natural environment and they now pose a range of ecological and health problems.

Unlike slag and waste deposits, visual evidence of historical atmospheric contamination is difficult to detect in soils. However, considering factors such as distance from the potential sources of contamination, wind direction, land use or soil type allow a delineation of the contaminated areas and prediction of the spatial distribution of contaminants in surface layers (Godin et al. 1985; Liénard et al. 2014; Othmani et al. 2015). In addition, once deposited on soils, directly or after rain washing of vegetation leaves, metallic particles are subject to biogeochemical processes and can be physically redistributed in the soil and the landscape (Hernandez et al. 2003; Soubrand-Colin et al. 2007; Sterckeman et al. 2000). Chemical reactions can also affect the mobility and bioavailability of the metals according to the soil characteristics and land use.

Furthermore, the total content of TEs in the topsoil does not always originate from anthropogenic sources but can also result from natural processes. To determine the importance of the lithologic contribution compared with anthropogenic origin, some studies have used the enrichment factor (EF) as a discriminating tool (Blaser et al. 2000; Bourennane et al. 2010; Reimann and De Caritat 2000; Reimann and De Caritat 2005; Soubrand-Colin et al. 2007). The EF evaluates for a soil layer the level of enrichment of a given element compared with another one considered as weakly affected by pedogenic processes. The EF is calculated as the ratio of the studied element to the reference element and normalized by the same ratio for the continental crust composition (Reimann and De Caritat 2000; Reimann and De Caritat 2005). It allows identification of the origin of contaminants, i.e. air, atmospheric dusts or precipitations and was used by some authors to detect the level of TEs that are due to anthropogenic inputs (Bourennane et al. 2010; Hernandez et al. 2003; Soubrand-Colin et al. 2007). Regardless of its wide use for estimating topsoil contamination, this method has been criticized for its cut-off values and the assumption of the constancy of traces/reference element ratios in nature (Dung et al. 2013; Reimann and De Caritat 2005). To deal with this argument, many researchers apply a different normalization (e.g. with an uncontaminated natural soil (Manta et al. 2002; Singh et al. 2010)) or they use local background values instead of the average crust composition (Loska et al. 2003; Loska et al. 2004). However, all of these approaches require direct comparison between data on topsoils and on deeper mineral soil layers or the continental crust, and neglect any impact of the biosphere or soil formation processes on the

geochemistry of the Earth's surface (Reimann et al. 2015). Other methods of comparison use the reactivity or the solubility of TEs such as availability ratios (Massas et al. 2010; Massas et al. 2013; Ramos-Miras et al. 2011; Zu et al. 2014) or risk assessment code (De Andrade Passos et al. 2011; Dung et al. 2013). The use of these methods based on the reactive pool of TEs reflects that all species of a particular metal do not present an equal impact with regard to the ecosystem (Dung et al. 2013).

In the south of Belgium (Wallonia), processing of Zn-Pb ore has occurred along the main rivers for at least 200 years. The smelter activities began with locally mined products and continued with imported material. Following this industrial process, substantial air emissions rich in oxides (SO₂, SO₃, NO₂) and particulates enriched with Cd, Pb and Zn (Graitson 2005) have spread throughout the vicinity and have led to significant contamination of soils and the environment. The combination of high acidity and enrichment by TEs has resulted in environmental toxicity that has caused significant adverse effects to many species, communities and ecosystems (Graitson 2005; Graitson et al. 2005; Rosengarten 2010). The metalliferous sites, which are now protected as natural reserves, present the clearest evidence of the impacts of former industrial activity within the present landscape (Liénard et al. 2011). However, metalliferous sites are usually of limited extent (maximum of 75 ha) and located close to the former plants. Nevertheless, recent studies have shown that atmospheric fallout of contaminants has impacted significantly larger areas around old smelters (Douay et al. 2008; Liénard et al. 2014; Sterckeman et al. 2000; Yuan et al. 2013).

In this study, we have studied the fate of Cd, Pb and Zn in soils affected by atmospheric deposition in the vicinity of old smelters. The importance of vertical redistribution of contaminants in soils is questioned and the aims of this paper are to i) characterize the vertical distribution of TEs and soil properties along diverse soil profiles, ii) evaluate enrichment or impoverishment of TEs along the profiles to discriminate anthropogenic or geogenic origin of contaminations and iii) evaluate whether soil type or land use influenced the mobility of contaminants in the selected profiles.

2. Materials and methods

2.1. Study area and soil sampling

Samples were collected from a contaminated area close to a former Zn-Pb ore-treatment site. As shown by Liénard et al. (2014), the main origin of topsoil contamination is the atmospheric fallout of dusts enriched in contaminants, especially Cd, Pb and Zn, from the chimneys of the smelter. Here, the vertical distribution of contaminants has been investigated in 22 soil profiles. They were distributed on both sides of the Meuse valley, 15 on the left bank (LB) and 7 on the right bank (RB), at right angles to the dominant wind direction along a transect (Fig. 1). They were located in the surroundings of the former smelter (maximum 3 km) on various soil types and three land uses (grasslands, crops and forests) (Table 1). The samples were taken according to horizons with a manual auger (maximum 1.2 m), the number of horizons sampled depending on the soil type and depth to bedrock. The identification of horizons was performed according to variations of texture, colour, redox mottles and stone charge.

2.2. Analytical methods

Air-dried samples were sieved at 2.0 mm and a subsample was crushed to 200 μm . Soil pH was measured by creating a slurry in 1 M KCl (pH_{KCl}) (w:v 2:5 ratio). Total organic carbon (TOC) was determined following the Springer-Klee method (Nelson and Sommers 1996). Major (Ca, Mg, K, Fe, Al, Mn) and trace (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) element concentrations were determined after (i) aqua regia digestion following ISO 11466 (referred to as total metal concentration) and (ii) after extraction with $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.5 M) and EDTA (0.02 M) at pH 4.65 (w:v 1:5 ratio) and agitation for 30 min (referred to as available metal concentration) (Lakanen and Erviö 1971). Available Al, Fe, Co, Cr and Ni were not measured. The concentrations in the solutions were measured using flame atomic absorption spectrometry (Varian 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The detection limits for total/available metals were 0.66/0.10 mg/kg (Cd), 0.99/0.15 mg/kg (Cu), 3.33/0.50 mg/kg (Pb) and 0.33/0.05 mg/kg (Zn). As part of the quality control program for the study, a standard reference material certified by BIPEA (RCIL n°2009/2010-463, 15-415-Soils) was used and analysed with each set of samples. The analytical variability, expressed as coefficient of variation (CV), accounted either for less than 20% for the studied elements or was lower than 1 mg/kg.

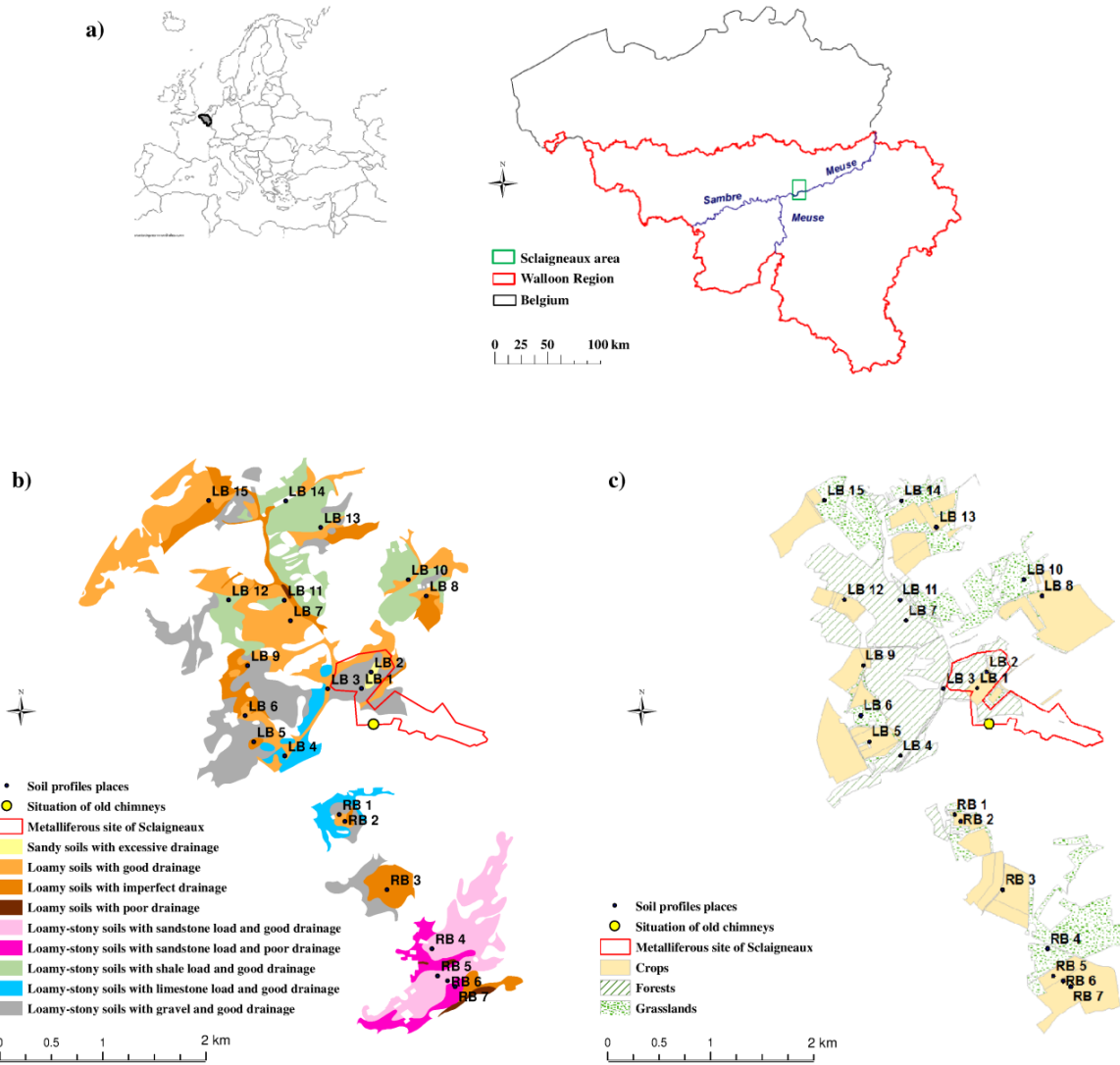


Fig. 1. (a) Location of Belgium in Europe and the study area in Belgium, (b) distribution of soil types with location of profiles, (c) distribution of three land uses with location of profiles.

Table 1. Description of 22 profiles with land use, soil type (Regional Classification, (Bock et al. 2006)), WRB classification (WRB 2014), geologic formation, distance to contamination source, number of sampled horizons and profile depth.

Profile	Land use	Soil type (Regional classification)	WRB classification	Geologic formation	Distance (m)	Number of horizons	Depth max (cm)
RB1	Crop	Loamy soil with good drainage	Haplic Luvisols (Ruptic, Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	910	2	100
RB2	Crop	Loamy soil with good drainage	Nudargic Luvisols (Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	950	3	100
RB3	Crop	Loamy soil with imperfect drainage	Endogleyic Luvisols (Siltic)	Carboniferous Silesian (detritic terrigenous)	1555	2	100
RB4	Grassland	Loamy-stony soil with sandstone load and good drainage	Eutric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Carboniferous Silesian (detritic terrigenous)	2175	2	60
RB5	Crop	Loamy-stony soil with sandstone load and good drainage	Eutric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Carboniferous Silesian (detritic terrigenous)	2435	2	80
RB6	Crop	Loamy-stony soil with sandstone load and good drainage	Eutric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Carboniferous Silesian (detritic terrigenous)	2503	2	80
RB7	Crop	Loamy soil with imperfect drainage	Endogleyic Luvisols (Siltic)	Carboniferous Silesian (detritic terrigenous)	2575	3	100
LB1	Grassland	Loamy-stony soil with gravel and good drainage	Eutric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Paleogenic continental deposits	355	4	50
LB2	Grassland	Sandy soil with good drainage	Arenosols	Paleogenic continental deposits	490	5	95
LB3	Forest	Loamy soil with good drainage	Colluvic Regosols ((Hyper)humic, Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	542	4	60
LB4	Forest	Loamy-stony soil with limestone and good drainage	Dolomitic Cambisols (Humic, Loamic, Ruptic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	885	4	40
LB5	Crop	Loamy soil with imperfect drainage	Endogleyic Luvisols (Ruptic, Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	1140	4	120
LB6	Grassland	Loamy soil with good drainage	Haplic Luvisols (Ruptic, Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	1206	3	100
LB7	Forest	Loamy soil with good drainage	Colluvic Regosols ((Humic, Siltic)	Silurian (detritic terrigenous)	1244	6	100
LB8	Crop	Loamy soil with imperfect drainage	Endogleyic Luvisols (Siltic)	Silurian (detritic terrigenous)	1299	5	110
LB9	Crop	Loamy soil with imperfect drainage	Endogleyic Luvisols (Ruptic, Siltic)	Carboniferous Dinantian (carbonated)	1300	4	100
LB10	Grassland	Loamy soil with good drainage	Colluvic Regosols ((Hyper)humic, Siltic)	Silurian (detritic terrigenous)	1391	4	60
LB11	Forest	Loamy-stony soil with shale load and good drainage	Dystric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Silurian (detritic terrigenous)	1433	5	90
LB12	Crop	Loamy-stony soil with shale load and good drainage	Eutric Cambisols (Loamic, Ruptic)	Silurian (detritic terrigenous)	1789	2	55
LB13	Forest	Loamy-stony soil with shale load and good drainage	Dystric Cambisols (Humic, Loamic, Ruptic)	Silurian (detritic terrigenous)	1908	8	110
LB14	Grassland	Loamy-stony soil with shale load and good drainage	Dystric Cambisols (Humic, Loamic, Ruptic)	Silurian (detritic terrigenous)	2247	7	95
LB15	Grassland	Loamy soil with good drainage	Nudargic Luvisols (Siltic)	Paleogenic continental deposits	2604	4	125

2.3. Diagnosis of contaminations

2.3.1. Enrichment factor (EF)

Some authors (Baize 1997; Colinet et al. 2004; Myers and Thorbjornsen 2004) have demonstrated that Fe and Al concentrations have frequently been used as indicators of natural occurrence of TEs such as Ni, Cr, Zn, Pb or Cd. The EF is the relation between a reference element (Al) and another chemical element (Cd, Cr, Co, Cu,...) according to their concentrations in the crust (McLennan 2001) and studied sample. The formula used to calculate an EF is (Bourenane et al. 2010; Khalil et al. 2013; Reimann and De Caritat 2000):

$$EF = \frac{[E]_{\text{sample}}/[Al]_{\text{sample}}}{[E]_{\text{crust}}/[Al]_{\text{crust}}},$$

where 'E' is the element under consideration. The value of the EF is used as an indicator of contamination. Researchers have generally defined enrichment as occurring when $EF > 2$, the cause of this enrichment being given as anthropogenic contributions (Hernandez et al. 2003; Khalil et al. 2013; Soubrand-Colin et al. 2007). Some authors subdivide EF categories to produce a more detailed indication of the level of contamination (Lu et al. 2009a; Lu et al. 2009b; Sutherland 2000; Yongming et al. 2006): 1) $EF < 2$ indicates deficiency to minimal enrichment; 2) $2 \leq EF < 5$ indicates moderate enrichment; 3) $5 \leq EF < 20$ indicates significant enrichment; 4) $20 \leq EF \leq 40$ indicates very high enrichment and 5) $EF > 40$ indicates extremely high enrichment. Often, this approach is not discriminative enough to realize a comparison of extremely contaminated samples ($EF > 40$).

2.3.2. Vertical impoverishment factor (VIF)

In addition to the EF, we propose to use the VIF, which is a comparison between the surface horizon and another horizon of the profile. The formula used to calculate a VIF is:

$$VIF = \frac{[E]_{\text{horizon}}/[Al]_{\text{horizon}}}{[E]_{\text{surface}}/[Al]_{\text{surface}}}.$$

The VIF is thus a normalization of element concentration in a subsurface horizon compared with the concentration of this element in the surface horizon of the same soil profile. Here, we intend to evaluate the evolution of the elements with depth compared with the surface that we know is contaminated. Al is again used as the reference element. The value of VIF for the surface horizon is always equal to 1. If $VIF < 1$, the studied horizon is depleted relative to the surface horizon

and a surface contamination is highly probable. When VIF > 1, the studied horizon is enriched compared with the topsoil. Higher contents may depend upon either pedogeochemical conditions of soils or external factors such as anthropogenic inputs. Comparison of VIF should also allow estimation of the vertical extent of contamination within one profile.

2.3.3. Availability ratio (AR)

ARs are metal availability indexes normalized for the total metal concentrations because they represent the percentage of available fraction to total metal concentration in soil (Dung et al. 2013; Massas et al. 2013; Ramos-Miras et al. 2011). The ARs are calculated according to the following formula:

$$AR = \frac{Ca}{Ct} \times 10^2,$$

where 'Ca' is the available metal concentration in the sample (CH₃COONH₄ (0.5 M) + EDTA (0.02 M) at pH 4.65 (Lakanen and Erviö 1971)) and 'Ct' is the total metal concentration in the same sample (aqua regia digestion, ISO 11466). AR can be considered as a comparative index for mobility of TEs and thus also as an indicator of the recent soil pollution history (Massas et al. 2010) because exogenous metals are more mobile than metals from soil minerals.

2.4. Statistical methods

Correlation analyses (Pearson correlation matrix) were performed to identify significant relationships between TEs and other soil characteristics (major elements contents, TOC and pH_{KCl}) and between Cd, Pb and Zn ARs and TOC and pH_{KCl} to identify factors of mobility of TEs along profiles.

Homogeneity of variances within stratified subpopulations (soil type and land use) was verified with Levene's test, which is robust for small populations. The effects of soil type and land use on ARs were tested using a one-way ANOVA and differences were considered significant at $p \leq 0.05$. All of the statistical analyses were performed with Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA).

3. Results and discussion

3.1. Statistical analysis of soil profiles

Descriptive statistics of pH_{KCl} , TOC, major elements and TEs for all samples are summarized in Tables 2 and 3.

The pH_{KCl} ranges between 3.4 and 7.4 (Table 2). The lowest pH minima in topsoil and deep horizons were related to forests. In contrast, surface horizons of crops and subsoil of grasslands are less acid and present a narrower range of pH, 5.1-6.9 and 5.2-7.3, respectively. Often, pH values diminish from surface to depth. The increase of pH with depth was only met in a sandy soil (LB2) and a loamy colluvial soil (LB10). Concerning the distribution of pH data, it has a particularly flat peak, as shown by the negative kurtosis index (Table 2). This is the only parameter with Mn AR (depth samples) that shows this pattern of distribution. All other parameters studied present a sharply peaked distribution with a positive kurtosis index.

The range of TOC (Table 2) content is large in surface horizons (0.89-13.24%) and varies between 0.0 and 2.44% in depth. In topsoil, the variability of TOC content depends mainly on land use: 2.41-13.24%, 1.09-5.57% and 0.89-1.65%, for forests, grasslands and crops, respectively. The values of TOC measured in topsoil of grasslands and crops are in the range of the regional database on soil fertility (Genot et al., 2012).

Concerning major nutrient contents, the range of available concentrations encountered is largest for Ca (0.02-564 mg/100 g), followed by Mg (0.22-97.6 mg/100 g), K (0.09-49.1 mg/100 g) and P (0.06-23.7 mg/100 g) (Table 2). The relative variability for K and Mg available concentrations is always higher than those of total concentrations (see Tables 2 and 3). For Ca, the variability of available content is slightly less marked in the deep horizons (coefficient of variation (CV) = 194%) than in topsoil (CV = 223%). This observation is opposite for total contents with CV equal to 140 and 305% for topsoil and depth, respectively. This variability may be explained by diversity of soil type, parent material and land use. The variability of Mg total content is medium (70%) and is mainly linked to land use. Total contents of K as well as Fe and Al are relatively homogeneous, the variability is low (CV < 40%) (Table 3).

Table 2. Descriptive statistics (mg/kg) for available contents of trace and major elements (Lakanen and Erviö 1971), pH_{KCl} and TOC measured on the topsoil horizons (Surface, N = 22), the depth horizons (Depth, N = 22) and all horizons (Profile, N = 85) samples.

Soil parameters	Samples	Min	Max	Mean	Median	SD	CV(%)	Skewness	Kurtosis
Cd	Surface	0.300	53.8	6.13	1.45	12.9	210	3.11	9.73
	Depth	0.100	9.72	1.50	0.327	2.98	199	2.26	3.62
	Profile	0.100	53.8	3.89	0.661	9.05	233	3.81	15.7
Cu	Surface	1.12	61.8	10.4	2.76	16.5	158	2.24	4.28
	Depth	0.446	8.20	1.84	1.15	1.89	103	2.47	6.30
	Profile	0.300	61.8	5.24	2.09	9.81	187	3.82	16.5
Mn	Surface	31.7	628	233	224	155	66.8	0.850	0.520
	Depth	3.90	785	121	50.9	177	147	2.87	9.53
	Profile	3.40	797	157	77.9	180	114	1.89	3.75
Pb	Surface	12.0	3422	440	46.0	869	198	2.60	6.68
	Depth	2.00	4877	261	12.0	1038	398	4.59	21.3
	Profile	2.00	4880	326	27.0	958	294	3.83	14.4
Zn	Surface	6.00	1638	220	46.0	426	195	2.54	5.97
	Depth	0.500	672	64.8	6.50	155	239	3.33	11.9
	Profile	0.500	1638	128	17.0	300	234	3.43	12.1
Ca (mg/100 g)	Surface	0.100	564	68.0	15.7	152	223	2.91	7.53
	Depth	0.200	360	46.0	17.0	89.1	194	2.99	8.51
	Profile	0.020	564	53.0	15.7	114	215	2.96	8.16
Mg (mg/100 g)	Surface	0.480	92.3	12.2	1.48	25.2	207	2.60	6.12
	Depth	0.220	97.6	10.6	1.32	22.6	213	3.19	11.0
	Profile	0.220	97.6	11.5	1.80	22.3	193	2.69	6.61
K (mg/100 g)	Surface	0.360	49.1	8.44	3.19	11.9	141	2.32	5.79
	Depth	0.087	11.0	3.23	0.958	3.71	115	1.26	0.080
	Profile	0.087	49.1	5.41	2.80	7.58	140	3.20	13.7
P (mg/100 g)	Surface	1.55	23.7	8.80	6.98	6.11	69.4	1.23	0.730
	Depth	0.061	3.96	0.945	0.598	1.07	113	1.91	2.82
	Profile	0.061	23.7	3.49	1.18	4.78	137	2.29	5.79
pH_{KCl}	Surface	3.40	6.92	5.64	5.90	1.00	17.8	-0.840	-0.080
	Depth	3.56	7.30	5.54	5.71	1.06	19.1	-0.700	-0.180
	Profile	3.40	7.40	5.47	5.70	1.13	20.7	-0.410	-1.13
TOC (%)	Surface	0.890	13.2	3.10	1.63	2.88	93.1	2.38	6.69
	Depth	0.000	2.44	0.592	0.385	0.623	105	1.91	3.39
	Profile	0.000	13.2	1.62	0.980	2.10	130	3.04	11.80

Table 3. Descriptive statistics (mg/kg) for total contents (aqua regia, ISO 11466) of trace and major elements measured on the topsoil horizons (Surface, N = 22), the depth horizons (Depth, N = 22) and all horizons (Profile, N = 85) samples.

Soil parameters	Samples	Min	Max	Mean	Median	SD	CV(%)	Skewness	Kurtosis
Cd	Surface	0.66	63.5	8.34	2.42	15.8	190	2.85	7.80
	Depth	0.66	12.6	2.25	0.66	3.86	172	2.30	3.74
	Profile	0.66	63.5	5.33	0.98	11.0	207	3.56	13.5
Co	Surface	4.10	23.0	11.9	11.2	4.30	36.1	1.18	2.17
	Depth	0.41	27.0	11.4	11.4	5.54	48.7	0.47	2.49
	Profile	0.41	27.0	11.9	11.8	4.75	39.8	0.16	1.59
Cr	Surface	3.40	44.0	26.8	26.5	7.94	29.6	-0.86	3.19
	Depth	1.22	37.0	24.7	24.5	8.93	36.2	-1.03	1.77
	Profile	1.22	44.0	24.9	25.0	8.20	33.0	-0.79	1.62
Cu	Surface	8.63	189	34.5	18.1	42.3	123	2.80	8.40
	Depth	4.05	32.8	16.2	16.2	5.91	36.4	0.60	2.15
	Profile	3.46	189	22.7	16.6	23.7	105	4.95	30.2
Mn	Surface	122	2798	874	780	536	61.3	2.30	7.60
	Depth	27.0	1457	619	730	367	59.3	0.04	-0.14
	Profile	25.0	2798	715	737	414	57.9	1.48	6.64
Ni	Surface	8.10	75.3	26.8	24.0	14.3	53.3	1.91	5.52
	Depth	2.30	57.0	31.3	30.3	13.9	44.4	-0.12	0.16
	Profile	2.30	75.3	30.9	30.7	14.6	47.2	0.47	0.63
Pb	Surface	23.0	5084	688	115	1225	178	2.63	7.57
	Depth	6.00	10521	554	28.0	2233	403	4.64	21.7
	Profile	6.00	10521	565	79.0	1695	300	4.42	20.6
Zn	Surface	99.0	3774	774	322	1037	134	2.15	3.90
	Depth	43.0	3785	435	166	799	184	3.83	16.12
	Profile	41.7	4038	531	203	896	169	2.85	7.57
Ca (mg/100 g)	Surface	45.0	2760	417	249	582	140	3.49	13.4
	Depth	48.0	13637	945	217	2879	305	4.47	20.5
	Profile	21.0	13637	623	214	1707	274	6.02	42.0
Mg (mg/100 g)	Surface	33.0	1274	366	275	281	76.7	1.98	4.42
	Depth	31.0	1340	418	325	311	74.4	1.66	3.03
	Profile	23.0	2103	432	367	345	79.7	2.30	7.14
K (mg/100 g)	Surface	32.0	500	295	278	107	36.4	-0.43	1.06
	Depth	21.0	631	348	337	134	38.6	-0.39	1.24
	Profile	21.0	631	320	316	123	38.3	-0.35	0.61
Fe (%)	Surface	0.64	3.97	2.38	2.28	0.79	33.4	0.16	0.75
	Depth	0.34	4.23	2.70	2.79	0.89	33.0	-1.18	2.34
	Profile	0.32	4.23	2.52	2.55	0.81	32.2	-0.74	1.07
Al (%)	Surface	0.41	2.28	1.65	1.65	0.42	25.2	-1.13	2.91
	Depth	0.41	3.25	2.09	2.21	0.65	31.4	-0.86	1.31
	Profile	0.41	3.25	1.85	1.80	0.55	29.6	-0.36	0.97

The total content of Al in soils ranges between 0.41% in sandy soils and 3.25% in clayey subsurface horizon of old alluvial deposits. Soils developed from loess deposits (luvisols, colluvic cambisols), shales and sandstones present mean levels between 1.5 and 2.0%, while sandy soils (arenosols) are quite poor in Al and soils on limestone weathering clay or old alluvial deposits appear richer. These levels of content are consistent with previous studies (Colinet et al. 2004; Liénard et al. 2014). It should be noted also that the value proposed for the Upper Crust Composition is much higher (8.04%), which implies that EF will be high in our study area even in the absence of contamination.

For the studied TEs (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb and Zn), two different shapes of distribution were identified. The first type concerns Co, Cr and Ni, which show a symmetrical distribution and a skewness index between 0 and 1 (Table 3 and Fig. 2). The second type of distribution appears clearly left-skewed with a long tail over very highly contaminated points and concerns Cd, Pb and Zn. This is confirmed by the CVs of these three elements (Table 3 and Fig. 2). They all are above 100%, indicating a high variability due to a large data dispersion around the mean and the kind of samples (surface, depth or profiles). Indeed, total Cd, Pb and Zn contents are distributed over wide ranges of concentration, i.e. 0.66-63.5, 6.00-10521 and 42.0-4474 mg/kg, respectively. Total distribution of Cu represents an intermediate situation with a higher variability in topsoil (CV = 123%) than depth (CV = 26.4%).

Concerning EF, topsoil of RB1, RB2, LB1, LB2, LB3 and LB4 are extremely contaminated by Cd, Pb and Zn with $EF > 40$ (Table 4). These six profiles are located near an old source of contamination (maximum 1 km) and the EF values are similar to those calculated by Liénard et al. (2014). Profiles LB1, LB2, LB3 and LB4 are extremely contaminated in Cd, Pb and Zn. There are two forest profiles (LB3 and LB4) located on Carboniferous Dinantian geologic formation. The forest land use is known to present greater TE concentrations than crops or grassland in this area (Liénard et al. 2014). An increase of Pb and Zn EF is observed along the LB3 profile and this can be attributed to the colluvial origin of the horizons and to the location of the profile directly below the metalliferous site. Among the horizons, 100% are 'minimum enriched' in Cd, Pb or Zn and 56%, 31% and 24% are extremely enriched in Cd, Pb and Zn, respectively. These proportions confirm the high contamination of soil profiles with the following enrichment order: $Cd \gg Pb > Zn$. Even if EF remains a good indicator in the depth, it tends to overstate the levels of contamination compared with the total contents measured, which are close to the background values.

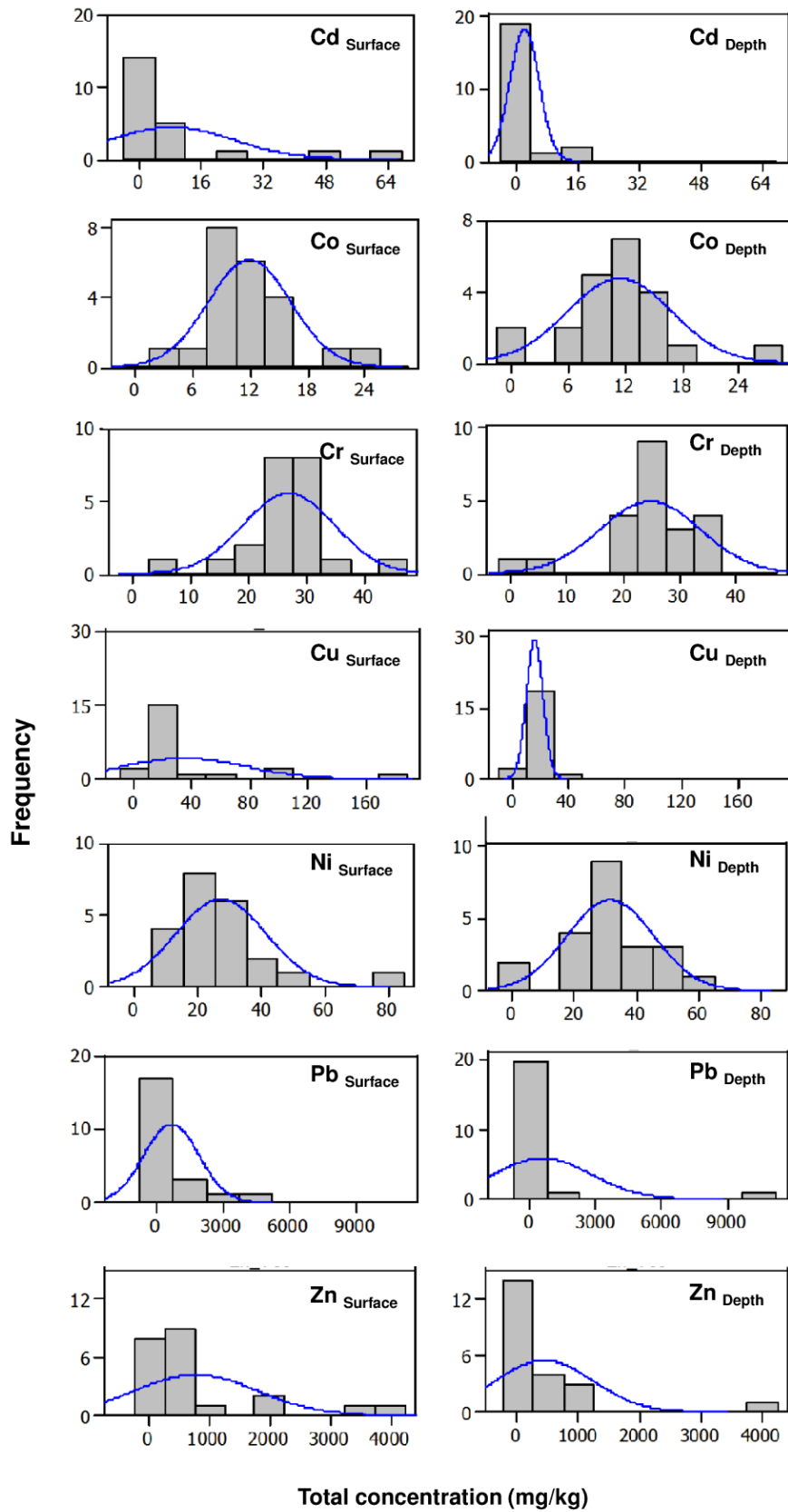


Fig. 2. Cumulative frequency curves for surface and depth horizons for selected elements (N = 22).

Table 4. Distribution of total content (mg/kg), EF, VIF and AR in studied profiles. (* background values: Cd = 0.2 mg/kg, Pb = 25 mg/kg, Zn = 67 mg/kg (Ministère de la Région wallonne 2008)).

Profile	Depth (cm)	Total content *			EF			VIF			AR		
		Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
RB1	0-20	5.48	717	1150	193	149	57.1	1.00	1.00	1.00	45.8	25.6	16.5
	20-100	0.66	60.8	400	21.0	11.4	17.9	0.109	0.076	0.313	96.6	45.2	15.2
RB2	0-20	7.35	1889	1781	259	392	88.4	1.00	1.00	1.00	61.1	47.6	19.1
	30-60	0.66	190	322	17.1	28.9	11.7	0.066	0.074	0.133	48.7	33.7	7.83
	60-100	0.66	78.9	164	17.7	12.5	6.20	0.068	0.032	0.070	16.5	34.3	11.9
RB3	0-40	1.29	65.6	245	71.2	21.3	19.0	1.00	1.00	1.00	88.2	47.9	14.1
	40-100	0.66	6.22	817	22.6	1.25	39.4	0.117	0.008	0.690	16.5	40.2	0.22
RB4	0-30	2.44	93.5	477	109	24.6	30.0	1.00	1.00	1.00	46.6	36.5	5.70
	30-60	0.66	26.7	167	23.9	5.68	8.54	0.220	0.231	0.284	67.4	44.8	4.32
RB5	0-35	1.15	85.8	288	48.9	21.5	17.2	1.00	1.00	1.00	65.4	32.7	3.22
	35-80	0.67	81.2	259	28.6	20.5	15.7	0.586	0.958	0.909	99.3	30.3	3.16
RB6	0-25	0.66	112	333	30.5	30.6	21.7	1.00	1.00	1.00	95.5	34.9	3.24
	25-80	0.66	43.5	196	26.8	10.4	11.2	0.879	0.340	0.518	31.7	31.7	1.78
RB7	0-30	0.98	94.3	203	51.2	29.0	14.9	1.00	1.00	1.00	99.0	47.8	8.36
	30-50	0.66	20.7	92.7	21.4	3.94	4.23	0.418	0.136	0.283	16.5	30.7	2.71
	50-100	0.66	10.4	100	22.4	2.08	4.78	0.438	0.072	0.320	16.5	44.0	3.32
LB1	0-10	21.7	993	1846	1820	489	218	1.00	1.00	1.00	71.2	59.9	45.2
	10-15	17.3	287	1178	1364	133	131	0.750	0.272	0.600	76.5	64.0	25.5
	15-30	18.0	143	920	686	31.9	49.4	0.377	0.065	0.227	74.2	35.8	30.4
	30-50	12.2	81.8	803	301	11.9	28.0	0.165	0.024	0.128	79.8	27.3	33.9
LB2	0-5	7.82	2499	646	1533	2883	178	1.00	1.00	1.00	43.6	90.1	21.2
	5-15	6.63	1014	287	762	685	46.4	0.497	0.238	0.260	66.1	60.2	43.6
	15-60	6.19	202	363	922	177	76.1	0.601	0.061	0.427	71.9	73.4	31.6
	60-80	4.38	46.1	334	567	35.2	61.1	0.370	0.012	0.343	66.1	60.6	34.8
	80-95	2.07	114	134	406	131	37.0	0.265	0.046	0.208	70.8	59.6	39.3
LB3	0-15	63.5	5084	3428	3570	1681	271	1.00	1.00	1.00	84.7	67.3	47.8
	15-25	50.0	6094	3507	2698	1934	267	0.756	1.15	0.982	87.0	66.1	39.2
	25-40	36.4	8563	4038	1977	2736	309	0.554	1.63	1.14	79.1	57.0	25.0
	40-60	12.6	10521	3785	507	2488	214	0.142	1.48	0.789	64.3	46.4	17.8
LB4	0-5	45.0	2104	3774	1667	459	197	1.00	1.00	1.00	72.9	67.8	30.1
	5-15	25.3	1599	2197	830	309	102	0.498	0.673	0.516	78.7	63.9	24.2
	15-30	9.50	870	1024	314	169	47.7	0.189	0.369	0.242	81.1	65.3	22.3
	30-40	10.2	870	1012	332	167	46.4	0.199	0.363	0.236	82.4	66.0	24.5
LB5	0-20	2.88	95.4	235	125	24.3	14.3	1.00	1.00	1.00	71.5	63.1	23.3
	20-50	2.56	87.6	215	106	21.3	12.5	0.848	0.876	0.875	75.7	62.4	25.2
	50-110	0.66	17.0	59.4	23.3	3.53	2.95	0.187	0.146	0.206	16.5	28.4	5.42
	110-120	0.66	6.85	44.5	22.9	1.40	2.17	0.184	0.058	0.152	16.5	43.0	3.74
LB6	0-20	3.92	164	366	192	47.2	25.3	1.00	1.00	1.00	52.5	28.1	23.9
	20-65	1.15	52.1	136	60.2	16.1	10.1	0.313	0.341	0.399	61.8	20.0	20.7

Table 4 Continued. Distribution of total content (mg/kg), EF, VIF and AR in studied profiles. (* background values: Cd = 0.2 mg/kg, Pb = 25 mg/kg, Zn = 67 mg/kg (Ministère de la Région wallonne 2008)).

Profile	Depth (cm)	Total content *			EF			VIF			AR		
		Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn	Cd	Pb	Zn
LB8	0–20	6.21	160	508	328	49.6	37.8	1.00	1.00	1.00	64.6	73.7	20.0
	20–30	5.92	152	484	287	43.4	33.0	0.87	0.87	0.87	74.3	65.3	18.6
	30–50	1.64	56.2	194	58.4	11.8	9.75	0.18	0.24	0.26	62.4	43.9	10.8
	50–70	0.66	26.7	129	23.4	5.56	6.45	0.07	0.11	0.17	51.1	40.9	4.94
	70–110	0.66	12.2	76.3	19.8	2.15	3.23	0.06	0.04	0.09	16.5	46.7	3.13
LB9	0–30	1.19	53.0	310	51.8	13.6	19.1	1.00	1.00	1.00	98.7	59.7	8.44
	30–50	0.66	22.4	100	22.1	4.41	4.71	0.43	0.32	0.25	16.5	30.5	1.87
	50–80	0.66	50.2	144	21.9	9.8	6.72	0.42	0.72	0.35	16.5	24.0	1.45
	80–100	0.66	65.5	211	20.9	12.2	9.42	0.40	0.90	0.49	16.5	20.5	1.50
LB10	0–15	4.60	191	394	207	50.5	24.9	1.00	1.00	1.00	76.1	39.8	14.5
	15–30	4.60	195	419	199	49.6	25.5	0.96	0.98	1.02	78.3	41.5	12.9
	30–40	2.40	93.0	254	105	23.9	15.6	0.51	0.47	0.63	66.7	30.1	11.8
	40–60	1.20	90.0	266	53.3	23.5	16.6	0.26	0.47	0.67	58.3	26.7	11.7
LB11	0–5	0.66	117	142	26.4	27.5	8.00	1.00	1.00	1.00	45.5	38.5	4.23
	5–15	0.66	39.0	95.0	26.5	9.22	5.38	1.01	0.34	0.67	30.3	25.6	4.21
	15–30	0.66	27.0	92.0	24.5	5.88	4.80	0.93	0.21	0.60	38.1	18.5	4.35
	30–60	0.66	21.0	119	22.3	4.17	5.66	0.84	0.15	0.71	75.8	19.0	10.9
	60–90	0.66	21.0	117	21.5	4.02	5.36	0.81	0.15	0.67	75.8	19.0	14.5
LB12	0–20	0.66	37.3	98.8	36.6	12.2	7.72	1.00	1.00	1.00	90.9	49.6	9.28
	20–55	0.66	28.4	115	32.8	8.29	8.02	0.90	0.68	1.04	79.9	45.2	5.03
LB13	0–5	1.70	80.0	187	84.9	23.5	13.2	1.00	1.00	1.00	82.4	52.5	21.4
	5–10	1.70	82.0	185	81.8	23.2	12.5	0.96	0.99	0.95	58.8	46.3	13.5
	10–25	2.70	86.0	272	123	23.0	17.4	1.44	0.98	1.32	63.0	38.4	14.3
	25–60	0.66	39.0	144	29.5	10.2	9.06	0.35	0.44	0.69	90.9	30.8	7.64
	60–70	0.66	19.0	99.0	31.8	5.38	6.71	0.37	0.23	0.51	15.2	26.3	3.03
	70–80	0.66	16.0	81.0	31.4	4.48	5.43	0.37	0.19	0.41	15.2	18.8	2.47
	80–90	0.66	14.0	86.0	33.0	4.11	6.05	0.39	0.18	0.46	15.2	21.4	1.16
	90–110	0.66	16.0	98.0	26.9	3.84	5.63	0.32	0.16	0.43	15.2	18.8	1.02
LB14	0–5	2.40	85.0	268	122	25.4	19.2	1.00	1.00	1.00	62.5	45.9	19.4
	5–10	2.60	98.0	235	122	26.9	15.5	1.00	1.06	0.81	76.9	40.8	20.0
	10–15	1.90	82.0	174	86.3	21.9	11.1	0.71	0.86	0.58	73.7	40.2	18.4
	15–30	5.30	55.0	83.0	241	14.7	5.31	0.48	0.58	0.28	9.4	32.7	12.1
	30–60	0.66	35.0	51.0	29.6	9.25	3.23	0.24	0.36	0.17	30.3	28.6	5.88
	60–70	0.66	26.0	44.0	32.6	7.54	3.06	0.27	0.30	0.16	15.2	19.2	4.55
	70–95	0.66	22.0	43.0	39.6	7.76	3.63	0.32	0.31	0.19	15.2	22.7	6.98
LB15	0–30	0.66	22.8	205	38.5	7.81	16.8	1.00	1.00	1.00	90.9	50.7	7.68
	30–50	0.86	32.6	96.3	41.2	9.24	6.53	1.07	1.18	0.39	86.9	33.5	15.6
	50–85	0.66	9.19	41.7	24.1	1.98	2.15	0.63	0.25	0.13	16.5	23.3	1.64
	85–125	0.66	7.64	56.4	24.2	1.65	2.91	0.63	0.21	0.17	16.5	21.9	0.97

3.2. Correlation of trace elements and soil properties

The correlation matrix data set of all parameters from the soil samples is presented in Table 4. High levels of correlation ($p < 0.001$) were found between Al, Fe and K, Co, Cr and Ni on the one side and between Cd, Cu, Pb, Zn and TOC on the other side (Table 5). The soil concentrations of Al, Fe, Co, Cr, K, Mn and Ni appear to reflect natural geochemical trends driven by the clay and Fe oxides content (Baize and Sterckeman 2001). The geochemical association of Cd, Cu, Pb, Zn and TOC reflects that these metals are deposited on topsoil by anthropogenic sources such as industrial fallout of Cd, Pb, Zn (Bourennane et al. 2010; Liénard et al. 2014) and inflows of livestock manure or fertilizer for Cu deposits (He et al. 2005). The Ca content and pH_{KCl} are not significantly linked to contents of TEs in soils.

3.3. Cd, Pb, Zn vertical distribution

The analysis of total concentrations of Cd shows that mean values are much higher than the regional background value, 0.2 mg/kg (Ministère de la Région wallonne 2008). Of the 22 profiles, only 5 present a slightly contaminated surface horizon with a Cd concentration less than 1 mg/kg (RB6, RB7, LB11, LB12, LB15, see Table 4). The other soils are contaminated and present a wide range of content ranging from 1.1 to 63.5 mg/kg. LB1, LB3 and LB4 have the most contaminated topsoil with 21.7, 63.5 and 45.0 mg/kg, respectively. In these cases, the Cd content decreases rapidly with depth but remains greater than 10 mg/kg. The contamination is obvious for the entire profile of these soils.

Compared with the regional background value of Pb fixed at 25 mg/kg (Ministère de la Région wallonne 2008), only the topsoil (0-30 cm) of LB15 is non-contaminated with 22.8 mg Pb/kg. The surface horizons of all other profiles are considered as contaminated. Some are very severely contaminated with contents equal to 1888, 2104, 2499 and 5084 mg Pb/kg, respectively for RB2, LB4, LB2 and LB3. As a general rule, the total Pb concentration decreases with depth. In some cases, the last horizon of the profile reaches a content lower or equivalent to soil pedogeochemical background: RB3, RB7, LB5, LB6, LB7, LB8, LB11, LB13, LB14 and LB15. For profile LB3 (forest colluvial soil), the depth Pb contents double up compared with the surface to reach a level of 10500 mg/kg.

Table 5. Pearson correlation matrix between total concentrations of various soil parameters ($N = 85$). (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$)

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Ca	Mg	K	Fe	Al	TOC
Co	0.057													
Cr	0.218 *	0.479 ***												
Cu	0.541 ***	-0.014	-0.030											
Mn	0.256 *	0.677 ***	0.495 ***	0.060										
Ni	-0.099	0.794 ***	0.426 ***	-0.008	0.365 **									
Pb	0.671 ***	-0.043	0.186	0.398 ***	0.110	-0.060								
Zn	0.885 ***	0.049	0.299 **	0.454 ***	0.285 **	-0.103	0.866 ***							
Ca	0.246 *	-0.038	0.089	0.061	0.137	0.028	0.248 *	0.230 *						
Mg	0.533 ***	0.271 *	0.389 ***	0.214 *	0.345 **	0.395 ***	0.581 ***	0.545 ***	0.278 *					
K	-0.018	0.353 **	0.730 ***	-0.135	0.354 **	0.393 ***	-0.017	0.044	0.077	0.369 **				
Fe	0.080	0.655 ***	0.753 ***	-0.016	0.465 ***	0.706 ***	0.210	0.213 *	-0.001	0.461 ***	0.626 ***			
Al	-0.118	0.436 ***	0.699 ***	-0.232 *	0.217 *	0.467 ***	-0.106	-0.045	-0.087	0.190	0.728 ***	0.776 ***		
TOC	0.790 ***	0.004	0.290 **	0.605 ***	0.255 *	-0.003	0.578 ***	0.668 ***	0.217 *	0.529 ***	-0.007	0.070	-0.209	
pH _{KCl}	0.319 **	-0.150	0.370 ***	-0.007	0.156	-0.305 **	0.261 *	0.378 ***	0.397 ***	0.106	0.201	0.022	0.110	0.163

The background value of Zn, 67 mg/kg, is exceeded for all surface horizons (Ministère de la Région wallonne 2008). Four soils have a heavily contaminated surface with Zn contents greater than 1000 mg/kg and the content decreases with the depth. This is the case of soils RB1, RB2, LB1 and LB4 with 1150, 1781, 1846 and 3774 mg/kg, respectively. Other soils (RB3, LB3, LB6 and LB13) have a Zn content that increases with depth. For RB3 and LB6, the surface content (250 mg/kg and 366 mg/kg) is multiplied by factors of 3 and 2 to reach the level of the deepest horizon (820 mg/kg and 640 mg/kg). The LB3 surface concentration rises slightly in the third horizon to switch from 3428 to 4040 mg/kg.

Generally, our results show that reference values from legislation (Cd = 0.2 mg/kg, Pb = 25 mg/kg, Zn = 67 mg/kg (Ministère de la Région wallonne 2008)) can be used to characterize the local background value of the study area. In addition, a sampling depth higher than 60 cm can be used to characterize the regional background value because under this depth the measured contents are close to reference values.

3.4. Vertical impoverishment factor

Most subsurface horizons present a VIF < 1 relative to their surface horizons, which indicates a decrease of contamination with depth (Table 4). The deepest horizons have a VIF that reaches a value close to 0. For Cd, this fact implies that topsoil is usually much more Cd contaminated than deeper horizons. This observation is, however, not made for the profiles LB2, LB6, LB7 and LB14 (see Fig. 3a for LB2 and LB7). These four profiles show a small increase of VIF by a maximum of 0.1 unit. In these cases, the VIF rise is not linked to an increase of Cd concentration in the horizon analysed but to the variation of Al. LB13 (Fig. 3a) and LB15 show a rise of VIF in one subsurface horizon (VIF > 1).

Regarding Pb, a first group of soils with all RB soils and 11 soils of LB show constant impoverishment of Pb (VIF < 1 without rise) under the topsoil (see Fig. 3b for LB1, LB2 and LB7). The second type of profile is represented by LB9, where the decrease is not linear and VIF locally increases: from 0.72 to 0.90 between 50-80 cm and 80-100 cm layers. However, Pb content (50 and 65 mg/kg) does not indicate a contamination. The last group clusters the soils with all or a part of VIF > 1 (LB3, LB14 and LB15) (Fig. 3b). The whole LB3 profile has a VIF > 1 (1.15, 1.63, 1.48) with a very strong contamination from 6094 to 10521 mg Pb/kg. In contrast, LB14 and LB15 have only their second horizon with a VIF > 1 (1.06 and 1.18) and a low Pb content of 98 and 33 mg/kg, respectively.

The Zn impoverishment in the horizons compared with topsoil (VIF < 1) is noticed for all studied soils except for LB3, LB6, LB10, LB12 and LB13, which have one or more horizons with a Zn

VIF > 1 (Fig. 3c). The soils RB7, LB2, LB9 and LB11 all have VIF < 1 with total Zn content > 360 mg/kg but VIF increases sometimes along the profile. In spite of a slight increase of VIF, a decrease is generally noted with a change of slope between horizons 2 and 3.

The observation of VIF shows that among the 22 studied profiles only 3 for Cd, 3 for Pb and 5 for Zn present some subsurface horizons with a VIF > 1. The VIF represents the distribution of contaminant along a profile that can be partly explained by properties of soils. Eight profiles that have one or more horizons with VIF > 1 are grouped into three soil types: Colluvic Regosols (LB3, LB10), Luvisols (LB6, LB15) and Cambisols with shale load (LB11, LB12, LB13, LB14). These soils present a large proportion of clays resulting from parental material or colluvial movements. This observation was already noticed for old terrace soils in a previous study (Liénard et al. 2014). The link between clay content and TEs in this context should be viewed as an argument for geogenic contamination (Baize and Sterckeman 2001; Colinet et al. 2004). Land use was not found as a determining factor of differences of evolution TEs with depth. The soil properties associated with the differences of land use are mainly soil reaction (pH) and organic content. In acidic conditions, studied TEs are known to be more mobile and vertical migrations could be furthered in situations with consequent water drainage. On the other side, organic matter plays a role of retention versus TEs with an importance varying according to their respective affinities. In our study, however, no such evidence of subsurface contamination due to intensive leaching was found.

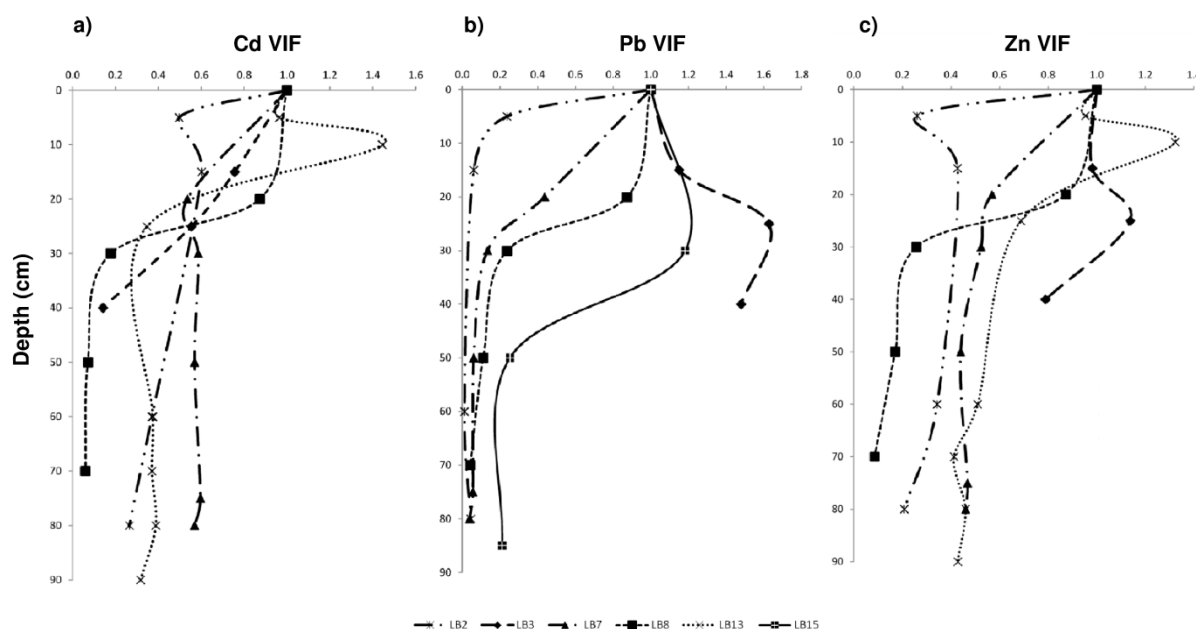


Fig. 3. Vertical evolution of VIF for some selected profiles for (a) Cd, (b) Pb and (c) Zn.

3.5. Availability ratio

As illustrated in Table 6, the AR values for Cd, Pb and Zn are significantly correlated. These three TEs do not have the same mobility in the soil with the following AR order: Cd >> Pb > Zn (see Fig. 4a and Table 4). Zn AR is similar to those presented by Massas et al. (2013). However, Pb AR seems high considering that Pb is not a highly mobile element.

Table 6. Pearson correlation matrix between pH_{KCl} , TOC and availability ratios (ARs) of Cd, Pb and Zn (N = 85) (* $p < 0.05$, ** $p < 0.01$ and *** $p < 0.001$).

	pH_{KCl}	TOC	Cd AR	Pb AR
TOC	0.163			
Cd AR	0.204	0.331 **		
Pb AR	0.287 **	0.501 ***	0.480 ***	
Zn AR	0.252 *	0.503 ***	0.548 ***	0.622 ***

Cd and Pb ARs of topsoil are systematically higher than subsoil horizons; this indicates that the mobility of TEs is greater in the surface. Moreover, the significant correlations between Cd, Pb and Zn ARs and TOC indicate that the availability of these metals in the studied soils is at least partly influenced by TOC variations (Clemente et al. 2008; Linde et al. 2007). This observation cannot be explained by the impact of land use (forest, crop or grassland, see Fig. 4b) or soil type. These factors are not statistically considered as influencing Cd, Pb and Zn ARs in the topsoil. One possible explanation is that both parameters (TOC and ARs) trend to decrease with the depth of profile.

Concerning the profile (all horizons, N= 85), Cd AR was not affected by soil type or land use. Regarding the Pb relative mobility in the profile, AR was influenced by soil type ($F_{6,84} = 8.79$, $p = 0.000$) because a large range of Pb AR is encountered from 18.5 to 90.1, a Dystric Cambisol (loamic, ruptic) and a topsoil of an Arenosol, respectively. In profiles, Zn AR is influenced by land use ($F_{2,84} = 5.20$, $p = 0.007$) with a range of ARs: crops < forests < grasslands. The soil type is already an influencing factor for Zn AR ($F_{6,84} = 13.24$, $p = 0.000$) with the Arenosol which still has the highest AR.

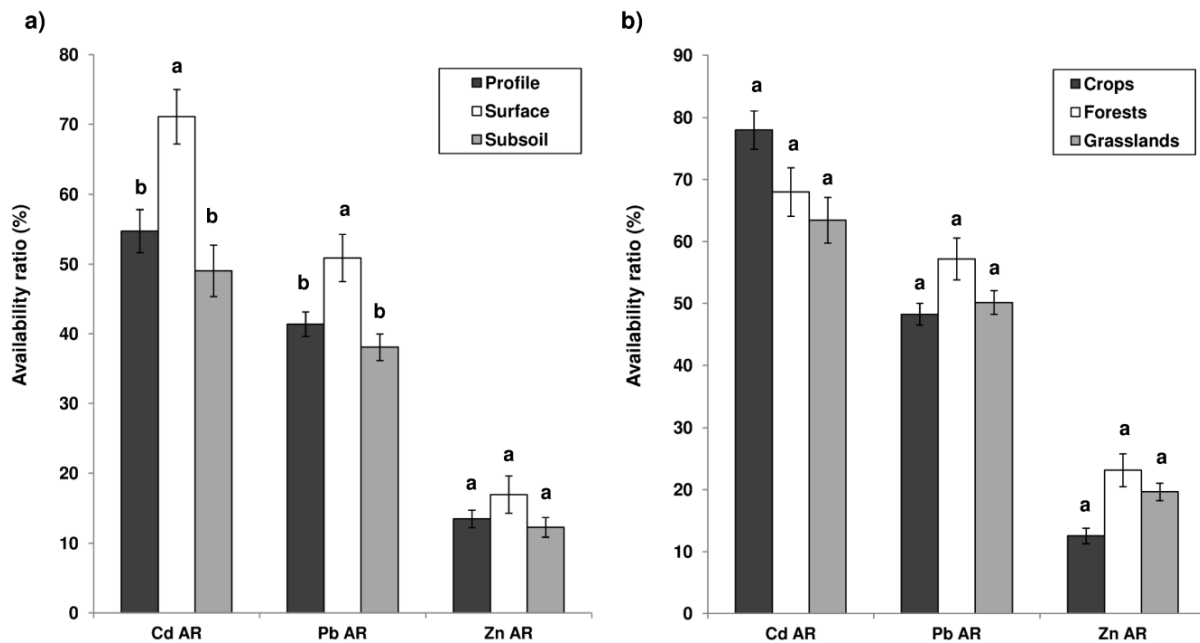


Fig. 4. Mean availability ratio (AR) for Cd, Pb and Zn in a) topsoil horizons (Surface, N = 22), subsoil horizons (N = 63) and all horizons (Profile, N = 85) and b) topsoils of crops (N = 10), forests (N = 5) and grasslands (N = 7) (+/- mean standard error and different letters indicate a significant difference according to Tukey's-test at $p \leq 0.05$).

4. Conclusions

We evaluated the vertical distribution of concentrations of Cd, Pb and Zn in soil profiles collected within 3 km of a former Zn-Pb ore-treatment plant. The contamination of soils was investigated through the use of the EF, the vertical distribution of total contents, the evaluation of migration along the profile through the VIF and the mobility of contaminants with the AR.

The study of contaminant concentrations and their EF shows a strong contamination of topsoil and also very high levels deeper in some profiles. The most significant contamination is observed for profiles sampled on the left bank (LB) up to 1 km from the former smelter in the following order $Cd > Pb > Zn$. For all profiles, the explanation of topsoil contamination is anthropogenic. For all profiles, the major explanation of topsoil contamination is anthropogenic considering (i) that EFs are all greater than 5 which means significant topsoil enrichment, and (ii) that left bank is located under dominant wind.

Regarding the contaminant transfer in the profiles, no systematic migration was found. However, an accumulation of contaminants is recognized in some horizons. This local enrichment depends on soil properties and soil type (colluvic soil, loamy soil and loamy-stony soil with shale stone). By chance, these horizons do not show a large AR, so a migration risk is unlikely.

All results described above suggest that Cd, Pb and Zn contents in profiles are due to past human activities and that the redistribution along profiles through leaching of contaminants is not an important phenomenon. However, although the mobility of contaminants is not excessive, the measured contents are very high, especially in the topsoil. Therefore, we cannot exclude risks to human health and the environment.

Acknowledgements

Elodie Boutique, Aziz Silini and the technical team of the Laboratory of Soil Science participated either in fieldwork, sample preparation or soil analyses and are thanked for their contribution to the project. We also extend our thanks to all of the farmers who allowed us to collect samples in their fields.

L'approche présentée au sein du chapitre 3 a corroboré les précédents résultats du chapitre 2, soit la présence d'un fort enrichissement en Cd, Pb et Zn dans les horizons de surface. Parallèlement, aucun enrichissement n'a été constaté dans le bas des profils et la mobilité au sein de ceux-ci semble faible. Cependant, même si les risques de transfert au sein des profils sont quasi inexistantes, la question du transfert en contaminants de l'horizon de surface vers la plante reste une inconnue. Cette thématique sera développée au sein de l'Axe 2 et plus particulièrement dans le chapitre 4 via l'étude du transfert en Cd et Zn vers de l'orge de printemps récoltée sur des parcelles agricoles de la zone d'étude de Sclaigheaux.

5. References

- Baize D (1997) Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA edn., Paris
- Baize D, Sterckeman T (2001) Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci Total Environ* 264 (1-2):127-139
- Blaser P, Zimmermann S, Luster J, Shotyk W (2000) Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Sci Total Environ* 249 (1-3):257-280
- Bock L, Bah B, Veron P, Lejeune P (2006) Carte des Principaux Types de Sols de Wallonie à 1/250 000. Unité Sol-Ecologie-Territoire (Laboratoire de Géopédologie) et Unité de Gestion des Ressources forestières et des Milieux naturels, Faculté universitaire des Sciences agronomiques de Gembloux, Gembloux, Belgium
- Bourennane H, Douay F, Sterckeman T, Villanneau E, Ciesielski H, King D, Baize D (2010) Mapping of anthropogenic trace elements inputs in agricultural topsoil from Northern France using enrichment factors. *Geoderma* 157 (3-4):165-174. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.04.009>
- Clemente R, Dickinson NM, Lepp NW (2008) Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environ Pollut* 155 (2):254-261. doi:[10.1016/j.envpol.2007.11.024](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.11.024)
- Colinet G, Laroche J, Etienne M, Lacroix D, Bock L (2004) Intérêt d'une stratification pédologique pour la constitution de référentiels régionaux sur les teneurs en éléments traces métalliques dans les sols de Wallonie. *Biotechnol Agron Soc Environ* 8 (2):83-94
- De Andrade Passos E, Alves JDPH, Garcia CAB, Costa ACS (2011) Metal fractionation in sediments of the Sergipe River, Northeast, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 22 (5):828-835
- Douay F, Pruvot C, Roussel H, Ciesielski H, Fourrier H, Proix N, Waterlot C (2008) Contamination of urban soils in an area of Northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Water Air Soil Pollut* 188 (1-4):247-260
- Dung TTT, Cappuyens V, Swennen R, Phung NK (2013) From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Bio* 12 (4):335-353. doi:[10.1007/s11157-013-9315-1](https://doi.org/10.1007/s11157-013-9315-1)
- Genot V, Renneson M, Colinet G, Goffaux M-J, Cugnon T, Toussaint B, Buffet D, Oger R (2012) Base de données sols de REQUASUD : 3ème synthèse. Gembloux
- Godin PM, Feinberg MH, Ducauze CJ (1985) Modelling of soil contamination by airborne lead and cadmium around several emission sources. *Environ Pollut* 10 (2):97-114
- Graitson E (2005) Inventaire et caractérisation des sites calaminaires en Région wallonne. *Natura Mosana* 58 (4):83-124

Graitson E, San Martin G, Goffart P (2005) Intérêt et particularités des haldes calaminaires wallonnes pour l'entomofaune : le cas des Lépidoptères Rhopalocères et des Orthoptères. Notes faunistiques de Gembloux 57:49-57

He ZLL, Yang XE, Stoffella PJ (2005) Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J Trace Elem Med Bio* 19 (2-3):125-140. doi:10.1016/j.jtemb.2005.02.010

Hernandez L, Probst A, Probst JL, Ulrich E (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *Sci Total Environ* 312 (1-3):195-219

Hooda P (2010) Trace Elements in Soils. Wiley,

Khalil A, Hanich L, Bannari A, Zouhri L, Pourret O, Hakkou R (2013) Assessment of soil contamination around an abandoned mine in a semi-arid environment using geochemistry and geostatistics: Pre-work of geochemical process modeling with numerical models. *J Geochem Explor* 125 (0):117-129. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.11.018

Lakanen E, Erviö R (1971) A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica* 123:223-232

Liénard A, Bock L, Colinet G (2011) Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques: Application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques. *Biotechnol Agron Soc Environ* 15 (2):669-682

Liénard A, Brostaux Y, Colinet G (2014) Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J Geochem Explor* 147:107-116. doi:10.1016/j.gexplo.2014.07.014

Linde M, Öborn I, Gustafsson JP (2007) Effects of changed soil conditions on the mobility of trace metals in moderately contaminated urban soils. *Water Air Soil Pollut* 183 (1-4):69-83. doi:10.1007/s11270-007-9357-5

Loska K, Wiechula D, Barska B, Cebula E, Chojnecka A (2003) Assessment of arsenic enrichment of cultivated soils in Southern Poland. *Pol J Environ Stud* 12 (2):187-192

Loska K, Wiechulła D, Korus I (2004) Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International* 30 (2):159-165. doi:10.1016/S0160-4120(03)00157-0

Lu X, Li LY, Wang L, Lei K, Huang J, Zhai Y (2009a) Contamination assessment of mercury and arsenic in roadway dust from Baoji, China. *Atmos Environ* 43 (15):2489-2496

Lu X, Wang L, Lei K, Huang J, Zhai Y (2009b) Contamination assessment of copper, lead, zinc, manganese and nickel in street dust of Baoji, NW China. *J Hazard Mater* 161 (2-3):1058-1062

Manta DS, Angelone M, Bellanca A, Neri R, Sprovieri M (2002) Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *Sci Total Environ* 300 (1–3):229-243. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00273-5

- Massas I, Ehaliotis C, Kalivas D, Panagopoulou G (2010) Concentrations and availability indicators of soil heavy metals; The case of children's playgrounds in the city of Athens (Greece). *Water Air Soil Pollut* 212 (1-4):51-63. doi:10.1007/s11270-009-0321-4
- Massas I, Kalivas D, Ehaliotis C, Gasparatos D (2013) Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ Monit Assess* 185 (8):6751-6766. doi:10.1007/s10661-013-3062-1
- McLennan SM (2001) Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem Geophys Geosyst* 2 (4)
- Ministère de la Région wallonne (2008) Décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols. *Moniteur belge* du 18 février 2009 et 6 mars 2009,
- Myers J, Thorbjornsen K (2004) Identifying Metals Contamination in Soil: A Geochemical Approach. *Soil and Sediment Contamination* 13 (1):1-16. doi:10.1080/10588330490269732
- Nelson DW, Sommers LE (1996) Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: Sparks DL, Page AL, Helmke PA et al. (eds) *Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods*, vol sssabookseries. vol methodsofsoilan3. Soil Science Society of America Inc., Madison, pp 961-1010. doi:10.2136/sssabookser5.3.c34
- Othmani MA, Souissi F, Durães N, Abdelkader M, da Silva EF (2015) Assessment of metal pollution in a former mining area in the NW Tunisia: spatial distribution and fraction of Cd, Pb and Zn in soil. *Environ Monit Assess* 187 (8). doi:10.1007/s10661-015-4734-9
- Ramos-Miras JJ, Roca-Perez L, Guzmán-Palomino M, Boluda R, Gil C (2011) Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). *J Geochem Explor* 110 (2):186-192. doi:10.1016/j.gexplo.2011.05.009
- Reimann C, De Caritat P (2000) Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ Sci Technol* 34 (24):5084-5091
- Reimann C, De Caritat P (2005) Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci Total Environ* 337 (1-3):91-107
- Reimann C, Fabian K, Schilling J, Roberts D, Englmaier P (2015) A strong enrichment of potentially toxic elements (PTEs) in Nord-Trøndelag (central Norway) forest soil. *Sci Total Environ* 536:130-141. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.032
- Rosengarten D (2010) Les milieux calamitaires, la biodiversité au service du patrimoine. *L'Erable* 2:2-9
- Singh R, Singh DP, Kumar N, Bhargava SK, Barman SC (2010) Accumulation and translocation of heavy metals in soil and plants from fly ash contaminated area. *Journal of Environmental Biology* 31 (4):421-430
- Soubrand-Colin M, Neel C, Bril H, Grosbois C, Caner L (2007) Geochemical behaviour of Ni, Cr, Cu, Zn and Pb in an Andosol-Cambisol climosequence on basaltic rocks in the French

Massif Central. *Geoderma* 137 (3-4):340-351.
doi:10.1016/j.geoderma.2006.08.017

Sterckeman T, Douay F, Proix N, Fourrier H
(2000) Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils
near smelters in the North of France. *Environ
Pollut* 107 (3):377-389

Sutherland RA (2000) Bed sediment-
associated trace metals in an urban stream, Oahu,
Hawaii. *Environ Geol* 39 (6):611-627

WRB (2014) World Reference Base for Soil
Resources 2014. International soil classification
system for naming soils and creating legends for
soil maps. World Soil Resources Reports No. 106.
FAO, Rome

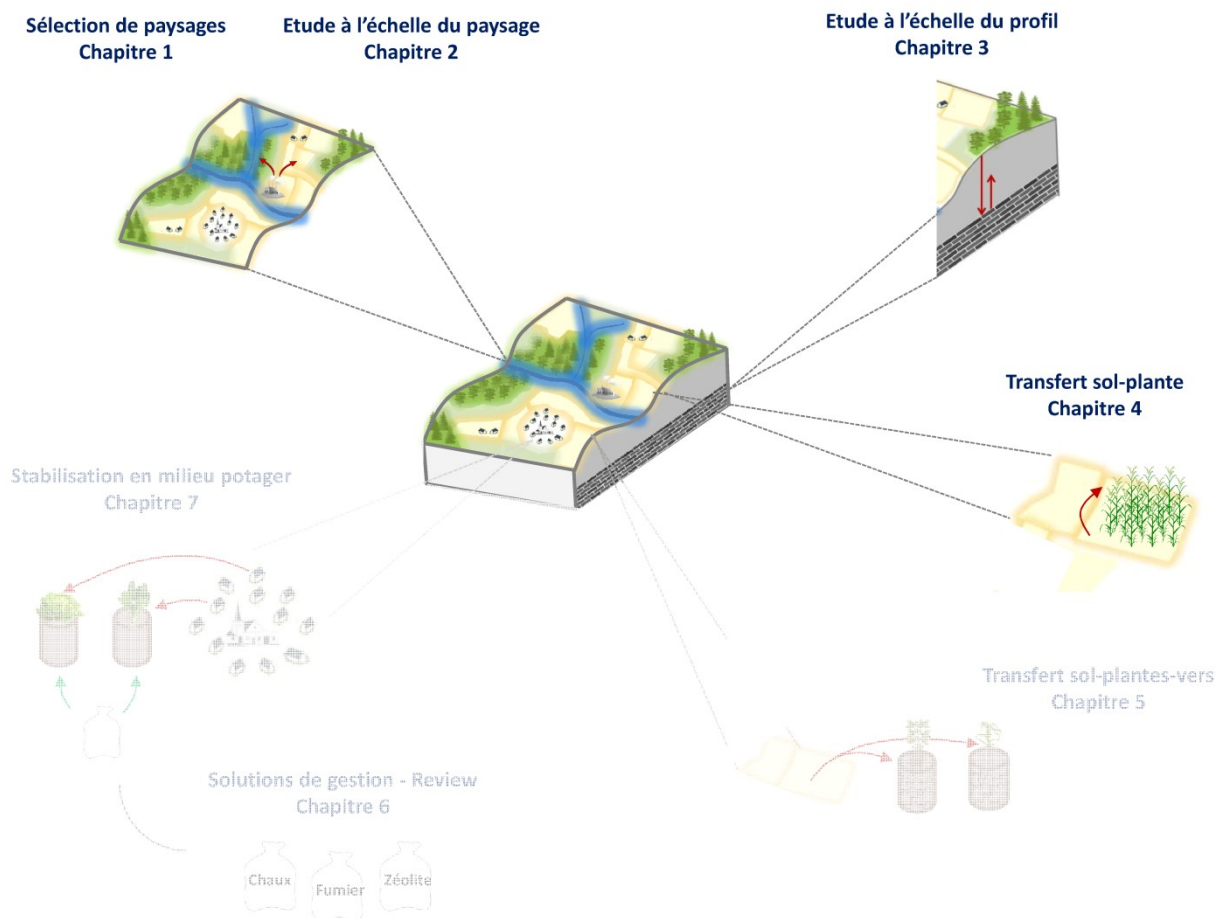
Yongming H, Peixuan D, Junji C,
Posmentier ES (2006) Multivariate analysis of
heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an,
Central China. *Sci Total Environ* 355 (1-3):176-186.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.
026

Yuan G-L, Sun T-H, Han P, Li J (2013)
Environmental geochemical mapping and
multivariate geostatistical analysis of heavy metals
in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron &
Steel Factory, Beijing, China. *J Geochem Explor* 130
(0):15-21.
doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.01
0

Zu Y, Bock L, Schwartz C, Colinet G, Li Y
(2014) Mobility and distribution of lead, cadmium,
copper and zinc in soil profiles in the peri-urban
market garden of Kunming, Yunnan Province,
China. *Arch Agron Soil Sci* 60 (1):133-149

Axe 2 : Détermination du transfert sol-
plante et sol-plante-vers de terre en
éléments traces en milieu agricole

Chapitre 4 : Evaluation du transfert de Cd et Zn vers l'orge de printemps : application terrain en sol contaminé et non contaminé



1. Introduction

Le cadmium (Cd) est un élément connu notamment pour sa phytotoxicité (Das et al., 1997 ; Hasan et al., 2009 ; Sigel et al., 2013) et son caractère carcinogène (Ryan et al., 1982 ; Dokmeci et al., 2009 ; Borchers et al., 2010 ; Buruiana et al., 2015). Par ailleurs, le zinc (Zn) est un oligo-élément qui peut devenir phytotoxique lorsqu'il se rencontre en grande quantité dans le sol (Påhlsson, 1989 ; Hooda, 2010). Sa phytotoxicité apparaît pour des teneurs en Zn disponible de l'ordre de 120 mg/kg (Mench et al., 2004). Cd et Zn sont souvent des co-contaminants c'est-à-dire qu'ils ont des origines communes tels que les déchets miniers (Schaidler et al., 2007 ; Hooda, 2010), les émissions de fonderie (Sterckeman et al., 2000 ; Alloway, 2013 ; Yuan et al., 2013 ; Liénard et al., 2014), les amendements et engrais agricoles (Lee et al., 1975 ; François et al., 2009 ; Gupta et al., 2014).

Cd et Zn se comportent de façon analogue dans les sols et les plantes. Dans les sols, leur mobilité est principalement influencée par le pH et par des réactions de sorption avec la matière organique, les oxydes de Fe et de Mn et les argiles. Au niveau des plantes, l'absorption du Cd est comparable à celle du Zn. Cependant, l'absorption du Cd n'est pas régie par les limites physiologiques de la plante. Certaines études ont montré que l'absorption du Cd augmente avec l'augmentation des concentrations en Cd dans le sol (Singh et al., 1998 ; Alloway, 2013). Néanmoins, certaines plantes comme *Noccaea caerulescens* (J.&C. Presl) FK Mey ou *Arabidopsis halleri* L. développent des stratégies de résistance à la toxicité d'éléments traces, en particulier au Cd (Furini, 2012 ; Küpper et al., 2013).

Lorsque Cd et Zn pénètrent dans la plante, une partie est accumulée et transférée dans les tissus tandis que l'autre partie est transloquée dans le grain (Sigel et al., 2013 ; Yamaji et al., 2014). Même si ce transport au sein de la plante repose sur des mécanismes difficiles à appréhender, il dépend principalement des transporteurs de métaux présents dans la plante. Ces transporteurs régissent le prélèvement et la distribution du métal (Furini, 2012) parmi lesquels ceux localisés dans les nœuds des tiges des céréales (Yamaji et al., 2014). Parallèlement, il est à noter que les cultures céréalières sont considérées par certaines études comme potentiellement déficientes en Zn (Brown et al., 2001 ; Alloway, 2009).

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié le transfert en Cd et Zn du sol vers une céréale, l'orge de printemps. Pour ce faire, nous avons comparé des orges récoltées dans une zone contaminée par Cd et Zn suite à des activités de traitements de minerai de zinc et de plomb à des orges récoltées sur une zone témoin éloignée d'activités anthropiques similaires. Les objectifs sont :

i) évaluer les transferts sol-plante en Cd et Zn, ii) déterminer les propriétés des sols et des plantes qui déterminent ce transfert et iii) estimer l'état de contamination des grains d'orge récoltés.

2. Matériel et méthodes

2.1. Echantillonnage des sols et prélèvement des plantes

Des échantillons d'orge de printemps (*Hordeum vulgare* L.) ont été prélevés au sein de deux zones (Figure 1a). La première est la zone contaminée de Sclaigneaux (Liénard et al., 2014) dans laquelle 18 prélèvements d'orges ont été effectués (Figure 1b). La seconde zone est localisée sur une parcelle d'essai de la ferme expérimentale de Gembloux Agro-Bio Tech et est considérée comme zone témoin (Figure 1c). Au sein de cette zone, 10 prélèvements d'orges ont été réalisés. Pour chaque prélèvement de plantes, un échantillonnage ponctuel de sol a été effectué à la tarière dans l'horizon de surface (0-20 cm). Toutes les plantes d'orges ont été récoltées au stade phénologique 89 sur l'échelle BBCH soit à maturation complète des grains (Witzenberger et al., 1989 ; Lancashire et al., 1991). Par la suite, elles ont été divisées en trois sous-échantillons dénommés : tige, épi et grain. Le sous-échantillon « tige » reprend les tiges feuillées et l'épi correspond aux barbes avec le reste de l'épi une fois les grains ôtés.

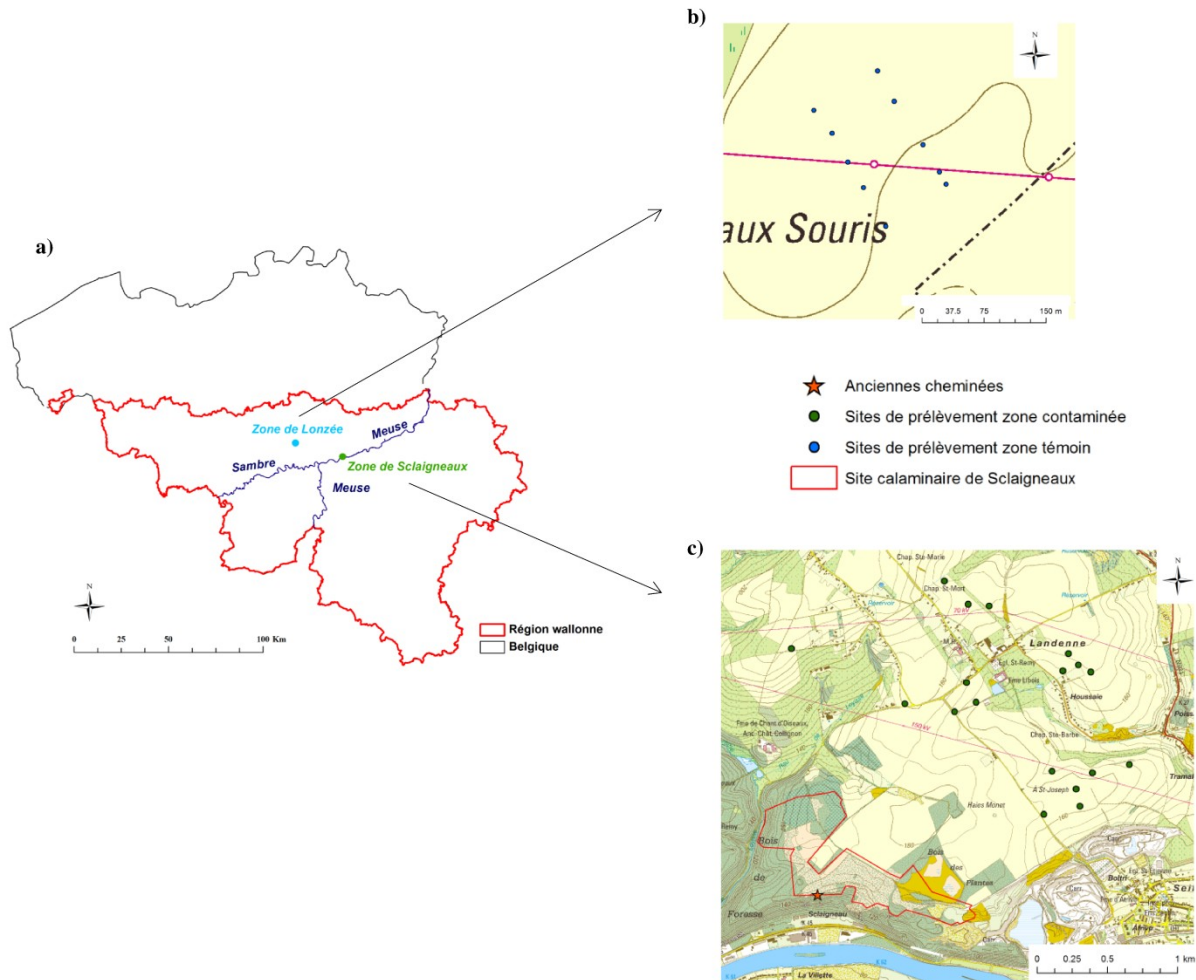


Figure 1. Localisation des lieux de prélèvements à l'échelle de a) la Belgique, b) la zone témoin et c) la zone contaminée de Sclaigieux.

2.2. Analyses chimiques

Préalablement aux analyses, les échantillons de sol ont été tamisés à 2 mm et un sous-échantillon a été broyé à 200 μm . Les pH_{eau} et pH_{KCl} (1 M) ont été mesurés par potentiométrie après agitation durant 2 h de 20 g de terre dans 50 ml de solution puis centrifugation à 3.000 tours/min pendant 10 min. Le carbone organique total (COT) a été déterminé par la méthode de Springer-Klee modifiée (Nelson et al., 1996). L'azote total (NT) a été estimé via la méthode Kjeldahl modifiée (Nelson et al., 1996). Les concentrations pseudo-totales en éléments traces (Cd, Cu, Pb, Zn) et en éléments majeurs (Ca, Mg, K, Mn, Fe, Al) ont été déterminées par digestion à l'eau régale selon la norme ISO 11466 et mesurées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Les concentrations disponibles en éléments traces (Cd, Cu, Pb, Zn) et en éléments majeurs (Ca, Mg, K, Mn, P) ont été extraites à l'acétate d'ammonium 0,5 N + EDTA

tamponné à pH 4,65 (Lakanen et al., 1971) et mesurées par AAS à l'exception du P qui a été mesuré par colorimétrie à 430 nm.

Après récolte, les plantes ont été lavées à l'eau de ville, rincées à l'eau distillée. Ensuite, chaque plante a été séparée en trois sous-échantillons (grain, tige, épi) séchés pendant 48h à 40°C avant d'être broyés à l'aide d'un broyeur à couteaux en titane (Retsch; Grindomix GM200). Les concentrations en Cd et Zn dans les grains, les tiges et les épis ont été mesurées par AAS après minéralisation dans un mélange $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (Miller, 1998). Les concentrations en Pb ont également été estimées mais la grande majorité des concentrations grains sont en dessous de la limite de quantification. Ce paramètre plante ne sera donc pas présenté et discuté. Les limites de quantification pour les concentrations dans la plante sont 0,004 mg/kg (Cd), 0,038 mg/kg (Pb) et 0,019 mg/kg (Zn) après ajout d'un tube ACT (Atom Concentration Tube). L'ACT est un tube de quartz qui est positionné dans la flamme afin d'augmenter de 2 à 3 fois la sensibilité de l'AAS.

2.3. Evaluation du transfert sol-plante

La méthode la plus courante pour modéliser le transfert d'éléments du sol et plus précisément de la solution du sol vers les plantes est l'utilisation de facteurs de transfert empiriques. Ces facteurs de transfert reposent sur l'hypothèse d'une relation linéaire entre les teneurs dans le sol et les concentrations dans la plante. Même si le nom de ce facteur de transfert varie d'un auteur à l'autre, facteur de transfert (TF) (Raguž et al., 2013), facteur de bio-accumulation (BAF) (Abdu et al., 2011), coefficient d'accumulation biologique (BAC) (Fitz et al., 2002) et facteur de bioconcentration (BCF) (Sharma et al., 2006 ; Sipter et al., 2008 ; Novotná et al., 2015), il est majoritairement exprimé comme le rapport entre une concentration dans la plante et une concentration dans le sol exprimée en matière sèche pour un élément :

$$\text{BCF} = \frac{\text{Concentration plante}}{\text{Concentration sol}}$$

2.4. Analyses statistiques

2.4.1. Présentation des analyses classiques

L'analyse du facteur de bioconcentration (BCF) en Cd et Zn pour les grains, tiges et épis a été réalisée à l'aide d'une analyse de la variance à un facteur (AV1), le facteur contamination. Lorsque la différence était significative, une comparaison des moyennes a été réalisée par le test de Tukey.

Une matrice de corrélation a été réalisée entre les paramètres plantes (Cd_{Grain} , Cd_{Tige} , Cd_{Epi} , Zn_{Grain} , Zn_{Tige} et Zn_{Epi}) sur la population générale. Une seconde matrice de corrélation a été calculée entre les concentrations dans le grain (Cd et Zn) et les paramètres du sol (pH_{eau} , pH_{KCl} , COT, NT, éléments disponibles et totaux mesurés).

Des modèles de régression ont été réalisés afin d'estimer les concentrations Cd_{Grain} et Zn_{Grain} à partir des paramètres sol (pH_{eau} , pH_{KCl} , COT, NT, éléments disponibles et totaux mesurés).

Tous ces traitements statistiques ont été effectués à l'aide du logiciel Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA). La normalité des sous-populations pour Cd_{Grain} et Zn_{Grain} a été vérifiée par le test de Ryan-Joiner. Les différences ont été considérées comme significatives à $p \leq 0,05$.

2.4.2. Présentation de l'analyse Cate-Nelson

Une analyse Cate-Nelson a été effectuée sur la population générale afin de calibrer une réponse Cd_{Grain} ou Zn_{Grain} selon les teneurs totales en Cd ou en Zn mesurées dans les sols. Une analyse Cate-Nelson est une technique traditionnellement utilisée en agronomie, en particulier pour calibrer des données d'essai sol à une réponse prévue de la culture (Mangiafico, 2013) telle qu'un rendement ou une concentration plante (Dang et al., 1993 ; Collins et al., 2004 ; Mallarino et al., 2005 ; Zare et al., 2009 ; Nikoli et al., 2016).

L'analyse Cate-Nelson consiste à diviser les données en deux groupes : i) les données pour lesquelles un changement dans la variable x (teneur sol) est susceptible de correspondre à une réponse dans la variable y (concentration grain) et ii) les autres données pour lesquelles un changement de la variable x est peu probable d'engendrer un changement de la variable y. Ainsi, la relation entre deux variables (x et y) peut être présentée à l'aide d'un graphique (Figure 2) subdivisé en quatre quadrants dans lesquels les points sont projetés ; à partir de deux valeurs x et y dites critiques. Il s'agit en fait des valeurs qui permettent de maximiser le nombre de données dans les quadrants IV et II et minimiser celles dans les quadrants I et III.

Les quadrants IV et II correspondent à des zones dans lesquelles les valeurs de x et y sont toutes deux relativement faibles ou élevées, respectivement. On peut ainsi considérer que la logique de relations teneur dans la plante (y) en fonction de la teneur dans le sol (x) y est globalement respectée. A l’opposé, les quadrants I et III ne respectent pas le modèle prédictif.

Une analyse de la variance (AV1) en fonction du facteur quadrant est réalisée afin d’obtenir la part de la variance expliquée par le modèle (R^2 = coefficient de détermination). Au préalable, chaque échantillon se voit attribuer un quadrant (quadrant II ou IV) en fonction de sa valeur en x.

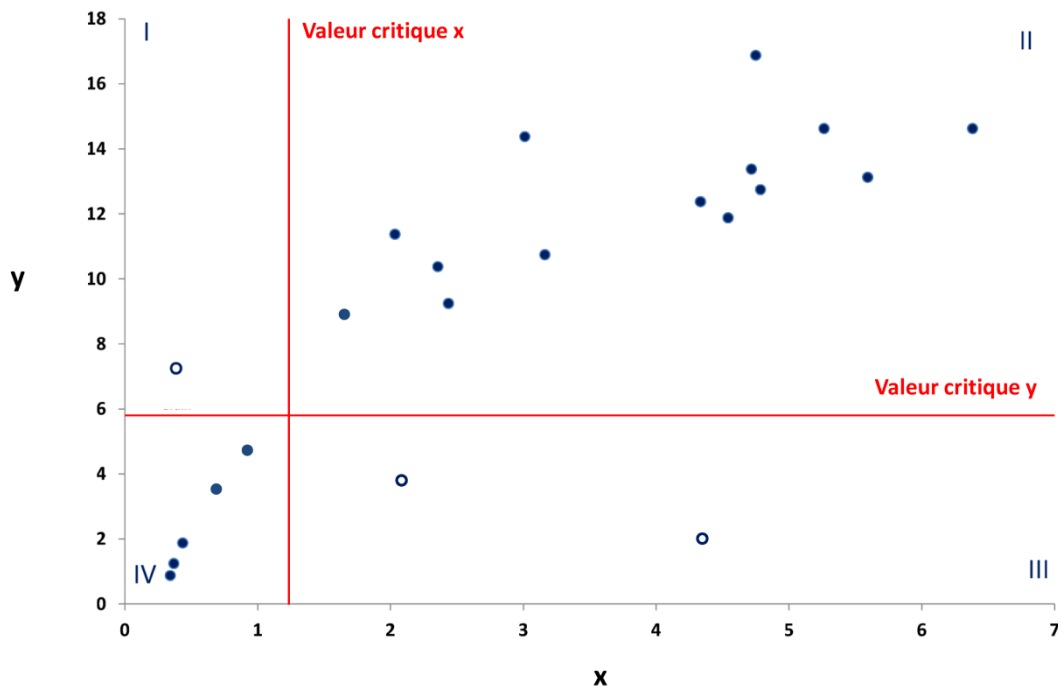


Figure 2. Exemple d’un résultat final d’une analyse de Cate-Nelson (cercles vides : données ne répondant pas au modèle prédictif, cercles pleins : données répondant au modèle prédictif)

3. Résultats

3.1. Sols

Les statistiques descriptives du pH_{eau} , du pH_{KCl} , du COT, du NT, des éléments majeurs et des éléments traces pour les deux zones d'étude sont reprises dans le tableau 1.

Les résultats montrent que les sols prélevés sur la zone de Sclaigieux sont fortement contaminés en Cd, Pb et Zn. Les sols témoins ne dépassent pas la valeur de référence (VR) (Ministère de la Région wallonne, 2008) pour Pb et Zn par contre les teneurs en Cd total sont légèrement au dessus de la VR avec une gamme allant de 0,263 à 0,428 mg/kg. Les gammes de pH des deux zones sont similaires avec des moyennes de pH_{KCl} de 7,09 et 7,25 pour les sols de Sclaigieux et les sols témoins, respectivement. Par contre, les teneurs mesurées en COT, NT, Ca, Mg, K et P disponibles dans les sols de Sclaigieux sont en moyenne supérieures à celles des sols témoins. Les rapports entre teneurs disponibles et totales pour Cu et Cd sont assez semblables pour les deux zones d'étude avec des ratios d'environ 25 et 70 %, respectivement. Par ailleurs, la fraction disponible en Pb et Zn par rapport à la teneur totale est plus importante dans les sols de Sclaigieux avec des ratios de l'ordre de 61 % et 17 % contre 37 % et 11 % pour Pb et Zn en zone témoin.

3.2. Concentrations en Cd et Zn dans les plantes

Les concentrations en Cd et Zn mesurées dans la tige, l'épi et le grain d'orge sont toutes corrélées les unes aux autres comme présenté au tableau 2. Certaines relations sont très fortes avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,85 comme entre Zn_{Tige} et Cd_{Tige} et entre toutes les concentrations en Zn dans la plante. Lorsque la population générale est subdivisée selon le facteur contamination, dans chacune des parties d'orge analysées, les concentrations en Cd et Zn mesurées sont plus importantes sur sols contaminés (Figure 3). Pour Cd, les concentrations mesurées dans le grain, la tige et l'épi sont en moyenne 2, 7 et 3 fois supérieures à celles mesurées dans les orges témoins. Ce constat est similaire pour les concentrations en Zn mesurées qui sont 2, 9 et 8 fois supérieures dans le grain, la tige et l'épi à celles des témoins.

Tableau 1. Statistiques descriptives pour les paramètres du sol : pH_{eau}, pH_{KCl}, COT, NT, éléments majeurs et éléments traces (mg/kg). (Italique : disponibles (CH₃COONH₄ EDTA pH 4,65), non italique : teneurs pseudo-totales (Eau régale, HNO₃ et HCl, norme ISO 11466) ; VR : valeur de référence (Ministère de la Région wallonne, 2008)).

Paramètres	Sols contaminés (N=18)						Sols témoins (N=10)						VR
	Min	Max	Moy.	Médiane	SD	CV (%)	Min	Max	Moy.	Médiane	SD	CV (%)	
pH _{eau}	7.03	8.14	7.57	7.69	0.386	5.10	7.14	8.00	7.63	7.69	0.347	4.55	*
pH _{KCl}	6.32	7.74	7.09	7.20	0.503	7.09	6.60	7.65	7.25	7.42	0.446	6.15	*
COT (%)	1.22	2.45	1.78	1.66	0.390	21.9	0.990	1.38	1.22	1.26	0.115	9.43	*
NT (%)	0.118	0.218	0.161	0.152	0.029	18.3	0.099	0.117	0.111	0.113	0.006	4.98	*
Cd	0.434	6.87	4.17	4.63	1.66	39.7	0.263	0.428	0.356	0.347	0.044	12.3	0.2
Cu	10.1	24.4	18.0	19.0	4.13	22.9	10.0	11.4	10.7	10.7	0.475	4.43	14
Pb	23.0	215	132	145	51.3	39.0	19.6	25.6	22.2	21.8	1.89	8.53	25
Zn	68.0	570	372	425	138	37.1	49.0	61.9	54.5	53.0	4.37	8.03	67
Mn	420	826	621	610	105	16.9	554	733	643	638	52.3	8.13	*
Ca (mg/100 g)	302	948	511	477	173	33.9	245	435	343	336	80.3	23.4	*
Mg (mg/100 g)	178	410	299	300	71.2	23.8	180	267	213	205	33.6	15.8	*
K (mg/100 g)	170	482	326	314	89.2	27.4	225	343	267	257	42.5	15.9	*
Fe (%)	1.44	2.64	2.06	2.08	0.347	16.8	1.35	1.81	1.53	1.51	0.184	12.0	*
Al (%)	1.08	2.12	1.58	1.59	0.280	17.8	1.16	1.55	1.30	1.28	0.148	11.3	*
<i>Cd</i>	0.355	4.37	2.89	3.06	1.05	36.1	0.231	0.274	0.253	0.253	0.012	4.86	*
<i>Cu</i>	2.45	7.03	4.63	4.44	1.25	27.0	2.57	3.48	2.97	2.99	0.302	10.2	*
<i>Pb</i>	11.0	140	84.9	98.7	36.4	42.9	7.12	10.6	8.21	8.08	0.972	11.8	*
<i>Zn</i>	9.59	121	68.0	73.3	30.0	44.1	5.33	6.62	5.92	5.89	0.438	7.41	*
<i>Mn</i>	181	344	245	235	43.7	17.9	160	215	175	173	15.8	9.03	*
<i>Ca (mg/100 g)</i>	196	763	356	332	149	41.8	169	343	255	256	70.2	27.5	*
<i>Mg (mg/100 g)</i>	7.44	18.8	12.4	11.9	3.28	26.5	6.11	11.3	8.68	8.50	1.89	21.8	*
<i>K (mg/100 g)</i>	12.0	41.6	24.6	21.0	9.79	39.7	8.28	17.2	12.7	11.9	2.95	23.3	*
<i>P (mg/100 g)</i>	4.03	20.1	11.1	10.5	4.10	37.1	4.50	9.35	6.76	6.40	2.10	31.2	*

SD : écart type ; CV : coefficient de variation ; * : pas de valeur

Tableau 2. Matrice des corrélations entre les concentrations en Cd et Zn mesurées dans le grain, la tige et l'épi. (N = 28 sauf pour Cd_{Grain} avec N = 24) (* : p < 0,05 ; ** : p < 0,01 ; *** : p < 0,001)

	Cd _{Grain}	Cd _{Tige}	Cd _{Epi}	Zn _{Grain}	Zn _{Tige}
Cd _{Tige}	0.744 ***				
Cd _{Epi}	0.569 **	0.728 ***			
Zn _{Grain}	0.612 **	0.832 ***	0.846 ***		
Zn _{Tige}	0.609 **	0.859 ***	0.738 ***	0.962 ***	
Zn _{Epi}	0.447 *	0.613 **	0.839 ***	0.922 ***	0.859 ***

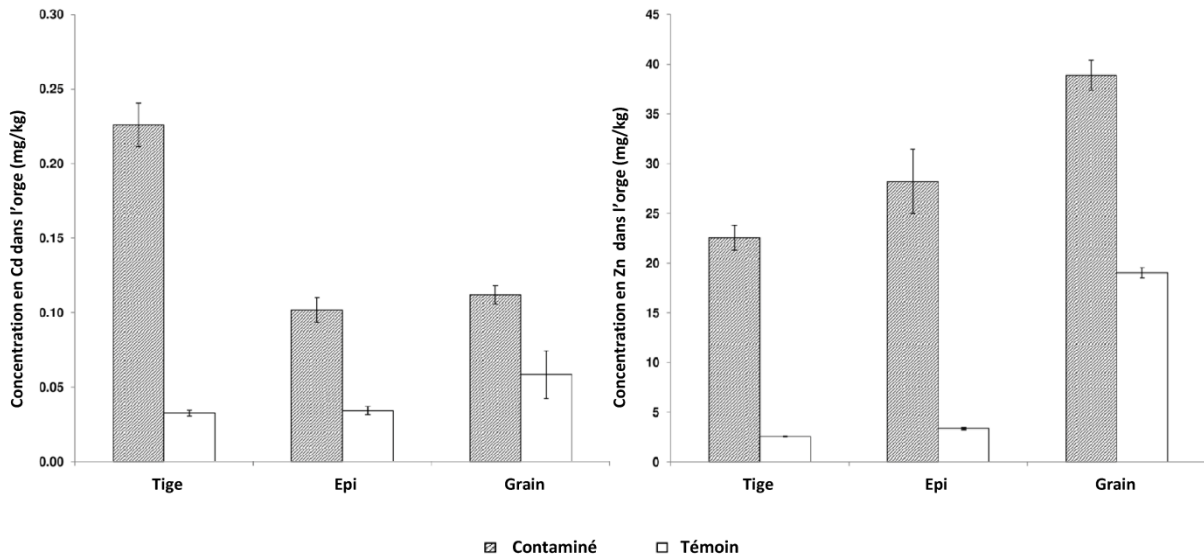


Figure 3. Concentrations en Cd et Zn mesurées dans les différentes parties des orges récoltées sur les sols contaminés et les sols témoins (+/- erreur standard de la moyenne) (mg/kg de matière sèche). (Contaminé : N = 18 ; Témoin : N = 10 sauf pour Cd_{Grain} avec N = 6)

La minéralomasse en Cd et Zn, produit de la biomasse en matière sèche et de la concentration, permet d'évaluer la quantité d'éléments minéraux retenus dans la biomasse récoltée. Elle correspond à l'accumulation de Cd et Zn puisés dans le sol par une plante d'orge et répartis dans la tige, l'épi et le grain (Figure 4). En zone témoin, le grain est l'organe de la plante qui présente la plus grande minéralomasse en Cd et Zn avec 65 % et 92 % de la minéralomasse totale de la plante, respectivement. Dans la tige, la minéralomasse en Cd et Zn pour la zone contaminée est en moyenne 2 et 3,5 fois supérieure à celle mesurée en zone témoin. De plus, la minéralomasse en Cd de la tige représente plus de la moitié de la minéralomasse de la plante (55%, voir figure 4). Egalement, en zone contaminée, les concentrations en Cd dans la tige sont les plus élevées (Figure 3). Par ailleurs, l'épi a la plus faible minéralomasse en Cd et en Zn. En raison de sa faible biomasse, l'épi ne représente qu'une faible partie de la minéralomasse totale de la plante d'orge même si les concentrations sont semblables à celles du grain (Cd) ou de la tige (Zn). D'une manière générale, on observe une augmentation de la minéralomasse de la tige en zone contaminée.

Les facteurs de bioconcentration (BCF) calculés pour les différentes parties de la plante sont tous inférieurs à 1 (Figure 5). Cependant, un effet contamination est constaté pour : Cd_{Grain} ($p = 0.005$), Zn_{Grain} ($p = 0.000$), Cd_{Tige} ($p = 0.001$), Zn_{Tige} ($p = 0.018$) et Cd_{Epi} ($p = 0.000$). Seuls les BCF calculés pour Zn_{Epi} ($p = 0.268$) ne sont pas impactés par un effet contamination.

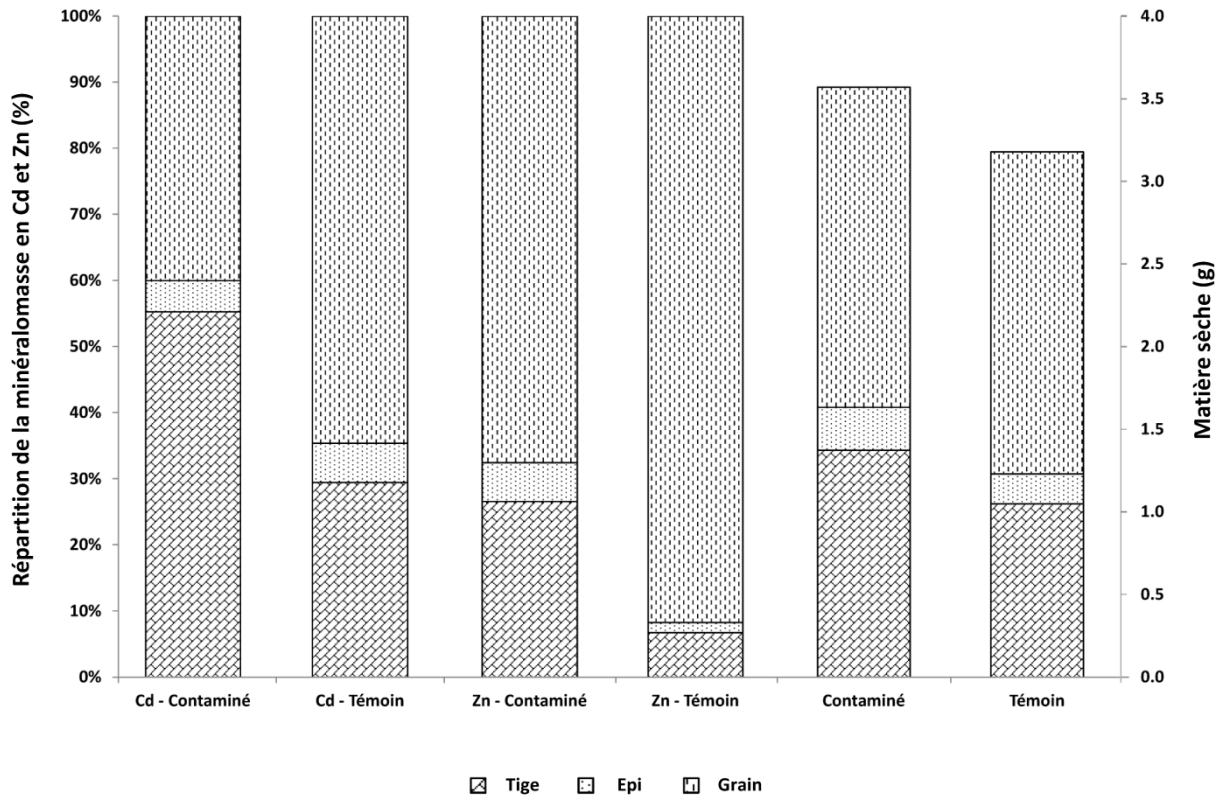


Figure 4. Répartition i) de la minéralomasse moyenne (%) en Cd et Zn et ii) de la matière sèche moyenne (g) (axe vertical secondaire) mesurée pour une plante d'orge récoltée en zone contaminée et en zone témoin.

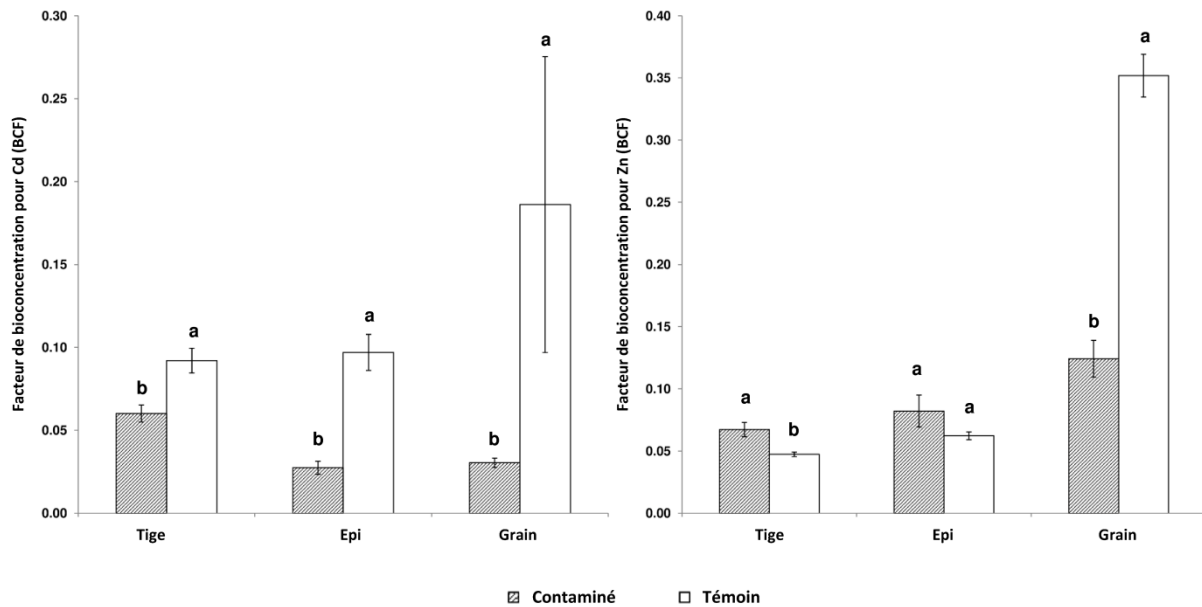


Figure 5. Facteur de bioconcentration (BCF) pour Cd et Zn pour les différentes parties d'orge récoltée en sols contaminés et en sols témoins (+/- erreur standard de la moyenne). (Contaminé : N = 18 ; Témoin : N = 10 sauf pour Cd_{Grain} avec N = 6)

3.3. Modélisation du transfert sol-plante en Cd et Zn

3.3.1. Corrélation entre concentrations plantes et propriétés du sol

Afin de vérifier l'existence de relations entre les concentrations en Cd et Zn mesurées dans les différentes parties de la plante et les propriétés du sol, une analyse de corrélation a été effectuée sur la population générale (Tableau 3). Il en ressort que les teneurs totales et disponibles en Cd, Cu, Pb et Zn sont corrélées aux concentrations en Cd (p variables) et en Zn ($p < 0,001$) mesurées. Les concentrations en Cd et Zn dans les plantes sont également liées aux teneurs en Mn disponible mesurées dans les sols. Nous avons en outre constaté que la concentration en Cd_{Tige} est liée aux teneurs disponibles et totales en Ca, Mg et K ainsi qu'aux teneurs en P disponible, Fe total et Al total. Par ailleurs, les paramètres de fertilité tels que COT et NT sont également corrélés aux paramètres plantes sauf dans le cas particulier de Cd_{Grain} et COT. Concernant le pH, les concentrations Cd_{Epi} ($p < 0,05$), Zn_{Grain} ($p < 0,05$) et Zn_{Epi} ($p < 0,01$) sont inversement corrélées aux pH_{eau} et pH_{KCl}.

3.3.2. Analyse Cate-Nelson entre Cd_{Grain}, Zn_{Grain} et les teneurs totales en Cd et Zn dans le sol

Suite à l'utilisation de l'analyse Cate-Nelson, les données peuvent être subdivisées en deux groupes afin de souligner la relation entre la variable « teneur sol » et la variable « concentration grain ». Les données sont alors réparties dans quatre quadrants (I, II, III et IV) comme représenté à la figure 6. Ainsi pour chaque jeu de données, une valeur critique est définie pour la teneur dans le sol et pour les concentrations dans le grain (Figure 6, en rouge). Les valeurs critiques révèlent des lignes qui divisent le jeu de données afin de maximiser le nombre de données situées dans les quadrants II et IV. Les données localisées dans les quadrants I et III sont alors considérées comme des données qui ne suivent pas le modèle prédictif.

Pour Cd, plus de 90 % des données sont situées dans les quadrants II et IV (Figure 6a). Seuls deux données sur les 24 sont localisées dans le quadrant I et ne suivent pas le modèle prédictif ($R^2 = 42,2\%$). Les valeurs critiques sont équivalentes à 0,058 mg/kg pour Cd_{Grain} et 1,23 mg/kg pour la teneur totale en Cd dans le sol. Ainsi pour une teneur dans le sol inférieure à 1,23 mg/kg (quadrant IV), Cd_{Grain} est en moyenne égal à 0,027 mg/kg. De même que pour des teneurs sol comprises entre la valeur critique et 7 mg/kg (quadrant II), Cd_{Grain} est en moyenne équivalente à 0,118 mg/kg.

Tableau 3. Matrice des corrélations entre les concentrations en Cd et Zn mesurées dans le grain, la tige et l'épi et les paramètres du sol significatifs. (N = 28 sauf pour Cd_{Grain} avec N = 24) (* : p < 0,05 ; ** : p < 0,01 ; *** : p < 0,001) (Italique : teneurs disponibles (CH₃COONH₄ EDTA pH 4,65), non italique : teneurs pseudo-totales (Eau régale, HNO₃ et HCl selon la norme ISO 11466)).

	Cd _{Grain}	Cd _{Tige}	Cd _{Epi}	Zn _{Grain}	Zn _{Tige}	Zn _{Epi}
pH _{eau}	-0.203	-0.088	-0.442 *	-0.426 *	-0.271	-0.577 **
pH _{KCl}	-0.239	-0.162	-0.455 *	-0.459 *	-0.322	-0.598 **
COT	0.385	0.566 **	0.623 ***	0.785 ***	0.734 ***	0.816 ***
NT	0.421 *	0.626 ***	0.594 **	0.768 ***	0.745 ***	0.760 ***
Cd	0.586 **	0.862 ***	0.621 ***	0.840 ***	0.891 ***	0.683 ***
Cu	0.494 *	0.698 ***	0.564 **	0.758 ***	0.783 ***	0.699 ***
Pb	0.580 **	0.834 ***	0.559 **	0.783 ***	0.856 ***	0.626 ***
Zn	0.563 **	0.836 ***	0.579 **	0.805 ***	0.864 ***	0.650 ***
Ca	0.276	0.496 **	0.100	0.202	0.319	-0.003
Mg	0.403	0.636 ***	0.288	0.415 *	0.482 **	0.252
K	0.315	0.547 **	0.222	0.275	0.345	0.120
Fe	0.511 *	0.721 ***	0.467 *	0.534 **	0.592 **	0.390 *
Al	0.445 *	0.647 ***	0.303	0.361	0.441 *	0.187
<i>Cd</i>	0.597 **	0.874 ***	0.678 ***	0.888 ***	0.917 ***	0.737 ***
<i>Cu</i>	0.464 *	0.650 ***	0.425 *	0.743 ***	0.786 ***	0.670 ***
<i>Pb</i>	0.554 **	0.823 ***	0.559 **	0.794 ***	0.857 ***	0.631 ***
<i>Zn</i>	0.561 **	0.818 ***	0.615 ***	0.856 ***	0.884 ***	0.729 ***
<i>Mn</i>	0.521 **	0.766 ***	0.518 **	0.768 ***	0.788 ***	0.631 ***
<i>Ca</i>	0.243	0.408 *	0.014	0.081	0.199	-0.119
<i>Mg</i>	0.344	0.534 **	0.286	0.413 *	0.437 *	0.322
<i>K</i>	0.230	0.518 **	0.270	0.447 *	0.475 *	0.352
<i>P</i>	0.298	0.482 **	0.154	0.405 *	0.464 *	0.305

Concernant Zn, l'ensemble des données collectées répond au modèle prédictif ($R^2 = 78\%$). Aucune valeur n'est située dans les quadrants I et III (Figure 6b). Les valeurs critiques sont équivalentes à 27,2 mg/kg pour Zn_{Grain} et 131 mg/kg pour la teneur totale en Zn dans le sol. Pour des valeurs en Zn dans le sol inférieures à 131 mg/kg, Zn_{Grain} sera en moyenne équivalent à 19 mg/kg. Tandis que pour des valeurs de Zn total comprises entre 131 et 600 mg/kg, Zn_{Grain} attendue correspond à environ 40 mg/kg.

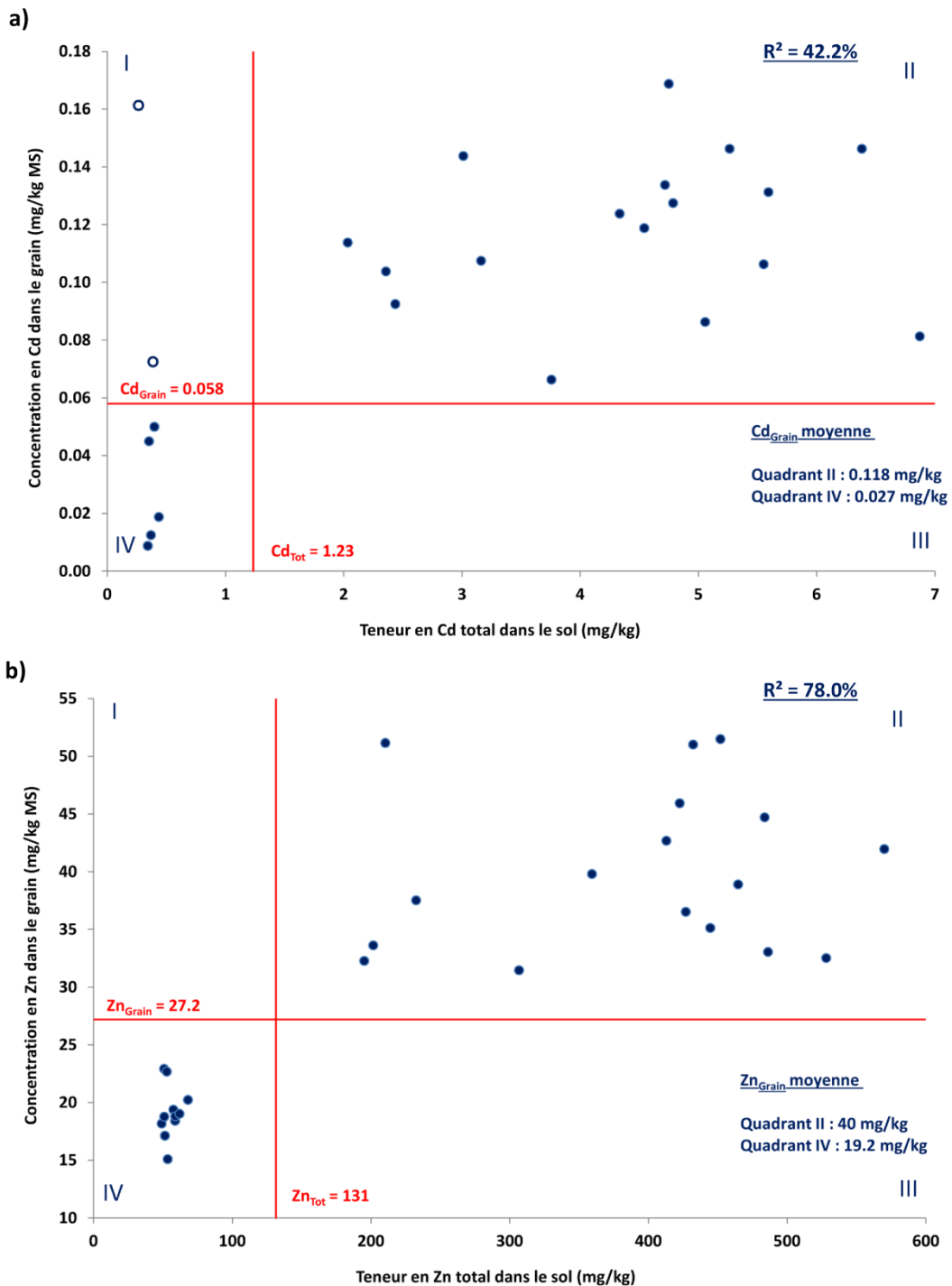


Figure 6. Projection des données au sein des sous-populations estimées via l'analyse Cate-Nelson a) Cd et b) Zn.

3.3.3. Présentation des modèles globaux pour Cd_{Grain} et Zn_{Grain}

Afin de déterminer une équation de prédiction de la concentration en Cd ou Zn dans le grain, des régressions linéaires ou quadratiques, simples ou multiples ont été réalisées à partir des propriétés du sol mises en évidence par la matrice de corrélation (Tableau 3). Les paramètres introduits dans la régression ont été sélectionnés selon le pourcentage d'explication (R^2) apporté par la combinaison des paramètres et la p-value obtenue par les facteurs dans la régression ($p < 0,05$). Les régressions sont reprises dans le tableau 4.

Pour Cd_{Grain} , seules les teneurs en Cd disponible et en Cd total sont significatives. Plus précisément, c'est une régression quadratique avec le facteur Cd total qui conduit à la meilleure prédiction ($R^2 = 42\%$). Concernant la prédiction de la concentration en Zn dans le grain, c'est une régression linéaire multiple basée sur les teneurs en Cd, Pb et Mn disponibles ainsi que les teneurs en Cd, Pb, Mg et Fe totales qui obtient le meilleur pourcentage d'explication ($R^2 = 97\%$). Cependant, cette estimation repose sur de nombreux paramètres. Une régression plus simple de type quadratique basée sur la teneur en Zn disponible ($R^2 = 81,5\%$) ou sur la teneur en Zn total ($R^2 = 78\%$) permet d'expliquer près de 80% de Zn_{Grain} .

Tableau 4. Equations de régression linéaire ou quadratique pour les concentrations en Cd et Zn mesurées dans le grain. (Italique : teneurs disponibles ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ EDTA pH 4,65), non italique : teneurs pseudo-totales (Eau régale).

Modèles	R^2	R^2 ajusté	p-value
<i>Régression linéaire</i>			
$Cd_{\text{Grain}} = 0,057 + 0,019 Cd$	35,7	32,8	$Cd = 0,002$
$Cd_{\text{Grain}} = 0,059 + 0,012 Cd$	34,4	31,4	$Cd = 0,003$
$Zn_{\text{Grain}} = 20 + 0,26 Zn$	73,3	72,2	$Zn = 0,000$
$Zn_{\text{Grain}} = 19 + 0,05 Zn$	64,8	63,5	$Zn = 0,000$
$Zn_{\text{Grain}} = 0,23 - 0,35 Pb + 24 Cd + 0,064 Mn + 0,22 Pb - 12 Cd + 21 Fe - 0,14 Mg$	97,3	96,4	$Cd - Cd - Fe - Mg = 0,000$ $Pb = 0,001$ $Pb = 0,002$ $Mn = 0,003$
<i>Régression quadratique</i>			
$Cd_{\text{Grain}} = 0,041 + 0,049 Cd - 0,007 Cd^2$ ($R^2 = 42,0$)	42,0	36,4	
$Cd_{\text{Grain}} = 0,042 + 0,034 Cd - 0,004 Cd^2$	42,8	37,3	
$Zn_{\text{Grain}} = 16 + 0,558 Zn - 0,003 Zn^2$ ($R^2 = 81,5$)	81,5	80,1	
$Zn_{\text{Grain}} = 11 + 0,159 Zn - 0,0002 Zn^2$	78,0	76,3	

4. Discussion

4.1. Accumulation en Cd et Zn dans la plante

Les concentrations en Zn montrent une augmentation de la tige vers l'épi et puis de l'épi vers le grain. Dans une étude menée par Raguž et al. (2013), une augmentation des concentrations en Zn des racines vers l'épi d'orge a également été constatée. Pour les plantes d'orges cultivées sur les sols témoins, ce schéma de concentrations en Cd de la tige vers les grains a été observé. Par contre, en zone contaminée, les concentrations sont réparties de la manière suivante : $Cd_{\text{Tige}} > Cd_{\text{Grain}} > Cd_{\text{Epi}}$. Il semble que la tige et les nœuds de la tige jouent un rôle de barrière à la progression du Cd dans la plante. Bien que les conditions de culture soient différentes, Yamaji et al. (2014) ont mis en évidence que même si la distribution du Zn et du Cd dans le riz (*Oryza sativa* L.) est similaire, c'est-à-dire une accumulation dans les nœuds primaires et ensuite une distribution préférentielle pour le développement de nouvelles feuilles et de grains, le Cd s'accumule davantage à l'intérieur des tissus vasculaires axiaux agrandis du nœud. Ce constat pourrait expliquer que la concentration Cd_{Tige} est supérieure pour les plantes qui sont cultivées sur les sols présentant des teneurs élevées en Cd.

Par ailleurs en matière de minéralomasse, la répartition du Cd en zone témoin et du Zn pour les deux zones est la suivante : grain > tige > épi. Dans l'ensemble, le grain se comporte comme un organe de stockage particulièrement lorsque les teneurs en Cd et Zn du sol sont proches de celles du fond pédogéochimique (VR, (Ministère de la Région wallonne, 2008)). Cette capacité à être stocké est normalement typique des oligo-éléments tel que Zn qui en tant qu'élément nutritif se retrouve majoritairement dans le grain. Par ailleurs, en zone contaminée, la minéralomasse en Cd se répartit selon un ordre croissant épi, grain puis tige comme pour les concentrations plantes. Toutefois sur base des BCF calculés, il semble que les plantes d'orges cultivées sur sols non contaminés prélèvent proportionnellement à la réserve du sol davantage de Cd (grain, tige, épi) et de Zn (grain) que les orges cultivées en milieu contaminé. Cependant, tous les BCF (Cd et Zn) calculés sont inférieurs à 1. Ce constat indique que l'orge récoltée n'a pas tendance à accumuler du Cd ou du Zn dans ses tissus.

Concernant la qualité des grains récoltés, les concentrations en Cd mesurées sont en dessous de la teneur maximale définie par la Commission Européenne en matière de contaminants dans les denrées alimentaires sur base du règlement (UE) n° 488/2014. La teneur maximale en Cd fixée pour les céréales, à l'exclusion du son, du germe, du blé et du riz est de 0,1 mg/kg de matière fraîche (MF) (Union européenne, 2014) avec une teneur maximale en humidité de 14,5% comme défini par le règlement (CE) n° 824/2000 fixant les procédures de prise en charge des céréales par les organismes

d'intervention ainsi que les méthodes d'analyse pour la détermination de la qualité. Parallèlement, la qualité des grains d'orge est conforme à la directive 2005/87/CE fixant les substances indésirables dans les aliments pour animaux. La concentration en Cd de 1 mg/kg (12% d'humidité) dans les matières premières des aliments pour animaux d'origine végétale n'est dépassée pour aucun des échantillons de grains d'orge analysés. Les concentrations en Zn mesurées sont comparées aux teneurs naturelles mesurées dans l'orge cultivée en sols non contaminés. Aucune des concentrations Zn_{Grain} et Zn_{Tige} pour la zone témoin ne dépasse les teneurs de 34 et 18,7 mg/kg de matière sèche (MS) proposées par Tremel-Schaub et al. (2005). Par contre, ces concentrations sont dépassées pour 67 et 78 % des échantillons de grain et tige récoltés sur la zone contaminée de Sclaigneaux. Si on réalise la même comparaison pour les concentrations Cd_{Grain} , on constate que 67 % des échantillons témoins et 94 % des échantillons contaminés ont des concentrations supérieures aux teneurs naturelles (0,03 mg/kg MS) mesurées en milieu non impacté par des activités anthropiques (Tremel-Schaub et al., 2005).

4.2. Evaluation des modèles statistiques

Pour la population générale, des relations entre les teneurs dans les sols et les concentrations en Cd et Zn dans le grain ont été mises en évidence. Pour Cd, la relation repose sur les teneurs totales en Cd du sol grâce à une régression quadratique. Au sein du jeu de données, on peut classer les prélèvements en deux groupes distincts en fonction des teneurs en Cd du sol en se fixant une valeur critique de 1,23 mg de Cd/kg. Néanmoins, les prélèvements repris dans le quadrant IV regroupent des échantillons dont la teneur en Cd totale du sol ne dépasse pas 0,434 mg/kg. En se basant sur les normes définies dans le décret sur la gestion des sols (Ministère de la Région wallonne, 2008), ces échantillons sont compris entre la valeur de référence (0,2 mg/kg) et la valeur seuil (1 mg/kg) du Cd en milieu agricole. D'après le modèle prédictif défini via Cate-Nelson dont le R^2 égal à 42,2% est équivalent au R^2 du meilleur modèle de régression, les concentrations en Cd mesurées dans des grains d'orge récoltés sur des sols dont les teneurs en Cd sont inférieures à la valeur seuil avoisinent les 0,027 mg/kg de MS. Cette valeur correspond aux teneurs naturelles en Cd dans les grains d'orge (0,03 mg/kg de MS) rapportées par Tremel-Schaub et al. (2005). Concernant Zn, utiliser une régression quadratique basée sur les teneurs totales en Zn dans le sol permet d'expliquer 78% de la variabilité du jeu de données. De plus, par l'analyse Cate-Nelson ($R^2 = 78\%$), un groupe de prélèvement dont les teneurs en Zn sont inférieures à la valeur critique de 131 mg/kg a pu être isolé au sein de la population générale. La gamme de teneurs mesurées sur ces sols est située entre 49 et 68 mg/kg de Zn, soit des teneurs proches de la valeur de référence (67 mg/kg, (Ministère de la Région wallonne, 2008)). Pour ces 11 sols, la concentration moyenne Zn_{Grain} équivaut à 19 mg/kg.

Cette valeur est comparable à celle de 15 mg/kg mesurée par Moreno-Jiménez et al. (2016) dans des grains d'orge récoltés sur des sols agricoles non contaminés et dont la teneur moyenne en Zn est de 53,6 mg/kg.

Dans le cadre de notre étude, on constate que les propriétés du sol étudiées ont une très faible influence sur Cd_{Grain} . En effet, l'étude de Adams et al. (2004), sur l'orge a proposé un modèle de prédiction pour Cd_{Grain} basé sur le pH et la concentration en Cd du sol. Cependant, la pertinence de cette combinaison de facteurs n'a pas été démontrée dans notre étude. Par ailleurs, d'autres études (Sappin-Didier et al., 2002 ; Chaudri et al., 2007 ; Novotná et al., 2015) réalisées sur le blé ont proposé des modèles de transfert qui intègrent diverses propriétés du sol seules ou combinées telles que la texture (pourcentage d'argile, limon et sable), le pH, le carbone organique total, la teneur en d'autres éléments traces (Cr, Cu, Ni, etc.). Il semble que dans la zone d'étude les teneurs en Cd et Zn dans le sol soient le facteur déterminant principal si pas exclusif des teneurs dans la plante.

5. Conclusion

Les concentrations en Cd et Zn mesurées dans les grains, tiges et épis des orges cultivées en milieu contaminé sont de 2 à 9 fois supérieures aux concentrations mesurées dans les orges témoins. Malgré des concentrations élevées notamment dans les grains, l'orge ne peut être considérée comme une plante accumulatrice ($BCF < 1$) que ce soit en contexte contaminé ou non contaminé. De plus, dans les cas étudiés, les concentrations en Cd mesurées dans les grains ne dépassent pas la teneur maximale (0,1 mg/kg MF) tolérée par la réglementation de mise sur le marché (règlement (UE) n° 488/2014). Les grains d'orge récoltés peuvent donc être utilisés sans aucune restriction préalable comme source d'alimentation. Cependant, il est à noter que dans certains cas, les concentrations Cd_{Grain} et Zn_{Grain} sont supérieures aux concentrations mesurées dans des plantes cultivées en milieu non impacté par des activités anthropiques.

Toutefois, il existe peu de relations entre les propriétés des sols et les concentrations dans le grain, à l'exception des teneurs en Cd et Zn dans le sol. Pour l'ensemble des prélèvements, les teneurs en Cd et en Zn présentes dans le sol expliquent une partie de la variabilité des concentrations grains, soit respectivement 40% et 78%. Cependant pour les sols dont les teneurs en Cd sont inférieures à 0,5 mg/kg ou dont les teneurs en Zn sont inférieures à 70 mg/kg, Cd_{Grain} et Zn_{Grain} sont comparables à des mesures réalisées sur des sols non contaminés. Néanmoins, les facteurs les plus corrélés à Cd_{Grain} et Zn_{Grain} sont les concentrations en Cd et Zn mesurées dans la tige et l'épi. Ce constat témoigne à nouveau que le modèle n'est qu'une représentation simplifiée de la

réalité qui prévoit une estimation chiffrée du transfert tout en s'éloignant de la complexité des phénomènes que recèle le transfert sol-plante et le transfert au sein de la plante.

Il ne faut toutefois pas négliger les retours en Cd et Zn vers le sol suite à la minéralisation des pailles et résidus de culture, plus particulièrement pour Cd qui s'accumule préférentiellement dans la tige en milieu contaminé. De même l'étude n'ayant été réalisée que sur une saison de culture, il serait judicieux de la répéter sur plusieurs années en isolant le facteur variété qui peut également influencer le prélèvement des contaminants par la plante particulièrement dans un contexte de contamination multimétallique.

En conclusion, les grains d'orge récoltés sur les sols contaminés de Sclaigieux sont conformes pour la commercialisation malgré les fortes concentrations en Cd et Zn mesurées.

Les concentrations en Cd et Zn mesurées dans les grains d'orge récoltés dans le cadre du chapitre 4 sont liées à certains paramètres du sol dont les concentrations en Cd et Zn disponibles du sol. Dans le cadre de ce chapitre, le rôle des micro-organismes du sol ou de la pédofaune sur la disponibilité des métaux n'a pu être abordé alors que ces communautés peuvent être impliquées dans les mécanismes de mobilité des métaux. Cependant, l'étude de cette interaction est difficilement réalisable en conditions in situ. Par conséquent, une expérimentation a été dimensionnée dans le cadre du chapitre 5 afin de mettre en relation des sols provenant de parcelles agricoles de la zone d'étude de Sclaigieux, des plantes et des vers. Le rôle de chacun des facteurs pourra donc être étudié séparément et conjointement.

6. Bibliographie

- Abdu N., Agbenin J. O. & Buerkert A., 2011. Phytoavailability, human risk assessment and transfer characteristics of cadmium and zinc contamination from urban gardens in Kano, Nigeria. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 91, 2722-2730.
- Alloway B. J., 2009. Soil factors associated with zinc deficiency in crops and humans. *Environ. Geochem. Health*, 31, 537-548.
- Alloway B. J., 2013. Heavy Metals in Soils. In: *Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Vol. 22. 3 ed. (Environmental Pollution). Netherlands: Springer. 978-94-007-4470-7, 614.
- Borchers A., Teuber S. S., Keen C. L. & Gershwin M. E., 2010. Food safety. *Clinical Reviews in Allergy and Immunology*, 39, 95-141.
- Brown K. H., Wuehler S. E. & Peerson J. M., 2001. The importance of zinc in human nutrition and estimation of the global prevalence of zinc deficiency. *Food and Nutrition Bulletin*, 22, 113-125.
- Buruiana D. L. et al. (2015). Toxicity of heavy metals on the environment and human health. In: *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM Vol. 2. 5 ed.*, p. 565-571.
- Chaudri A. et al., 2007. Cadmium availability to wheat grain in soils treated with sewage sludge or metal salts. *Chemosphere*, 66, 1415-1423.
- Collins A. & Allinson D. W., 2004. Soil nitrate concentrations used to predict nitrogen sufficiency in relation to yield in perennial grasslands. *Agronomy Journal*, 96, 1272-1281.
- Dang Y. P., Edwards D. G., Dalal R. C. & Tiller K. G., 1993. Identification of an index tissue to predict zinc status of wheat. *Plant Soil*, 154, 161-167.
- Das P., Samantaray S. & Rout G. R., 1997. Studies on cadmium toxicity in plants: A review. *Environ. Pollut.*, 98, 29-36.
- Dokmeci A. H., Ongen A. & Dagdeviren S., 2009. Environmental toxicity of cadmium and health effect. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 10, 84-93.
- Fitz W. J. & Wenzel W. W., 2002. Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99, 259-278.
- François M., Grant C., Lambert R. & Sauvé S., 2009. Prediction of cadmium and zinc concentration in wheat grain from soils affected by the application of phosphate fertilizers varying in Cd concentration. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 83, 125-133.
- Furini A., 2012. *Plants and Heavy Metals*. (SpringerBriefs in Biometals Springer Netherlands, 86 p.
- Gupta D. K. et al., 2014. Role of phosphate fertilizers in heavy metal uptake and detoxification of toxic metals. *Chemosphere*, 108, 134-144.

- Hasan S. A. et al., 2009. Cadmium: Toxicity and tolerance in plants. *Journal of Environmental Biology*, 30, 165-174.
- Hooda P., 2010. *Trace Elements in Soils*. Wiley, 616 p.
- Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agralia Fennica*, 123, 223-232.
- Lancashire P. D. et al., 1991. A uniform decimal code for growth stages of crops and weeds. *Annals of Applied Biology*, 119, 561-601.
- Lee K. W. & Keeney D. R., 1975. Cadmium and zinc additions to wisconsin soils by commercial fertilizers and wastewater sludge application. *Water Air Soil Pollut.*, 5, 109-112.
- Liénard A., Brostaux Y. & Colinet G., 2014. Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. *J. Geochem. Explor.*, 147, 107-116.
- Mallarino A. P. & Atia A. M., 2005. Correlation of a resin membrane soil phosphorus test with corn yield and routine soil tests. *Soil Science Society of America Journal*, 69, 266-272.
- Mangiafico S. S., 2013. Cate-Nelson analysis for bivariate data using R-project. *Journal of Extension*, 51.
- Mench M. & Baize D., 2004. Contamination des sols et de nos aliments d'origine végétale par les éléments en traces. *Courrier de l'environnement de l'INRA*, 52, 31-56.
- Miller R. O., 1998. Nitric-perchloric acid digestion in an open vessel. In: Kalra Y., ed. *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*: CRC Press LCC, 57-62.
- Ministère de la Région wallonne, 2008. Décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols. In: *Moniteur belge* du 18 février 2009 et 6 mars 2009, 14852-14868.
- Nelson D. W. & Sommers L. E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., Tabatabai M.A., Johnston C.T. & Sumner M.E., eds. *Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods Vol. sssabookseries*. Madison: Soil Science Society of America Inc., 961-1010.
- Nikoli T., Matsi T. & Barbayiannis N., 2016. Assessment of nickel's sufficiency critical levels in cultivated soils, employing commonly used calibration techniques. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 179, 566-573.
- Novotná M., Mikeš O. & Komprdová K., 2015. Development and comparison of regression models for the uptake of metals into various field crops. *Environ. Pollut.*, 207, 357-364.
- Påhlsson A. M. B., 1989. Toxicity of heavy metals (Zn, Cu, Cd, Pb) to vascular plants - A literature review. *Water Air Soil Pollut.*, 47, 287-319.
- Raguž V. et al., 2013. Plant uptake of elements in soil and pore water: Field observations versus model assumptions. *J. Environ. Manage.*, 126, 147-156.
- Ryan J. A., Pahren H. R. & Lucas J. B., 1982. Controlling cadmium in the human food chain: A

review and rationale based on health effects. *Environ Res*, 28, 251-302.

Sappin-Didier V. et al., 2002. Phytodisponibilité du cadmium pour le blé. Rôle des paramètres pédologiques et agronomiques. In: Baize D. & Tercé M., eds. *Les éléments traces métalliques dans les sols - Approches fonctionnelles et spatiales*. Paris: INRA Editions, 481 - 505.

Schaider L. A. et al., 2007. Characterization of zinc, lead, and cadmium in mine waste: Implications for transport, exposure, and bioavailability. *Environ Sci Technol*, 41, 4164-4171.

Sharma R. K. & Agrawal M., 2006. Single and combined effects of cadmium and zinc on carrots: Uptake and bioaccumulation. *J Plant Nutr*, 29, 1791-1804.

Sigel A., Sigel H. & Sigel R. K. O., 2013. *Cadmium: From Toxicity to Essentiality. (Metal Ions in Life Sciences Springer Netherlands*, 589 p.

Singh B. R. & Myhr K., 1998. Cadmium uptake by barley as affected by Cd sources and pH levels. *Geoderma*, 84, 185-194.

Sipter E. et al., 2008. Site-specific risk assessment in contaminated vegetable gardens. *Chemosphere*, 71, 1301-1307.

Sterckeman T., Douay F., Proix N. & Fourrier H., 2000. Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.*, 107, 377-389. *Environ. Pollut.*

Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contaminations des sols - Transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences et ADEME ed. LesUlis et Angers, 413 p.

Union européenne, 2014. RÈGLEMENT (UE) No 488/2014 DE LA COMMISSION du 12 mai 2014 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires. In: *Journal officiel de l'Union européenne*, 138/75-138/79.

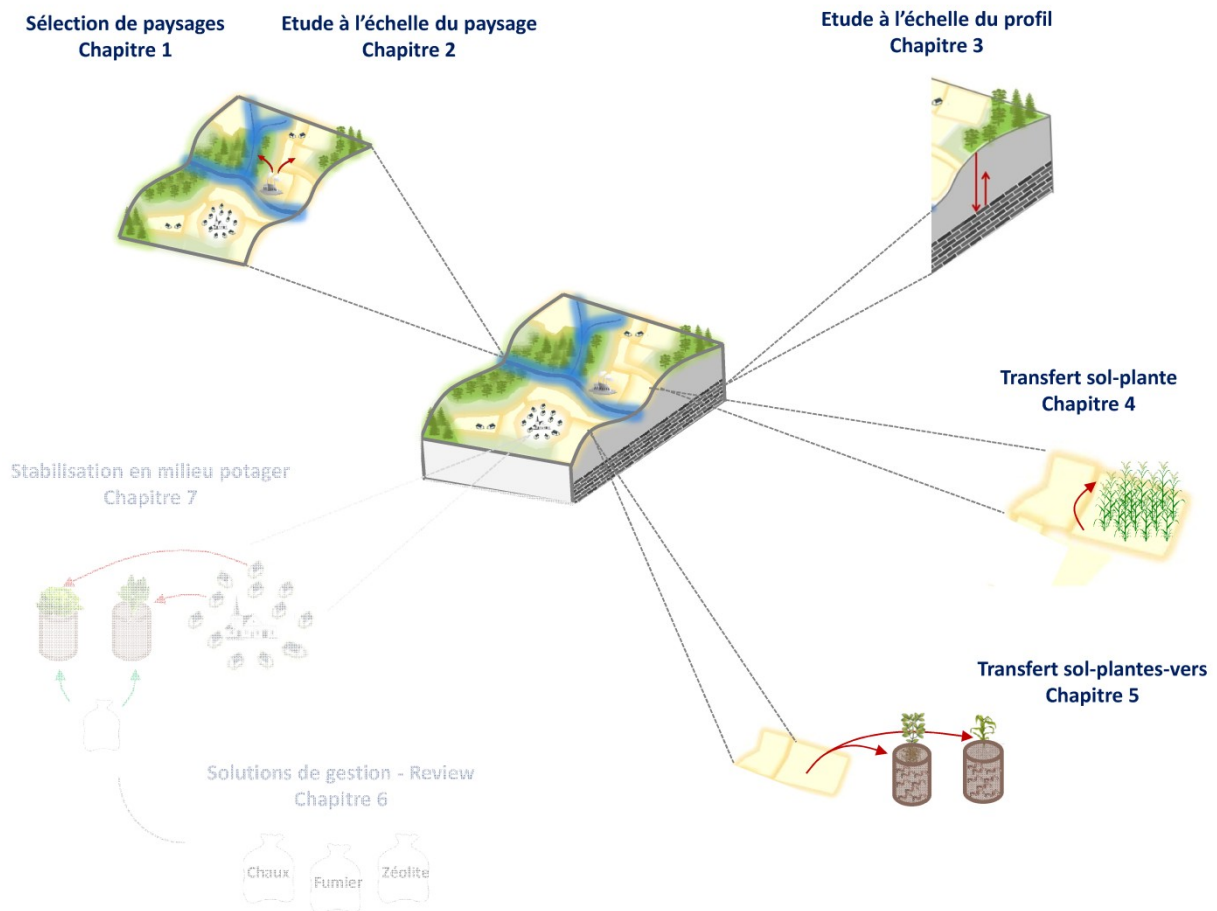
Witzenberger A. & Hack H., 1989. *Erläuterungen zum BBCH-Dezimal-Code fuer die Entwicklungsstadien des Getreides-mit Abbildungen*. Gesunde Pflanzen.

Yamaji N. & Ma J. F., 2014. The node, a hub for mineral nutrient distribution in graminaceous plants. *Trends in Plant Science*, 19, 556-563.

Yuan G.-L., Sun T.-H., Han P. & Li J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochem. Explor.*, 130, 15-21.

Zare M., Khoshgoftarmanesh A. H., Norouzi M. & Schulin R., 2009. Critical soil zinc deficiency concentration and tissue iron: Zinc ratio as a diagnostic tool for prediction of zinc deficiency in corn. *J Plant Nutr*, 32, 1983-1993..

Chapitre 5: Earthworms *Eisenia fetida* affect the uptake of heavy metals by plants *Vicia faba* and *Zea mays* in metal-contaminated soils



Lemtiri A*, Liénard A*, Alabi T, Brostaux Y, Cluzeau D, Francis F, Colinet G (2016). Earthworms *Eisenia fetida* affect the uptake of heavy metals by plants *Vicia faba* and *Zea mays* in metal-contaminated soils. *Applied Soil Ecology* **104**, 67-78. (*co-first author)

Abstract

Earthworms increase the availability of heavy metals in some situations and aid in maintaining the structure and quality of soil. The introduction of earthworms into metal-contaminated soils has been suggested as an aid for phytoremediation processes. In Wallonia, Belgium, a century of industrial metallurgic activities has led to the substantial pollution of soils by heavy metals, including copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and cadmium (Cd), due to atmospheric dusts. Two plant species, *Vicia faba* and *Zea mays*, and earthworms (*Eisenia fetida*) (Savigny, 1826) were exposed to different concentrations of long-term-contaminated soils for 42 days. The soil samples, which were collected from the land surrounding a former Zn-Pb ore-treatment plant, exhibited different levels of heavy metals. Our aim was to evaluate the role of earthworms *E. fetida* on the availability of metals in soils and their effects on metal uptake by *V. faba* and *Z. mays* plants at different soil concentrations.

The results suggest that earthworms and plants modified the availability of metals in contaminated soils after 42 days of exposure. Earthworm life-cycle parameters were affected by metal contamination and/or the addition of plants; cocoon production and weight were more responsive to adverse conditions than earthworm survival or weight change. The concentrations of Pb and Cd in earthworm tissues decreased in the presence of plants. Results showed that metal accumulation in plants depended on the metal element considered and the presence of earthworms. However, the presence of earthworms did not change the concentrations of metals in plants, except for Cd. In the presence or absence of earthworms, *V. faba* accumulated higher concentrations of Cu and Zn compared with *Z. mays*, which accumulated higher concentrations of Cd. These findings have revealed that earthworm activities can modify the availability of heavy metals for uptake by plants in contaminated soils. Moreover, the study results show that the ecological context of phytoremediation should be broadened by considering earthworm-plant-soil interaction, which influence both the health of the plant and the uptake of heavy metals by plants.

1. Introduction

Heavy metals are continuously being added to soils through anthropogenic activities such as industrialization, mining, smelting, and land application of sewage sludge (Harlavan et al., 2010). In Wallonia (South region of Belgium) during the two last centuries, processing of metal-bearing ore has emitted metal-bearing particulates laden with Cd, Pb and Zn (Graitson, 2005). The fallouts in the vicinity of plants have led to significant contamination of topsoil (Liénard et al., 2014). Among the heavy metals, copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb), and cadmium (Cd) levels in soil are receiving extensive attention because of their acute and chronic toxicological effects on plants and animals (Cheng and Wong, 2002; Li, M. et al., 2009; Li, N.Y. et al., 2009). When these four elements co-occur in the soil, their combined effects are very complex. Mixture toxicity is difficult to study because metals can interact at various levels (Dickson et al., 1994) such as the exposure level, the uptake level, the target level (Rüdiger and Ralf-Rainer, 2010), and the internal pathway of detoxification (Vijver et al., 2011). Cleaning up soils contaminated with heavy metals using traditional techniques can be destructive to the soil. Remediation of contaminated soils using earthworms and plants appears to be cost-effective and environmentally friendly technology. Most of metal-accumulating plants are characterized by slow growth, low biomass yield and broad growth requirements. Moreover, they are often incapable of accumulating high concentrations of potentially phytotoxic metals, such as Cu, Zn, Pb, and Cd, in their above ground biomass (Kumar et al., 1995; Komarek et al., 2007). Plants vary in response to metals, in mechanism of uptake and of avoiding damage. Metal tolerant plants such as *Thlaspi caerulescens* (Papoyan et al., 2007; Salt et al., 1998) and *Brassica juncea* (Brunet et al., 2009) have been used for phytoextraction tests of lead from contaminated sites. A plant, which can be used for phytoextraction, should be able to grow rapidly, to produce large biomass and to accumulate high concentrations of metals. Availability of metals in soil has been reported to be dependent on soil type, metal species, metal kinetics and age of metal contamination in the soil (Beeby, 1993; van Gestel et al., 1995). The availability of heavy metals in soil is determined by their chemical speciation (Babich and Stotzky, 1980) and their interactions with organic matter and mineral soil particles (Li and Li, 2000), which can be influenced by soil organisms. There have been many studies concerned with the combined effects of heavy metals on earthworms and plants (Morgan, 1988; Brokbarthold et al., 2012; Qiu et al., 2011; Israr et al., 2011).

Earthworms improve soil structure, contribute to organic matter decomposition and nutrient cycling (Lemtiri et al., 2014) and play a key role in terrestrial ecotoxicological risk assessment (Sheppard et al., 1997; Weeks et al., 2004). The beneficial role of earthworms in soil, influencing a range of chemical, physical and biological processes, has been reported (Scheu, 1987; Edwards and

Bohlen, 1996; McCredie and Parker, 1992; Curry and Baker, 1998). Some earthworm species are easy to culture and handle for experiments, and thus have become standard test organisms in ecotoxicology (Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD), 1984, 2004). On the other hand, it is recognized that the accumulation of heavy metals in earthworms depends more strongly on the fraction of metal that is available for uptake rather than the total metal concentration. Dai et al. (2004), Spurgeon and Hopkin, (1996) and Hobbelen et al. (2006) observed significant correlations between the concentrations of heavy metal accumulated in earthworms and available metal concentrations of field soils. Because of their capacity to accumulate and concentrate large quantities of organic and inorganic pollutants, earthworm species are widely recognized as suitable organisms for biomonitoring the effects of heavy metals in contaminated soils (Reddy and Rao, 2008; Peijnenburg and Vijver, 2009). Numerous studies investigated the effects of metals on earthworms in terms of mortality (Neuhauser et al., 1985; Fitzpatrick et al., 1996; Spurgeon et al., 1994, 2000), loss of weight (e.g. Khalil et al., 1996; Spurgeon and Hopkin, 1996; Maboeta et al., 2004), cocoon production (e.g. Ma, 1988; Spurgeon and Hopkin, 1996), cocoon viability (e.g. van Gestel et al., 1992; Spurgeon and Hopkin, 1996) and growth (e.g. van Gestel et al., 1991; Khalil et al., 1996). Most of these studies have been short-term experiments (14 or 21 days), performed in artificial soils or soil artificially contaminated by the addition of metal in solution (Nahmani et al., 2007). Few studies have investigated field-contaminated soils with multiple metals (Weltje, 1998; Conder and Lanno, 2000; Feisthauer et al., 2006). Despite a large body of literature on the impact of earthworms on the availability of metals in soils, only a few studies have been carried out addressing earthworm-facilitated metal extraction by plants.

In order to gain better understanding of the metal uptake by plants in contaminated soils, in the presence of earthworms, the aims of the present study were to: (1) investigate the change in metal availability in the soil given the presence of earthworms and plants; (2) evaluate the effects of metal concentrations on survival, body weight, cocoon production and cocoon weight of earthworms (*Eisenia fetida*) and (3) assess the effect of earthworms on metal uptake by plants. Earthworm and plant metal bioaccumulation studies were performed to better understand the relationships between availability of metals in soil and their bioaccumulation in organisms.

2. Material and methods

2.1. Study area and characterization of experimental soils

The study area consists of a 3 km radius circle surrounding the Sclaingneaux calaminary site. The term “calaminary” originates from “Calamine” which is a general description of zinc-ores such as zinc-silicate, zinc-carbonate or the assemblage of hemimorphite, smithsonite, hydrozincite and willemite (Dejonghe, 1998). This area is known for its historical soil contamination by a former Zn-Pb ore treatment plant (Liénard et al., 2014). The Cu, Cd, Pb and Zn metals originate from historic atmospheric fallout of dusts enriched in these four metals. The soils used in the experiment represent one of the three major soils type present on the study area (Liénard et al., 2011), and are characterized as loamy-stony soils with gravel (Cambisols (Siltic) (WRB, 2014)) developed on ancient alluvial gravelly terraces of Meuse river. Three samples were collected from contaminated fields and a control sample was collected from an uncontaminated field. Sampling points were located according to distance from the metal source. Four plots of about 20-25 m² in size were selected for the study. The study sites were as follows: C₃ (most polluted), 1 km from the former Zn-Pb ore treatment plant (source); C₂, 2.3 km from the source; C₁, 3.5 km from the source; and C₀ (the control), a site that has soil properties comparable to the contaminated sites, but with no history of contamination. For analysis of the physicochemical characteristics of the soil (including heavy metal concentrations), soil samples of approximately 1 kg each, were taken in April 2014 from four places in each plot and mixed together. Four core samples randomly taken from each plot to a depth of 20 cm were combined to form a composite sample for each plot. The soil samples were dried under shade conditions for two weeks and sieved at 8 mm to remove gravel. This sieved soil was used for the pot experiment. For physicochemical analyses, the soil samples were sieved at 2.0 mm and a subsample was crushed to 200 µm. Particle size distribution (clay, silt and sand fractions) was determined by sedimentation using the pipette method (van Ranst et al., 1999). Soil pH was measured by creating a slurry in distilled water (pH_{water}) and 1N KCl (pH_{KCl}) (w:v 2:5 ratio). Total organic carbon (TOC) was determined following the Walkley and Black method (Walkley and Black, 1934) and total nitrogen (N) was estimated by modified Kjeldahl method (Nelson and Sommers, 1996). Effective cation exchange capacity (CEC) was determined by using a hexamminecobalt trichloride solution following ISO 23470. Pseudo-total trace element (Cu, Cd, Pb, Zn) concentrations were determined after aqua regia digestion following ISO 11466 (referred to as ARmetal concentration). Available major (Ca, Mg, K, P) and trace (Cu, Cd, Pb, Zn) elements were determined after extraction with CH₃COONH₄ (0.5 M) and EDTA (0.02 M) at pH 4.65 (w:v 1:5 ratio) and agitation

for 30 min (referred to as available metal concentration) (Lakanen and Erviö, 1971). The concentration of P in the resulting extract was determined by colorimetry at 430 nm. The concentrations of the other elements in the solution were measured by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). All concentrations were calculated on the basis of dry weight (DW) of samples (40°C, 24 h). The detection limits for AR/available metals were, respectively, 0.66/0.10 mg.kg⁻¹ (Cd), 0.99/0.15 mg.kg⁻¹ (Cu), 3.33/0.50 mg.kg⁻¹ (Pb) and 0.33/0.05 mg.kg⁻¹ (Zn). To assess the available (soluble) fraction of metals in the soil, CaCl₂ extraction was used (at both the start and the end of the experiment) (McGrath and Cegarra, 1992). Extractions with 0.01 M CaCl₂ have been widely used for assessing the mobility and availability of heavy metals in soils. As part of the quality control program for the study, a standard reference material was used and analyzed with each set of samples. Selected physicochemical soil characteristics and metal concentrations in the soils are presented in Table 1.

2.2. Experimental procedure

The experimental design involved four factors: (i) metal concentration represented by four different soils with an increasing level of contamination (C₀, C₁, C₂ and C₃), (ii) plants (*Zea mays*, *Vicia faba*), (iii) earthworms *E. fetida*, and (iv) food for earthworms (Table 2a). Ten treatments were prepared from the soil samples to create a set of samples with different combinations of (the two) plants, earthworms and food presence and each treatment was replicated four times, except for the control sample with food only (CP₀E₀F₁) which was replicated once (Table 2b). The experiment was conducted under controlled conditions (i.e. 16 h light and 8 h dark at 20 ± 1 °C) (Reneicke and Kriel, 1981) during 42 days. Pots (16 cm diameter x 20 cm high) were prepared with 2.25 kg of dry soil. At the beginning of the experiment, soil moisture content was adjusted to 18%, corresponding to 65% of the soil's water holding capacity, checked regularly and adjusted to the desired value by adding deionized water.

Table 1. Aqua regia, available and soluble metal concentrations (mg.kg^{-1} DW), available major elements (mg.kg^{-1} DW), and other chemical parameters measured in the four experimental soils (C_0 : control soil, C_1 , C_2 and C_3 : contaminated soils).

Parameters	C_0	C_1	C_2	C_3
$\text{pH}_{\text{water}}^{\text{a}}$	8.20	7.45	7.11	8.08
$\text{pH}_{\text{KCl}}^{\text{a}}$	7.64	6.78	6.61	7.75
TOC (%) ^b	2.04	1.74	1.67	1.50
N (%) ^c	0.190	0.160	0.180	0.150
CEC ($\text{meq } 100\text{g}^{-1}$) ^d	15.2	11.8	10.7	10.5
Clay (%) ^e	21.0	12.3	13.3	14.6
Silt (%) ^e	62.5	72.4	59.4	46.1
Sand (%) ^e	16.5	15.3	27.2	39.3
Aqua Regia ^f				
Cd (mg kg^{-1} , DW)	0.710	2.48	4.27	9.28
Cu (mg kg^{-1} , DW)	15.0	11.7	21.7	19.3
Pb (mg kg^{-1} , DW)	29.0	69.0	129	255
Zn (mg kg^{-1} , DW)	103	208	384	743
Available ^g				
Cd (mg kg^{-1} , DW)	0.550	1.95	2.89	6.07
Cu (mg kg^{-1} , DW)	3.59	3.34	4.89	6.97
Pb (mg kg^{-1} , DW)	12.4	41.1	71.2	169
Zn (mg kg^{-1} , DW)	15.8	61.9	65.6	172
Ca ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$, DW)	479	191	221	554
Mg ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$, DW)	23.2	22.2	11.2	10.6
K ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$, DW)	23.4	37.8	20.4	27.7
P ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$, DW)	13.5	16.1	14.7	16.2
Soluble ^h				
Cd (mg kg^{-1} , DW)	0.010	0.050	0.100	0.060
Cu (mg kg^{-1} , DW)	0.140	0.12	0.11	0.14
Pb (mg kg^{-1} , DW)	< DL	< DL	< DL	< DL
Zn (mg kg^{-1} , DW)	0.020	0.370	0.690	0.240

(DL: detection limit).^a pH_{water} with distilled water (w:v 2:5 ratio) and pH_{KCl} with 1N KCl (w:v 2:5 ratio).^b Walkley and Black method (1934).^c Modified Kjeldahl method (Nelson and Sommers, 1996).^d Hexamminecobalt trichloride solution following ISO 23470. ^e Size particles by sedimentation using the pipette method (van Ranst et al., 1999). ^f Aqua regia digestion following ISO 11466. ^g Extraction with $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0.5 M) and EDTA (0.02 M) at pH 4.65 (w:v 1:5 ratio) (Lakanen and Erviö, 1971). ^h Extraction with 0.01 M CaCl_2 .

Table 2. Experimental design for ecotoxicity test: (a) presentation of different factors and treatments, (b) description of treatments with different combinations of factors.

(a)	Factors	Treatments	(b)	Treatment	Description	<i>n</i>
	Concentration	C ₀ , C ₁ , C ₂ , C ₃	1		C _{0,1,2&3} P ₀ E ₀ F ₁	4
	Plants	No plant (P ₀)	2		C _{0,1,2&3} P ₀ E ₀ F ₀	16
		<i>Vicia faba</i> (P ₁)	3		C _{0,1,2&3} P ₀ E ₁ F ₀	16
		<i>Zea mays</i> (P ₂)	4		C _{0,1,2&3} P ₀ E ₁ F ₁	16
			5		C _{0,1,2&3} P ₁ E ₀ F ₀	16
	Earthworms	Presence (E ₁)	6		C _{0,1,2&3} P ₁ E ₀ F ₁	16
		Absence (E ₀)	7		C _{0,1,2&3} P ₁ E ₁ F ₁	16
	Food		8		C _{0,1,2&3} P ₂ E ₀ F ₀	16
		Presence (F ₁)	9		C _{0,1,2&3} P ₂ E ₀ F ₁	16
		Absence (F ₀)	10		C _{0,1,2&3} P ₂ E ₁ F ₁	16

For each treatment with earthworms, 20 specimens *E. fetida* were deposited on the surface of the soil in pots. According to the OECD methods (OECD, 2004), earthworms were acclimatized for at least 48 h prior to exposure, in the experiment conditions (temperature, light, soil moisture, etc.). Healthy earthworms weighing between 200 and 600 mg each, and well-developed clitellum were introduced seven days after plant seeding. To ensure the earthworms survival during the experimentation period, they were fed weekly with a dried mixture of horse manure (75%) and oat flakes (25%) to provide 0.5 g per earthworm. The test containers were covered with a perforated lid to limit water loss due to evaporation, to allow aeration and prevent the earthworms from escaping.

Z. mays and *V. faba* were the plant species used during this experiment. Ten seeds were seeded in pots according to experimental design. Plant growth was held under controlled conditions: 20 ± 1 °C and 18 ± 1 °C day and night temperatures respectively, with $60\% \pm 5\%$ relative humidity. Germination was determined by visual seedling emergence (Gong et al., 2001). The plants were watered with deionized water. The distribution of the microcosms in the chamber was randomized and changed biweekly.

2.3. Acquisition of organismal data

After 42 days of exposure, earthworm mortality was checked, and the living adults were hand-collected. The earthworms and cocoons in each pot were counted using the procedure described in the OECD method (OECD, 2004). After 48 h cleaning out of gut content on moist filter paper, the earthworms were weighed and checked for any morphological symptoms. The filter paper was changed three times per day to prevent coprophagy. All earthworms in each container were weighed as a group and recorded as a datum. The relative growth rate of earthworms was calculated

according to the following equation: relative growth rate = $(W_t - W_0)/(W_0) \times 100\%$, where W_0 is the initial average weight of earthworms, and W_t is the average weight after 42 days.

With regard to the plants, after 42 days of exposure, the shoots were removed by cutting the *V. faba* and *Z. mays* plants close to the soil surface and weighed. Root mass was determined following washing with DI water and drying in paper bags (40 °C) for one week. Similarly, and following 48 h for gut clearing, earthworms were placed into an oven at 40 °C over night; the dry earthworms were weighed (DW).

Samples of dried plant and earthworm tissues were digested in a mixture of 15 ml of nitric acid (HNO₃, 65%) and 15 ml of perchloric acid (HClO₄, 70%) during 16 h. After complete evaporation, 5 ml of HCl (10%) was added and the samples were brought to a 25 ml volume with distilled water. These solutions were stored at 4 °C in polyethylene tubes before analysis. Metal concentrations in the samples were measured by flame atomic absorption spectrometry (VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). The detection limits for Cu, Zn, Pb and Cd were 0.6, 0.2, 2 and 0.4 mg.kg⁻¹, respectively.

2.4. Statistical analysis

Data normality and homoscedasticity were verified with Shapiro-Wilk's and Bartlett's tests. In most cases, parametric tests were relevant, but in others equivalent non-parametric tests were more appropriate.

Firstly, the effects of soil metal concentration ($C_{0,1,2\&3}$), plants (P_0, P_1, P_2), earthworms (E_0, E_1), food (F_0, F_1), time (T_0, T_1) and sampling block (random factor) on metal availability in soil were evaluated through analysis of variance (ANOVA) within a general linear model in Minitab 16 software (Minitab Inc., State College, PA, USA). Secondly, the effects of soils concentration ($C_{0,1,2\&3}$), plants (P_0, P_1, P_2), food (F_0, F_1) and sampling block (random factor) on earthworm mortality, earthworm weight, earthworm reproduction (number and weight of cocoons) and the concentration of metals in earthworm tissues were evaluated. Finally, the effects of soil metal concentration ($C_{0,1,2\&3}$), earthworms (E_0, E_1), food (F_0, F_1) and sampling block (random factor) on the uptake of metals by plants (P_1, P_2) were investigated. Differences were considered significant at $P < 0.05$.

When the difference was significant, a comparison of means was conducted by a post-hoc Tukey test. If the hypothesis of parameters of that model was not satisfied, a Kruskal-Wallis test was used instead to detect the effects of the various factors.

3. Results

3.1. Effect of earthworm and plant activities on the availability of metals in soil

Soil samples taken from the sample treatments (control, soil with earthworms, soil with plants, and soil with both earthworms and plants) were analyzed to compare pH water and the available metal fraction. Table 3 gives pH values and metal fraction (0.01 M CaCl₂) remaining in the soil after 42 days of exposure in the presence or absence of organisms (plants or earthworms).

Table 3. Mean (\pm s.e) pH_{water} and metal fraction extractable using 0.01 M CaCl₂ procedure in soil (mg.kg⁻¹ DW) before experiment (Soil) and after 42 days exposure (Treatments) in the absence/presence of plants (*Vicia faba*/*Zea mays*) and/or absence/presence of earthworms (*Eisenia fetida*). Different letters indicate a significant difference according to Tukey's test at P < 0.05. (C₀: control soil, C₁, C₂ and C₃: contaminated soils, P₀: no plant, P₁: *Vicia faba*, P₂: *Zea mays*, E₀: no earthworms, E₁: earthworms, F₀: no food, F₁: food, DL: detection limit).

Soil parameters	Soil	Treatments						
		P ₀ E ₀ F ₀	P ₀ E ₁ F ₁	P ₁ E ₀ F ₀	P ₂ E ₀ F ₀	P ₁ E ₁ F ₁	P ₂ E ₁ F ₁	
pH	C ₀	7.25	7.2 \pm 0.17	7.2 \pm 0.16	7.2 \pm 0.18	7.1 \pm 0.18	7.1 \pm 0.14	7.1 \pm 0.21
	C ₁	6.40	6.4 \pm 0.23	6.3 \pm 0.19	6.4 \pm 0.12	6.4 \pm 0.11	4.9 \pm 0.15	6.6 \pm 0.04
	C ₂	6.28	6.4 \pm 0.05	6.4 \pm 0.16	6.3 \pm 0.18	6.4 \pm 0.12	6.4 \pm 0.11	6.6 \pm 0.19
	C ₃	6.67	7.1 \pm 0.13	7.1 \pm 0.13	7.1 \pm 0.18	7.1 \pm 0.15	7.0 \pm 0.15	7.0 \pm 0.15
Cd	C ₀	0.01	0.01	0.01	< DL	< DL	< DL	< DL
	C ₁	0.06	0.04	0.04	0.03	0.03	0.03	0.08
	C ₂	0.10	0.04 a	0.07 ab	0.07 b	0.05 ab	0.07 ab	0.06 ab
	C ₃	0.10	0.04	0.04	0.05	0.03	0.06	0.06
Cu	C ₀	0.14	0.01	< DL	0.02	0.04	< DL	0.15
	C ₁	0.12	0.02	0.02	0.01	< DL	< DL	0.02
	C ₂	0.11	0.02	< DL	0.02	< DL	0.08	0.23
	C ₃	0.14	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.09
Pb	C ₀	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	C ₁	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	C ₂	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	C ₃	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Zn	C ₀	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
	C ₁	0.36	0.05	0.46	0.43	0.38	0.31	0.30
	C ₂	0.69	0.57	0.74	1.05	0.64	0.62	0.65
	C ₃	0.24	0.39	0.22	0.38	0.27	0.40	0.57

Soil pH values varied from 6.3 to 7.2. No significant difference was observed among the six treatments ($P > 0.05$). The introduction of earthworms, or plants, or the combination between earthworms and plants did not affect soil pH values.

Presence of *V. faba* decreased the availability of Cd in soil ($P = 0.02$), but no significant differences on the availability of metals were observed for the other treatments.

3.2. Earthworm traits

The mean concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd (expressed as $\text{mg kg}^{-1}\text{DW}$) in *E. fetida* tissues after 42 days of exposure are reported in Fig. 1. Significant differences were observed between the concentrations of elements found in *E. fetida* for all the contaminated soils, except for copper. The concentration of Pb metal in earthworm tissues clearly increased with exposure to raised soil Pb concentration ($P < 0.001$). Our results showed that addition of plants affected the metal concentrations in earthworm tissues except for Cu (Fig. 1a).

Tissue concentration of Zn in *E. fetida* was significantly higher when plants were added. *V. faba* plant affected significantly the accumulation of Zn by earthworms (Fig. 1b). Pb and Cd metals concentration in *E. fetida* tissues decreased in the presence of *V. faba* or *Z. mays* plants for C_2 and C_3 soils (Fig. 1c and d).

3.2.1. Earthworm mortality

An analysis of variance was performed on the results of earthworm life-cycle parameters in order to evaluate whether there was a change in mortality after 42 days of exposure. Throughout the experimental period, no earthworms died in the control soils (C_0). Thus, this observation suggested that the experimental conditions were valid in terms of providing suitable media for earthworm's survival. After 42 days of exposure, mortality rates in the contaminated soils were not different from the controls (data not shown). In addition, regardless of the concentration of polluted soil in any sample, earthworm mortality was not affected by the addition of plants *V. faba* or *Z. mays*. Only the "food" factor significantly affected the mortality of *E. fetida* ($P = 0.036$).

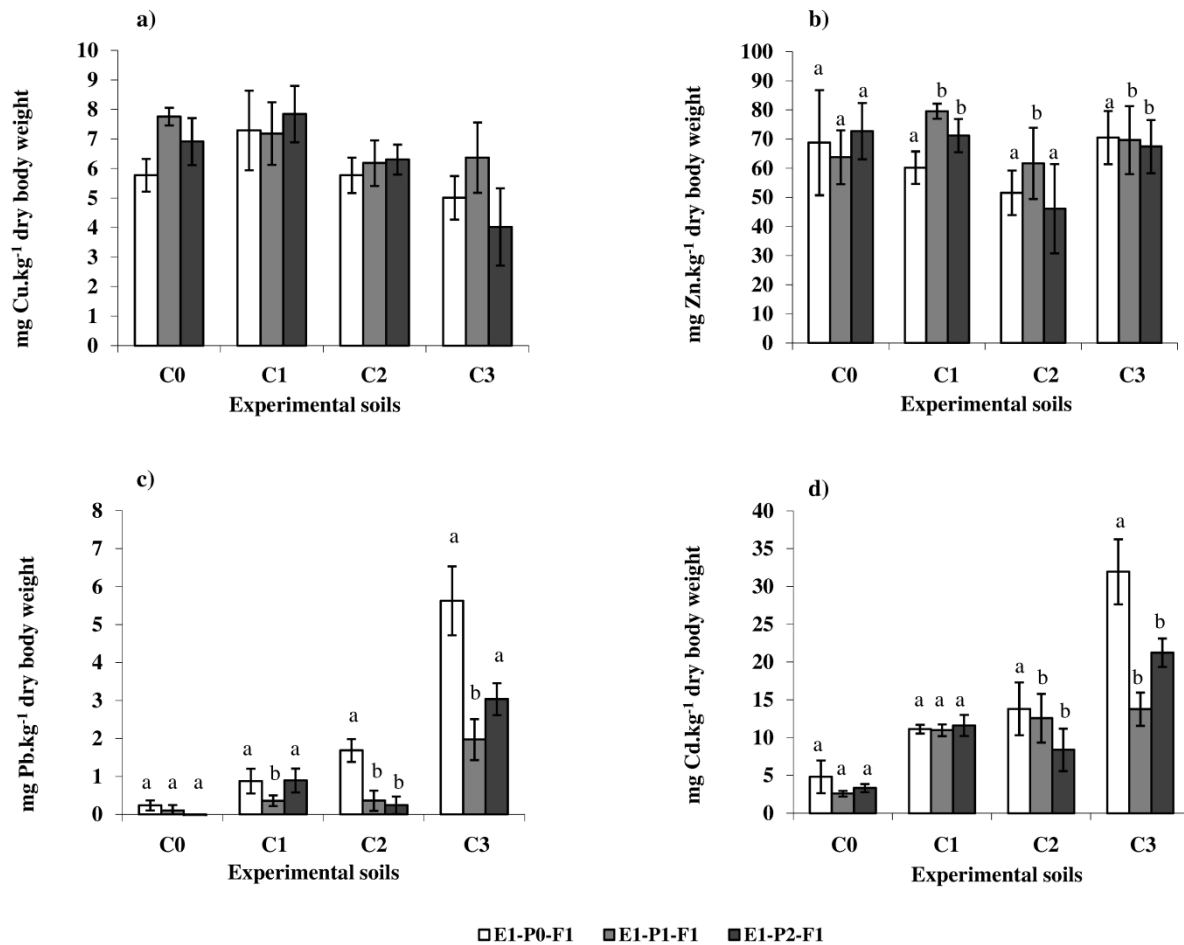


Fig. 1. Mean (\pm s.e) tissue concentrations (mg.kg⁻¹P dry body weight) of Cu (a), Zn (b), Pb (c) and Cd (d) in *Eisenia fetida* (E₁) specimens in the presence of food (F₁), after 42 days exposure to control (C₀) and contaminated (C₁, C₂ and C₃) soils, in the absence (P₀) or presence of *Vicia faba* (P₁) and *Zea mays* (P₂) plants. Different letters indicate a significant difference according to Tukey's-test at P < 0.05.

3.2.2. Earthworm body weight

Twenty worms were weighed at the beginning of the experiment and the remaining number of earthworms after 42 days was >17 for all samples. The questions investigated were: was there a general change in earthworm weight or did the change vary according to worm feeding, soil contamination or the presence of plants?

Significant difference in body weight was found between earthworms in pots with food and earthworms in pots without food (Table 4) so we performed a separate analysis for pots with and without a food supply. In the pots without food, no plants were cropped. No significant interaction was found with time, while the factors "Soil" and "Time" were significant (P = 0.021) and highly significant (P = 0.0001), respectively. Regarding the effect of soil contamination, it seems that the differences were linked to the initial weight of the earthworms. The change in their body weight over

time can be considered as equivalent for all the soil types, that is a mean decrease of 195 mg per earthworm after 6 weeks. For pots which received food, significant interactions were found between “Plant and Time”, “Bloc and Time” and “Plant and Soil”. We found that the mean weight of earthworms at the beginning of the experiment was higher (40 mg) in Bloc 2 than in the other three. Separate analyses of variance were performed for the treatments without plants, with *Z. mays* or with *V. faba*. The first point to be noted is that there was an increase of worm weight for every pot without a plant, and a smaller increase for soil C₀, C₂ and C₃ with *V. faba*. Regarding *Z. mays*, only the soil C₁ showed an increase of the mean mass of the worms. We can conclude that the action of giving food to worms had a significant impact when no plant was cultivated, while the presence of a plant did facilitate the gain of mass.

Table 4. Mean (\pm s.e) weight of earthworms *Eisenia fetida* (g) at the beginning (T₀) and after 42 days exposure (T₁) with different combinations, in the presence (F₁) and absence (F₀) of food. (C₀: control soil, C₁ – C₂ – C₃: contaminated soils, P₀: no plant, P₁: *Vicia faba*, P₂: *Zea mays*, \searrow : decrease between T₀ and T₁, \nearrow : increase between T₀ and T₁, $\nearrow\nearrow$: high increase between T₀ and T₁). Different letters indicate a significant difference according to Tukey’s-test at $p \leq 0.05$.

	F ₀		F ₁	
	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁
C ₀ P ₀	22.10 \pm 4.65 ab	13.10 \pm 3.20 ab	21.85 \pm 4.20 ab	25.45 \pm 5.15 bc
C ₀ P ₁			22.05 \pm 4.30 ab	23.40 \pm 4.95 ab
C ₀ P ₂			21.55 \pm 3.95 ab	20.60 \pm 4.45 a
C ₁ P ₀	21.60 \pm 4.10 ab	12.45 \pm 2.95 ab	22.75 \pm 4.45 ab	24.70 \pm 6.35 bc
C ₁ P ₁			21.95 \pm 4.35 ab	22.00 \pm 5.15 ab
C ₁ P ₂			22.45 \pm 4.50 ab	24.75 \pm 5.40 bc
C ₂ P ₀	21.35 \pm 4.25 a	11.35 \pm 3.00 a	21.45 \pm 4.15 ab	25.80 \pm 6.45 bc
C ₂ P ₁			21.50 \pm 4.20 ab	22.45 \pm 4.35 ab
C ₂ P ₂			22.95 \pm 4.15 ab	22.60 \pm 5.95 ab
C ₃ P ₀	23.30 \pm 4.00 b	12.65 \pm 3.05 b	21.05 \pm 3.85 a	27.15 \pm 4.90 c
C ₃ P ₁			23.10 \pm 4.40 b	24.30 \pm 5.10 bc
C ₃ P ₂			22.75 \pm 4.00 ab	21.95 \pm 5.30 ab

3.2.3. Earthworm reproduction

Cocoon production was calculated per surviving earthworm. Table 5 shows the effects of metals and the addition of plants on reproductive parameters of *E. fetida*, including cocoon production per earthworms and weight per cocoon in soils after 42 days of exposure. A significant ($P < 0.001$) reduction in cocoon production and cocoon weight was seen for the control and contaminated soils, when food was unavailable. With the addition of food, earthworms produced more cocoons (6.65 per worm) and with a greater mean weight (19 mg per cocoon) than in the absence of food (1.75 per worm; 12 mg per cocoon). However, no significant difference in earthworm reproduction was observed between earthworms kept in control soil and contaminated soils. The presence of plants also enhanced the reproduction of *E. fetida*. Cocoon production in the treatments with plants was significantly higher than in the treatments without plants, suggesting that the reproduction response was influenced by the presence of plants in the soil. The presence of *V. faba* or *Z. mays* significantly increased the reproduction activity of *E. fetida* in control and contaminated soils. This suggests that reproduction and cocoon weight were sensitive to environmental changes such as the introduction of plants.

Table 5. Total number of cocoons, cocoon production rates (number of cocoons / surviving adult earthworms / month), and mean weight of cocoons (\pm s.e) collected after 42 days exposure and produced by *Eisenia fetida* exposed to soils collected from the three metal-contaminated sites (C_1 , C_2 and C_3) and the control soil (C_0). (P_0 : no plant, P_1 : *Vicia faba*, P_2 : *Zea mays*, E_0 : no earthworm, E_1 : earthworms, F_0 : no food, F_1 : food).

Treatments	Cocoons number	Cocoons production rate (Nb/Adult/Month)	Mean cocoon weight (mg)
$C_0 P_0 E_1 F_0$	151	1.35 ± 0.45	11.56 ± 1.84
$C_1 P_0 E_1 F_0$	187	1.67 ± 0.43	10.43 ± 2.45
$C_2 P_0 E_1 F_0$	97	0.87 ± 0.32	12.48 ± 3.38
$C_3 P_0 E_1 F_0$	123	1.10 ± 1.32	13.43 ± 3.00
$C_0 P_0 E_1 F_1$	451	4.03 ± 1.14	17.81 ± 2.78
$C_1 P_0 E_1 F_1$	436	3.89 ± 0.81	18.95 ± 1.92
$C_2 P_0 E_1 F_1$	457	4.08 ± 2.23	20.16 ± 1.53
$C_3 P_0 E_1 F_1$	536	4.78 ± 0.33	18.68 ± 1.91
$C_0 P_1 E_1 F_1$	539	4.81 ± 1.13	15.28 ± 2.70
$C_1 P_1 E_1 F_1$	560	5.00 ± 0.38	14.80 ± 1.11
$C_2 P_1 E_1 F_1$	571	5.10 ± 1.00	17.25 ± 4.55
$C_3 P_1 E_1 F_1$	608	5.43 ± 0.97	17.87 ± 4.25
$C_0 P_2 E_1 F_1$	500	4.46 ± 1.14	16.95 ± 3.95
$C_1 P_2 E_1 F_1$	547	4.88 ± 0.76	18.88 ± 2.88
$C_2 P_2 E_1 F_1$	505	4.51 ± 1.25	16.29 ± 1.33
$C_3 P_2 E_1 F_1$	594	5.30 ± 0.96	15.77 ± 1.27

3.3. Earthworm metal concentrations

The mean concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd (expressed as $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DW) in *E. fetida* after 42 days of exposure are reported in Fig. 1. Differences were observed between the concentrations of elements found in the tissues of *E. fetida* for all the contaminated soils. The concentration of Pb in earthworm tissues clearly increased with exposure to raised soil Pb concentration ($P < 0.001$).

The addition of plants also affected earthworm metal concentrations. The concentration of Pb and Cd in earthworm tissues decreased in the presence of *V. faba* or *Z. mays* for C₂ and C₃ samples. The concentration of Zn in *E. fetida* tissues was significantly higher in the presence of plants. The presence of *V. faba* affected significantly the concentration of Zn in earthworm tissues.

3.4. Plant metal concentrations

The mean of the concentrations of heavy metals within *V. faba* and *Z. mays* plants, with and without the presence of *E. fetida*, are given in Fig. 2. In contaminated soils, metal concentrations were significantly different between the two plants. Cu and Zn concentrations were lower in *Z. mays* compared with *V. faba* (Fig. 2a and b). Pb concentration of *Z. mays* and *V. faba* as compared to the control (Fig. 2c). Cd concentration was higher in *Z. mays* in comparison with *V. faba* (Fig. 2d). The data showed a complex interaction between the metals in the soil solution and their accumulation in plants (both species and metal dependant). When the plant tissue concentration data was compared to the available concentration, no correlation was observed for *V. faba* and *Z. mays*. The addition of earthworms to soils contaminated by Cu, Zn and Pb did not affect metal concentrations in plants; only for Cd did we observed an increased concentration in *Z. mays*. As the concentration of Cu, Zn and Cd in soil increased, the concentrations of Cu, Zn and Cd in *Z. mays* plants also increased, while for *V. faba*, the plants' metal concentrations remained unchanged.

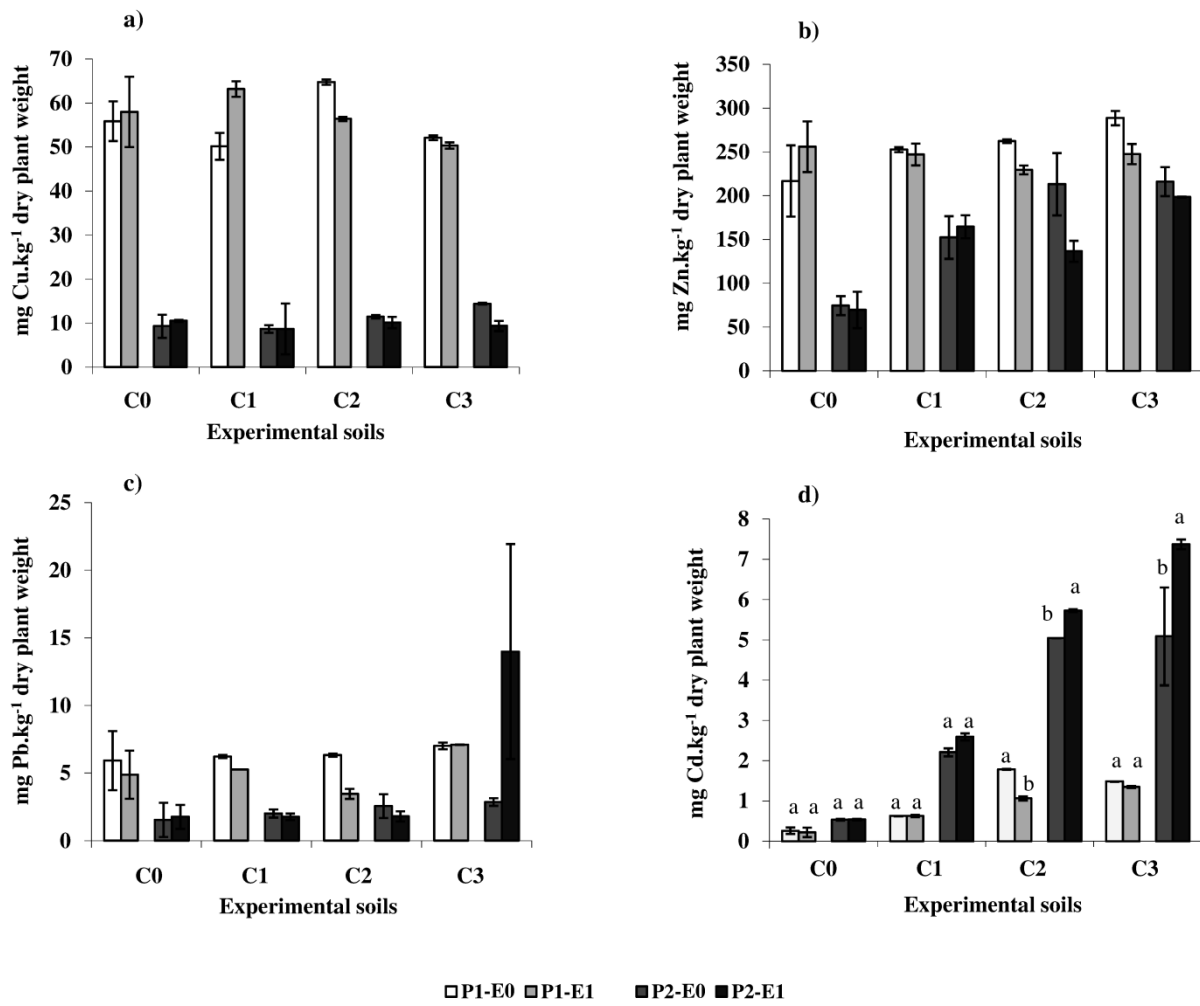


Fig. 2. Effects of *Eisenia fetida* (E₁) on mean concentrations (± s.e.) (mg kg⁻¹ dry plant weight) of Cu (a), Zn (b), Pb (c) and Cd (d) in *Vicia faba* (P₁) and *Zea mays* (P₂), after 42 days exposure to control (C₀) and contaminated (C₁, C₂ and C₃) soils. Different letters indicate a significant difference according to Tukey's-test at p ≤ 0.05.

4. Discussion

4.1. Effects of earthworms and plants on the pH and the availability of metals in soils

It is well established that soil pH is a key factor affecting the adsorption-desorption behaviors and hence availability of heavy metals in soil. In this study, it was found that the presence or absence of organisms (earthworms and plants) did not change the pH values. Our results are however inconsistent with most previous studies, which have shown that, in contaminated soils earthworm activity increased soil pH (Wen et al., 2006; Udovic and Lesta, 2007). The mechanisms by which *E. fetida* should change pH value are still unclear (Sizmur and Hodson, 2009).

When the soil is contaminated with a mixture of metals, their combined effects have proven to be very complex. After 42 days of exposure, following the addition of *E. fetida*, it can be seen that Cd and Zn fractions were less available than other metals. The significant decrease in the available fraction of Cd in soils suggested that *E. fetida* either accumulated those metals in their tissues or that earthworm activity may change the chemical form and availability of Cd fraction in soils. The significant difference was observed for the C_2 concentration, which represents the highest $CaCl_2$ extractable Cd soil concentration. These findings are inconsistent with previous studies, which suggested an increase in the availability of metal fractions as a result of earthworm activities (Wen et al., 2004; Coeurdassier et al., 2007; Udovic and Lesta, 2007). Lukkari et al. (2006) however reported an increase of Zn fractions in the presence of earthworms, concluding that earthworms tended to decrease the mobility of Zn in the soil. In some studies, the addition of earthworms has been shown to decrease or not affect the fraction of metals bound to either organic matter or carbonates (Wen et al., 2004; Ruiz et al., 2011). The lack of observed differences in the availability of other metals (Cu, Pb, and Zn) between the control and the earthworm-inhabited soils may indicate that although passage through the earthworm gut has an impact on metal mobility, this is only a temporary effect (Lukkari et al., 2006). These conflicting results could be mainly due to differences in (i) soil characteristics, (ii) pollution mode, (iii) metal type, and (iv) even physiological and ecological differences among earthworm species. The effect of earthworms on metal availability in soils has not been extensively documented (Sizmur and Hodson, 2009).

Our findings showed a significant correlation between extractable Zn and pH level. Changes in pH affect the availability of Zn. The pH level, organic matter content and availability of heavy metals in soil are critical factors for the heavy metal accumulation by both plants and animals

(Spurgeon and Hopkin, 1996; Oste et al., 2001). The addition of *V. faba* increased the available fractions of Cd and Zn. This result can be explained by the vital role of plant roots, which played in altering metal speciation in soils through rhizosphere processes. Plant roots can modify the speciation and availability of metal (Hashimoto et al., 2010). Another possibility for enhancing metal availability is the involvement of soil microorganisms and plant root-associated bacteria (Kamnev and van der Leile, 2000; van der Lelie, 1998).

4.2. Earthworm traits

4.2.1. Earthworm adult survival and growth

The high survival rate observed for the earthworms in the metal contaminated soils after 42 days of exposure and the absence of visible damage on the plants may be explained by the low range of metal contamination. The stability and lack of mortality for biological organisms observed in old contaminated soils were reported by Schreck et al. (2011). The availability of metal in field soils often decreases over time (Lock and Janssen, 2003a, b).

The body weight of *E. fetida* was significantly affected by food. In the treatments without food, the loss of body weight was most likely due to the fact that organic carbon and food supply available in these soils were insufficient to maintain the initial body weight of earthworms. Body weight of the earthworms was not significantly affected by metal contamination. This could be explained by the fairly low of metal concentrations or by the competition of metals with other essential elements in the soils. These effects suggested that soil characteristics can decrease the availability of metals and modify their toxicity. As reported by Ernst et al. (2008), soil properties can affect metal bioavailability and their subsequent impacts on earthworm physiology and behavior. Some reports suggested that in some cases, organisms primarily responded to certain attributes rather than to the metal concentration (Chang et al., 1997). Soil pH and organic carbon have been claimed to be important factors for affecting metal bioavailability to ecological receptors (Spurgeon and Hopkin, 1996; Peijnenburg and Jager, 2003; Basta et al., 2005; Dayton et al., 2006). In our study, soil pH remained in the neutral to slightly alkaline range. Many other studies have reported the metal's toxicity to earthworms, tested both in artificial and field soil (Neuhauser et al., 1985; Spurgeon et al., 1994; Spurgeon and Hopkin 1995). They concluded that the toxic effects of metals were less severe in field soils (Spurgeon and Hopkin, 1995). It should be noted that simultaneous exposure to several metals can also lead to antagonistic, not necessarily to additive or synergistic effects, as observed by Khalil et al. (1996).

The addition of *V. faba* and *Z. mays* did not affect the earthworm weight after 42 days in all concentrations. We can suppose that metallic elements adhered quickly on the root surface and penetrated into plant tissues, which explained the inhibited development seen after 28 days for both plants, which in turn would make metals less available (data not shown). A consequence of the presence of earthworms and plants in the same pots could have changed resource allocation and create a competition between the plants and the earthworms.

4.2.2. Cocoon production and cocoon weight

Several studies indicated that cocoon production is one of the most sensitive biological responses in toxicity tests (Ma, 1984; Spurgeon et al., 1994; Spurgeon and Hopkin, 1996, 1999; Kula and Larink, 1997; Reinecke et al., 2001; Homa et al., 2003), with a strong decrease in cocoon production with increased metal concentrations.

The introduction of plants (*V. faba* or *Z. mays*) affected cocoon production. This suggested that an important amount of energy has been allocated to the production of earthworm cocoons and the rest was allocated to cocoon development. The opposite response of the two endpoints for *E. fetida* suggested a trade-off of energy between cocoon production and cocoon weight. This pattern were very difficult to explain: it is possible that *E. fetida* living in a stressed environment is “forced to choose” on which process to spend its energy. Indeed, it was the availability of sufficient food that was of prime importance for maintaining a high cocoon production and weight (Reinecke and Viljoen, 1990) and this could have explained the decrease in cocoon weight we observed. Spurgeon and Hopkin (1996) observed that *E. fetida* produced cocoons that increased in weight with increased soil concentrations of a metal mixture, mainly Cu, Zn, Pb and Cd. In our study, the cocoon weight was independent of the metal concentrations. Our findings disagreed with several authors (Spurgeon et al., 2000; Ávila et al., 2009) who found negative effects on earthworm reproduction in metal contaminated soils. The direct relationship between *E. fetida* reproduction and soil metal concentration must be discussed with caution since earthworm reproduction depends on many different soil factors. In particular soil organic matter content played an important role in mitigating the effects of metals (Ávila et al., 2009; van Gestel et al., 2011), while earthworm reproduction may also be reduced at high soil pH (van Gestel et al., 1992).

4.3. Metal accumulation in earthworms

Earthworms are considered to have two uptake pathways for heavy metal: dermal and intestinal. According to Lanno et al. (2004), earthworms can take up metals from soil either through direct dermal contact with them in soil solution or by ingestion of bulk soil or specific soil fractions. Distribution of metals among soil fractions is also considered to be important for their toxicity and bioavailability to earthworms (Becquer et al., 2005). The results we obtained showed that Zn and Cu were accumulated in *E. fetida* tissues without exceeding 80 mg.kg⁻¹ and 8 mg.kg⁻¹ DW, respectively. Numerous authors have suggested that *E. fetida* is able to regulate Zn by binding Zn in their chloragogenous tissue (Morgan, 1981; Morgan and Morris, 1982; Morgan and Winters, 1982; Cotter-Howells et al., 2005). Since the binding of Zn to metallothioneins is reversible, it was likely that Zn-thioneins may regulate the concentrations of metal in the body tissue by allowing rapid elimination of Zn (van Gestel et al., 1993; Marinussen et al., 1997). Indeed, Zn is an essential element and its internal level is regulated by earthworms; the efficiency of Zn accumulation probably relates to a necessity for a stored pool of available Zn in anticipation of future physiological demand (Nannoni et al., 2011). Our findings showed that Cu concentrations were relatively low. This essential metal may also be regulated by earthworms. In addition, in the present experiment, the metal concentration was measured in earthworm tissues following 48 h of gut depuration, which may have resulted in a loss of metals from the tissues of the earthworms (Spurgeon and Hopkin, 1999).

The accumulation of Cd and Pb by *E. fetida* increased with the increasing concentrations of metals in the soil. Cd was highly accumulated by *E. fetida*. This phenomenon could be explained by its high mobility in soil and its chemical analogy with Zn (Li and Thornton, 2001; Nannoni et al., 2011). Less Pb uptake and accumulation by *E. fetida* was observed which should be linked with lower availability of Pb.

Metal toxicity involves three steps: exposure, uptake, and reaction with the biological target. In *E. fetida*, the Pb and Cd accumulation increased in soil with greater soil metal concentrations. By contrast, Zn and Cu have a steady level of accumulation. It is likely that Cd and Pb did not use the same uptake pathways as Zn and Cu. Li et al. (2010) provided evidence that the uptake of Cd by *E. fetida* precedes through calcium channels, whereas Zn uptake is carrier-mediated by proteins or other sulfhydryl-containing compounds, implying that the mechanisms of Cd and Zn uptake in *E. fetida* are essentially different. However, interaction between metals should also be considered. Weltje et al. (1998) compiled data on sublethal toxicity and tissue concentrations of Cu, Zn, Pb and Cd mixtures in earthworms. Mixture toxicity shifted from mainly antagonism towards nearly

concentration-addition when the endpoints were based on extractable metal concentrations instead of total soil concentrations.

4.4. Earthworm and plants interaction

This part of the study investigated the effect of *E. fetida* on the ability of *V. faba* and *Z. mays* to extract metals in contaminated soils. Plants accumulated elements to varying degrees depending on the soils and metals. *V. faba* accumulated higher concentrations of Cu and Zn than *Z. mays* which accumulated higher concentrations of Cd. These results suggested that *Z. mays* and *V. faba* can facilitate Cd and Cu extraction from contaminated soils, respectively. *V. faba* is not known as a metal tolerant plant. To the contrary, its sensitivity to metals justified its use in ecotoxicity tests (Cordova Rosa et al., 2003; Ünyayar et al., 2006) as it seems to be one of the most metal sensitive plant species (Rahoui et al., 2008). *Z. mays* plant appeared to be a good candidate for phytoextraction. Previous reports have classified *Z. mays* as a root accumulator (Li, N.Y. et al., 2009; Mench and Martin, 1991). The difference between the two plants could be explained by the differences in metal absorption mechanisms. Looking at plant accumulation of elements, Pignattelli et al. (2012) also found differences in the influence of the available and total concentrations between arsenic and other elements (e.g., Zn and Cd), which were attributed to the difference in the uptake mechanisms of metals. We can hypothesize that the metal uptake by plants is not only controlled by the element distribution in the soil but also by the exposure pathways. The concentration of Cu in *V. faba* and *Z. mays* follow the same trend whatever the metal concentrations in soil. These findings may be explained because Cu is an essential micronutrient for plant nutrition and deficiency effects could be mistaken for toxic responses. Concentrations between 5 and 20 mg.kg⁻¹ DW plant are considered adequate for normal growth, whereas concentrations higher than 20 mg.kg⁻¹ DW are considered toxic (Adriano, 2001). The analysis of Pb metal concentrations in plants did not reveal significant differences. The extent of assimilation of heavy metals from soil depends on whether they are present in a form that can be absorbed by plants. Two mechanisms can explain this result: (i) Pb could be strongly adsorbed by soil particles (Smical et al., 2008) and (ii) the low affinity of plants for this element, which has no role in their metabolism; while Cd element is relatively mobile in soil and can be more easily absorbed by *Z. mays*.

The metal uptake of the two types of plant grown in contaminated soil under presence of earthworms varied according to the plant species and the metal. This suggested that these plants have different capacities to absorb and eliminate toxic elements, but the detailed mechanism needs to be further investigated. As suggested by Wang and Li (2006), the higher uptake of heavy metals by

plants under earthworm inoculation was probably due to the increase in dry matter production stimulated by earth-worms. The presence of earthworm increased Cd concentration in *Z. mays*, except for the control, probably because the amount of available Cd was too low. An increase in metal concentration for plants in the presence of earthworms was also observed by Wen et al. (2004). Yu et al. (2005) found that earthworm activities increased Cd uptake and plant growth, thereby improving the phytoextraction efficiency of metal hyperaccumulators in low to medium level metal-contaminated soils. As earthworms are known to affect the distribution of microorganisms (Brown, 1995), we hypothesized that the effects of earthworms on metal uptake by plants resulted in part from their impact on soil microorganisms. Microorganisms associated with plant-roots are known to be major drivers of metal speciation in soils and could promote a better efficiency in phytoremediation (Abou-Shanab et al., 2003). Dandan et al. (2007) found that the earthworm bodies and earthworm casts are rich in amino acids and proteins, and soil-available carbon. These organic materials may form chelates with heavy metals, thus contributing to enhance the transport of heavy metals from soil to plant.

In our experiment, when plants were inoculated with earthworms, Cd and Pb accumulation in *E. fetida* decreased. The presence of *Z. mays* and *V. faba* can prevent and reduce the accumulation of Cd and Pb in earthworm tissues. Probably, plants can accumulate part of the Cd and Pb, which may create competition between the two organisms. Pb and Cd uptake by *E. fetida* was higher in the presence of *Z. mays* compared with *V. faba* for the treatment with the highest metal concentration (C₃). The effect of the two plants on earthworm metal uptake was different. Actually, by producing exudates, plants can modify metal speciation and their behaviour in soil, especially in the rhizosphere (Chaignon and Hinsinger, 2003; Uzu et al., 2009) and hence, as results showed, plants can modify metal accumulation in earth-worms.

5. Conclusion

The present study showed that survival and growth of *E. fetida* is insensitive to Cu, Zn, Pb and Cd mixtures, and regardless of the presence of *V. faba* or *Z. mays*. However, negative effects of contaminated soils on cocoon production were observed. The introduction of plants did not affect significantly cocoon production or weight per cocoon. These results suggested that the adult earthworms used had a tolerance for the tested concentrations of metals. This study showed that inoculating metal-contaminated soils with *E. fetida* decreased Cd and Zn chemical availability. The only contrary result was observed for concentrations of Cd and Zn in the presence of *V. faba*. Zn and Cu did accumulate in *E. fetida* tissues. The concentrations of Cd and Pb in the earthworms increased

with increasing concentration in the soil. These findings suggest that earthworms are likely to employ different pathways for the uptake of different metals. Furthermore, the addition of *Z. mays* or *V. faba* reduced the accumulation of Cd and Pb in earthworm tissues. This is probably because plants can accumulate part of the available Cd and Pb concentrations, effectively creating an uptake competition between the different organisms. In plants, the accumulation of metals varied between the two species: *V. faba* plants accumulated higher Cu and Zn concentrations, whereas *Z. mays* accumulated higher Cu concentrations. After the addition of *E. fetida*, higher uptake of Cd by *Z. mays* was observed, indicating that *E. fetida* earthworm activity enhances Cd uptake for this plant species. Our study showed that metal accumulation is a complex process that cannot be predicted by measuring the available fraction of metals alone. The final tissue concentrations after exposure to the metals depended on the physiological characteristics of the organisms (earthworms or plants), not only on its regulation pathways but also on its exposure routes. Nevertheless, while further research to establish the optimum species and combinations of them to use is needed, this study suggests that improving phytoextraction treatment of industrial sites polluted with a mixture of metals by use of earthworms and plants is possible.

L'ensemble des études menées au sein des axes 1 et 2 a permis i) la caractérisation de l'étendue d'une contamination en éléments traces au sein d'un paysage et de ces profils de sol, ii) l'étude du transfert sol-plante en milieu agricole contaminé et iii) l'évaluation du rôle des vers sur la disponibilité des métaux au sein du sol et vers les plantes. Ces différentes approches conduisent à une meilleure compréhension du milieu contaminé et permettent de poser des constats en termes de risques de mobilité et de biodisponibilité. Néanmoins, les sols pour lesquels un enrichissement de surface a été constaté conservent leur usage agricole. Il faudra donc certainement développer dans le futur des méthodes de gestion douce adaptées à ces milieux de production agricole ou maraichère. Pour mettre en évidence l'état de la recherche dans ce domaine, une revue bibliographique compilant différentes méthodes de stabilisation physico-chimique par amendements a été menée et sera présentée dans le chapitre 6.

6. References

- Abou-Shanab, R.A., Angle, J.S., Delorme, T.A., Chaney, R.L., van Berkum, P., Moawad, H., 2003. Rhizobacterial effects on nickel extraction from soil and uptake by *Alyssum murale*. *New Phytol.* 158, 219–224.
- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risk of Metals, second ed. Springer-Verlag, New York.
- Ávila, G., Gaete, H., Sauvé, S., Neaman, A., 2009. Organic matter reduces copper toxicity for the earthworm *Eisenia fetida* in soils from mining areas in Central Chile. *Chil. J. Agr. Res.* 69, 252–259.
- Babich, H., Stotzky, G., 1980. Environmental factors that influence the toxicity of heavy metals and gaseous pollutants to microorganisms. *Crit. Rev. Microbiol.* 8, 99–145.
- Basta, N.T., Ryan, J.A., Chaney, R.L., 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability. *J. Environ. Qual.* 34, 49–63.
- Becquer, T., Dai, J., Quantin, C., Lavelle, P., 2005. Source of bioavailable trace metals for earthworms from a Zn-, Pb- and Cd-contaminated soil. *Soil Biol. Biochem.* 37, 1564–1568.
- Beeby, A., 1993. Toxic metal uptake and essential metal regulation in terrestrial invertebrates. In: Dallinger, R., Rainbow, P.S. (Eds.), *Ecotoxicology of Metals in Invertebrates*. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
- Brokbarthold, M., Wischermann, M., Marschner, B., 2012. Plant availability and uptake of lead, zinc and cadmium in soils contaminated with anti-corrosion paint from pylons in comparison to heavy metal contaminated urban soils. *Water Air Soil Pollut.* 223, 199–213.
- Brown, G.G., 1995. How do earthworms affect microflora and faunal community diversity? *Plant Soil* 63, 247–269.
- Brunet, J., Repellin, A., Varrault, G., Terryn, N., Zuily-Fodil, Y., 2009. Lead accumulation in the roots of grass pea (*Lathyrus sativus* L.): a novel plant for phytoremediation systems? *C.R. Biol.* 331, 859–864.
- Chaignon, V., Hinsinger, P., 2003. A biotest for evaluating copper bioavailability to plants in a contaminated soil. *J. Environ. Qual.* 32, 824–833.
- Chang, L.W., Meier, J.R., Smith, M.K., 1997. Application of plant and earthworm bioassays to evaluate remediation of a lead-contaminated soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 32, 166–171.
- Cheng, J., Wong, M.H., 2002. Effects of earthworms on Zn fractionation in soils. *Biol. Fert. Soils* 36, 72–78.
- Coeurdassier, M., Scheifler, R., de Vaufléury, A., Crini, N., Saccomani, C., Du Mont, L.S., 2007. Earthworms influence metal transfer from soil to snails. *Appl. Soil Ecol.* 35, 302–310.
- Conder, J.M., Lanno, R.P., 2000. Evaluation of surrogate measures of cadmium, lead, and zinc

bioavailability to *Eisenia fetida*. Chemosphere 41, 1659–1668.

Cordova Rosa, E.V., Valgas, C., Souza-Sierra, M.M., Corrêa, A.X.R., Radetski, C.M., 2003. Biomass growth, micronucleus induction, and antioxidant stress enzyme responses in *Vicia faba* exposed to cadmium in solution. Environ. Toxicol. Chem. 22, 645–649.

Cotter-Howells, J., Charnock, J.M., Winters, C., Kille, P., Fry, J.C., Morgan, A.J., 2005. Metal compartmentation and speciation in a soil sentinel: the earthworm, *Dendrodrilus rubidus*. Environ. Sci. Technol. 9, 7731–7740.

Curry, J.P., Baker, G.H., 1998. Cast production and soil turnover by earthworms in soil cores from South Australian pastures. Pedobiologia 42, 283–287.

Dai, J., Becquer, T., Rouiller, J.H., Reversat, G., Bernhard-Reversat, F., Nahmani, J., Lavelle, P., 2004. Heavy metal accumulation by two earthworm species and its relationship to total and DTPA-extractable metals in soils. Soil Biol. Biochem. 36, 91–98.

Dandan, W., Huixin, L., Feng, H., Xia, W., 2007. Role of earthworm-straw interactions on phytoremediation of Cu contaminated soil by ryegrass. Acta Ecol. Sin. 27, 1292–1298.

Dayton, E.A., Basta, N.T., Payton, M.E., Bradham, K.D., Schroder, J.L., Lanno, R.P., 2006. Evaluating the contribution of soil properties to modifying lead phytoavailability and phytotoxicity. Environ. Toxicol. Chem. 25, 719–725.

Dickson, K.L., Giesy, J.P., Wolfe, L., 1994. Bioavailability: Physical, Chemical, and Biological Interactions. CRC, Boca Raton, FL.

Edwards, C.A., Bohlen, P.J., 1996. Biology and Ecology of Earthworms. Chapman and Hall, London.

Ernst, G., Zimmermann, S., Christie, P., Frey, B., 2008. Mercury, cadmium and lead concentrations in different ecophysiological groups of earthworms in forest soils. Environ. Pollut. 156, 1304–1313.

Feisthauer, N.C., Stephenson, G.L., Princz, J.I., Scroggins, R.P., 2006. Effects of metal-contaminated forest soils from the Canadian shield to terrestrial organisms. Environ. Toxicol. Chem. 25, 823–835

Fitzpatrick, L.C., Muratti-Ortiz, J.F., Venables, B.J., Goven, A.J., 1996. Comparative toxicity in earthworms *Eisenia fetida* and *Lumbricus terrestris* exposed to cadmium nitrate using artificial soil and filter paper protocols. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 57, 63–68.

Gong, B., Wilke, M., Strozzi, E., Fleischmann, S., 2001. Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils. Chemosphere 44, 491–500.

Graitson E. (2005). Inventaire et caractérisation des sites calaminaires en Région wallonne. Natura Mosana 58:83–124.

Harlavan, Y., Almogi-labin, A., Herut, B., 2010. Tracing natural and anthropogenic Pb in sediments along the Mediterranean Coast of Israel

using Pb isotopes. *Environ. Sci. Technol.* 44, 6576–6582.

Hashimoto, Y., Takaoka, M., Shiota, K., 2010. Enhanced transformation of lead speciation in rhizosphere soils using phosphorous amendments and phytostabilization: an X-ray absorption fine structure spectroscopy investigation. *J. Environ. Qual.* 40, 696–703.

Hobbelen, P.H.F., Koolhaas, J.E., van Gestel, C.A.M., 2006. Bioaccumulation of heavy metals in the earthworms *Lumbricus rubellus* and *Apporectodea caliginosa* in relation to total and available metal concentrations in field soils. *Environ. Pollut.* 144, 639–646.

Homa, J., Niklinska, M., Plytycz, B., 2003. Effect of heavy metals on coelomocytes of the earthworm *Allolobophora chlorotica*. *Pedobiologia* 47, 640–645.

Israr, M., Jewell, A., Kumar, D., Sahi, S.V., 2011. Interactive effects of lead, copper, nickel and zinc on growth, metal uptake and antioxidative metabolism of *Sesbania drummondii*. *J. Hazard. Mater.* 186, 1520–1526.

Kamnev, A.A., van der Leile, D., 2000. Chemical and biological parameters as tools to evaluate and improve heavy metal phytoremediation. *Bioscience Rep.* 20(4), 239–258.

Khalil, M.A., Abdel-Lateif, H.M., Bayoumi, B.M., van Straalen, N.M., 1996. Analysis of separate and combined effects of heavy metals on the growth of *Aporrectodea caliginosa* (Oligochaeta; Annelida), using the toxic unit approach. *Appl. Soil Ecol.* 4, 213–219.

Komarek, M., Tlustos, P., Szakova, J., Chrastny, V., Ettler, V., 2007. The use of maize and poplar in chelant-enhanced phytoextraction of lead from contaminated agricultural soils. *Chemosphere* 67, 640–651.

Kula, H., Larink, O., 1997. Development and standardization of test methods for the prediction of sublethal effects of chemicals on earthworms. *Soil Biol. Biochem.* 29, 635–639.

Kumar, P.B., Dushenkov, V., Motto, H., Raskin, I., 1995. Phytoextraction: the use of plants to remove heavy metals from soils. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1232–1238.

Lakanen E., Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agral. Fenn.*, 123, 223-232.

Lanno, R., Wells, J., Conder, J., Bradham, K., Basta, N., 2004. The bioavailability of chemicals in soil for earthworm. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 57, 39–47.

Lemtiri, A., Colinet, G., Alabi, T., Cluzeau, D., Zirbes, L., Haubruge, E., Francis, F., 2014. Impacts of earthworms on soil components and dynamics. A review. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 18, 121–133.

Li, L.Y., Li, R.S., 2000. The role of clay minerals and effect of H⁺ ions on removal of heavy metal (Pb²⁺) from contaminated soil. *Can. Geotech. J.* 37, 296–307.

Li, L.Z., Zhou, D.M., Peijnenburg, W.J.G.M., Wang, P., van Gestel, C.A.M., Jin, S.Y., Wang, Q.Y., 2010. Uptake pathways and toxicity of Cd and Zn in

the earthworm *Eisenia fetida*. Soil Biol. Biochem. 42, 1045–1050.

Li, M., Liu, Z.T., Xu, Y., Cui, Y.B., Li, D.S., Kong, Z.M., 2009. Comparative effects of Cd and Pb on biochemical response and DNA damage in the earthworm *Eisenia fetida* (Annelida, Oligochaeta). Chemosphere 74, 621–625.

Li, N.Y., Li, Z.A., Zhuang, P., Zou, B., McBride, M., 2009. Cadmium uptake from soil maize with intercrops. Water Air Soil Pollut. 199, 45–56.

Li, X.D., Thornton, I., 2001. Chemical partitioning of heavy and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. Appl. Geochem. 16, 1693–1706.

Liénard A., Bock L., Colinet G. (2011). Intérêt des cartes des sols pour l'élaboration d'une stratégie d'échantillonnage en sols contaminés par retombées atmosphériques: Application à l'étude de l'effet sol sur le devenir des éléments traces métalliques. Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 15:669-682

Liénard A., Brostaux Y., Colinet G. (2014). Soil contamination near a former Zn–Pb ore-treatment plant: Evaluation of deterministic factors and spatial structures at the landscape scale. J. Geochem. Explor. 147:107-116

Lock, K., Janssen, C.R., 2003a. Influence of aging on Zn bioavailability in soils. Environ. Pollut. 126, 371–374.

Lock, K., Janssen, C.R., 2003b. Influence of aging on copper bioavailability in soils. Environ. Toxicol. Chem. 22, 1162–1166.

Lukkari, T., Teno, S., Vaesaenen, A., Haimi, J., 2006. Effects of earthworms on decomposition and metal availability in contaminated soil: microcosm studies of populations with different exposure histories. Soil Biol. Biochem. 38, 359–370.

Ma, W.C., 1984. Sublethal toxic effects of copper on growth, reproduction and litter breakdown activity in the earthworm *Lumbricus rubellus*, with observations on the influence of temperature and soil pH. Environ. Pollut. 33, 207–219.

Ma, W.C., 1988. Toxicity of copper to lumbricid earthworms in sandy agricultural soils amended with Cu-enriched organic waste materials. Ecol. Bull. 39, 53–56.

Maboeta, M.S., Reinecke, S.A., Reinecke, A.J., 2004. The relationship between lysosomal biomarker and organismal responses in an acute toxicity test with *Eisenia fetida* (Oligochaeta) exposed to the fungicide copper oxychloride. Environ. Res. 96, 95–101.

Marinussen, M.P.J.C., van der Zee, S.E.A.T.M., de Han, F.A.M., Bouwman, L.M., Hefting, M.M., 1997. Heavy metal (copper, lead, and zinc) accumulation and excretion by the earthworm, *Dendrobaena veneta*. J. Environ. Qual. 26, 278–284.

McCredie, T., Parker, L., 1992. The role of earthworms in Western Australia agriculture. J. Agr. Western Aust. 33, 160–165.

McGrath, S.P., Cegarra, J., 1992. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. J. Soil Sci. 43, 313–321.

Mench, M., Martin, E., 1991. Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L. *Plant Soil* 132, 187–196.

Ministère de la Région Wallonne, 2008. Décret du 5 décembre 2008 relatif à la gestion des sols. In: *Moniteur Belge* du 18 février 2009 et 6 mars 2009, pp. 14852–14868.

Mitsios, I.K., Golia, E.E., Tsadilas, C.D., 2005. Heavy metal concentrations in soils and irrigation waters in Thessaly region, central Greece. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 36, 487–501.

Morgan, A.J., 1981. A morphological and electron microprobe study of the inorganic composition of the mineralised secretory products of the calciferous gland and chloragogenous tissue of the earthworm *Lumbricus terrestris*. *L. Cell Tissue Res.* 220, 829–844.

Morgan, A.J., Morris, B., 1982. The accumulation and intracellular compartmentation of cadmium, lead, zinc, and calcium in two earthworm species (*Dendrobaena rubida* and *Lumbricus rubellus*) living in a highly contaminated soil. *Histochemistry* 25, 269–285.

Morgan, A.J., Winters, C., 1982. The elemental composition of the chloragosomes of two earthworm species *Lumbricus terrestris* and *Allolobophora longa* determined by electron probe X-ray microanalysis of freeze-dried cryosections. *Histochemistry* 73, 589–598.

Morgan, J.E., Morgan, A.J., 1988. Earthworms as biological monitors of cadmium, copper, lead and zinc in metalliferous soils. *Environ. Pollut.* 54, 123–138.

Nahmani, J.Y., Hodson, M.E., Black, S., 2007. A review of studies performed to assess metal uptake by earthworms. *Environ. Pollut.* 145, 402–424.

Nannoni, F., Protano, G., Riccobono, F., 2011. Uptake and bioaccumulation of heavy elements by two earthworm species from a smelter contaminated area in northern Kosovo. *Soil Biol. Biochem.* 43, 2359–2367.

Nelson D.W., Sommers L.E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., Tabatabai M.A., Johnston C.T. & Sumner M.E., eds. *Methods of Soil Analysis Part 3 - Chemical Methods*. Madison: Soil Science Society of America Inc., 961–1010.

Neuhauser, E.F., Loehr, R.C., Milligan, D.L., Malecki, M.R., 1985. Toxicity of metals to the earthworm *Eisenia fetida*. *Biol. Fertil. Soils* 1, 149–152.

[OECD] Organisation for Economic Co-operation and Development, 1984. Earthworm acute toxicity tests. In: *Guideline for the Testing of Chemicals*, No. 207. OECD, Paris.

[OECD] Organisation for Economic Co-operation and Development, 2004. Earthworm reproduction tests (*Eisenia fetida*/*Eisenia andrei*). In: *Guideline for the Testing of Chemicals*, No. 222. OECD, Paris.

Oste, L., Dolfing, J., Ma, W., Lexmond, T.M., 2001. Cadmium uptake by earthworms as related to the availability in the soil and the intestine. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 1785–1791.

- Papoyan, A., Pineros, M., Kochian, L.V., 2007. Plant Cd²⁺ and Zn²⁺ status effects on root and shoot heavy metal accumulation in *Thlaspi caerulescens*. *Plant Physiol.* 175, 51–58.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Jager, T., 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility of metals: matrix issues. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56, 63–77.
- Peijnenburg, W.J.G.M., Vijver, M.G., 2009. Earthworms and their use in eco(toxico)logical modeling. In: Devillers, J. (Ed.), *Ecotoxicology Modeling: Emerging Topics in Ecotoxicology*, Vol. 2. Springer, New York, pp. 177–204.
- Pignattelli, S., Colzi, I., Bucciatti, A., Cecchi, L., Arnetoli, M., Monnanni, R., Gabbrielli, R., Gonnelli, C., 2012. Exploring element accumulation patterns of a metal excluder plant naturally colonizing a highly contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* 227, 362–369.
- Qiu, H., Vijver, M.G., Peijnenburg, W.J.G.M., 2011. Interactions of cadmium and zinc impact their toxicity to the earthworm *Aporrectodea caliginosa*. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 2084–2093.
- Rahoui, S., Chaoui, A., Ferjani, E., 2008. Differential sensitivity to cadmium in germinating seeds of three cultivars of faba bean (*Vicia faba* L.). *Acta Physiol. Plant* 30, 451–456.
- Reddy, N.C., Rao, J.V., 2008. Biological response of earthworm, *Eisenia foetida* (Savigny) to an organophosphorous pesticide. *Profenofos. Ecotoxicol. Environ. Saf.* 71, 574–582.
- Reinecke, A.J., Reinecke, S.A., Maboeta, M.S., 2001. Cocoon production and viability as endpoints in toxicity testing of heavy metals with three earthworm species. *Pedobiologia* 45, 61–68.
- Reinecke, A.J., Viljoen, S.A., 1990. The influence of worm density on growth and cocoon production of the compost worm *Eisenia fetida* (Oligochaeta). *Rev. Ecol. Biol. Sol* 27, 221–230.
- Rüdiger, H., Ralf-Rainer, M., 2010. *Cell Biology of Metals and Nutrients*. Springer, Heidelberg, Germany.
- Salt, D.E., Smith, R.D., Raskin, I., 1998. Phytoremediation. *Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* 49, 643–668.
- Scheu, S., 1987. The role of substrate feeding earthworms (Lumbricidae) for bioturbation in a beechwood soil. *Oecologia* 72, 192–196.
- Schreck, E., Foucault, Y., Geret, F., Pradere, P., Dumat, C., 2011. Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles. *Chemosphere* 85, 1555–1562.
- Sheppard, S.C., Bembridge, J.D., Holmstrup, M., Posthuma, L., 1997. Advances in earthworm ecotoxicology. In: *Proceedings from the Second International Workshop on Earthworm Ecotoxicology*. SETAC, Amsterdam.
- Sizmur, T., Hodson, M.E., 2009. Do earthworms impact metal mobility and availability in soil? A review. *Environ. Pollut.* 157, 1981–1989.
- Smical, A.I., Hotea, V., Oros, V., Juhasz, J., Pop, E., 2008. Studies on transfer and bioaccumulation of heavy metals from soil into lettuce. *Environ. Eng. Manag. J.* 7, 609–615.

- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., 1995. Extrapolation of the laboratory-based OECD earthworm toxicity test to metal-contaminated field sites. *Ecotoxicology* 4, 190–205.
- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., 1996. Effects of metal-contaminated soils on the growth, sexual development, and early cocoon production of the earthworm *Eisenia fetida*, with particular reference to zinc. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 35, 86–95.
- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., 1999. Tolerance to zinc in populations of the earthworm *Lumbricus rubellus* from uncontaminated and metal-contaminated ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 37, 332–337.
- Spurgeon, D.J., Hopkin, S.P., Jones, D.T., 1994. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.* 84, 123–130.
- Spurgeon, D.J., Svendsen, C., Rimmer, V.R., Hopkin, S.P., Weeks, J.M., 2000. Relative sensitivity of life-cycle and biomarker responses in four earthworm species exposed to zinc. *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 1800–1808.
- Udovic, M., Lestan, D., 2007. The effect of earthworms on the fractionation and bioavailability of heavy metals before and after soil remediation. *Environ. Pollut.* 148, 663–668.
- Ünyayar, S., Celik, A., Cekic, F.O., Gozel, A., 2006. Cadmium-induced genotoxicity, cytotoxicity and lipid peroxidation in *Allium sativum* and *Vicia faba*. *Mutagenesis* 21, 77–81.
- Uzu, G., Sobanska, S., Aliouane, Y., Pradere, P., Dumat, C., 2009. Study of lead phytoavailability for atmospheric industrial micronic and sub-micronic particles in relation with lead speciation. *Environ. Pollut.* 157, 1178–1185.
- van der Lelie, D., 1998. Biological interactions: the role of soil bacteria in the bioremediation of heavy metal-polluted soils. In: Vangronsveld, J., Cunningham, S.D. (Eds.), *Metal-Contaminated Soils. In situ Inactivation and Phytoremediation*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp. 31–50.
- van Gestel, C.A.M., Borgman, E., Verweij, R.A., Diez Ortiz, M., 2011. The influence of soil properties on the toxicity of molybdenum to three species of soil invertebrates. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 1–9.
- van Gestel, C.A.M., Dirven van Breemen, E.M., Baerselman, R., 1993. Accumulation and elimination of cadmium, chromium and zinc and effects on growth and reproduction in *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). *Sci. Total Environ. Suppl.* 134, 585–591.
- van Gestel, C.A.M., Rademaker, M.C.J., Van Straalen, N.M., 1995. Capacity controlling parameters and their impact on metal toxicity. In: Salomons, W., Stigliani, W.M. (Eds.), *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments*. Springer, New York, pp. 171–192.
- van Gestel, C.A.M., van Breemen, E.M.D., Baerselman, R., 1992. Influence of environmental conditions on the growth and reproduction of the earthworm *Eisenia andrei* in an artificial soil substrate. *Pedobiologia* 36, 109–120.

van Gestel, M., van Dis, W.A., Dirven van Breemen, E.M., Sparenburg, P.M., Baerselman, R., 1991. Influence of cadmium copper and pentachlorophenol on growth and sexual development of *Eisenia andrei* (Oligochaeta, Annelida). *Biol. Fert. Soils* 12, 117–121.

van Ranst E., Verloo M., Demeyer A. & Pauwels J. M., 1999. Manual for soil chemistry and fertility laboratory. Analytical methods for soils and plants, equipments, and management of consumables. Belgium.

Vijver, M.G., Elliott, E.G., Peijnenburg, W.J.G.M., De Snoo, G.R., 2011. Response predictions for organisms water-exposed to metal mixtures: a meta-analysis. *Environ. Toxicol. Chem.* 30, 1482–1487.

Walkley, A., Black, I.A., 1934. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37, 29-38.

Wang, D., Li, H., 2006. Effect of earthworms on the phytoremediation of zinc-polluted soil by ryegrass and Indian mustard. *Biol. Fert. Soils* 43, 120–123.

Weeks, J.M., Sorokin, N., Johnson, I.J., Whitehouse, P., Ashton, D., Spurgeon, D., Hankard, P., Svendsen, C., 2004. Biological Test Methods for Assessing Contaminated Land. Science Group Report P5-069/TR1. Environment Agency, Bristol, UK.

Weltje, L., 1998. Mixture toxicity and tissue interactions of Cd, Cu, Pb, and Zn in earthworms (Oligochaeta) in laboratory and field

soils: a critical evaluation of data. *Chemosphere* 36, 2643–2660.

Wen, B., Hu, X., Liu, Y., Wang, W., Feng, M., Shan, X., 2004. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biol. Fert. Soils* 40, 181–187.

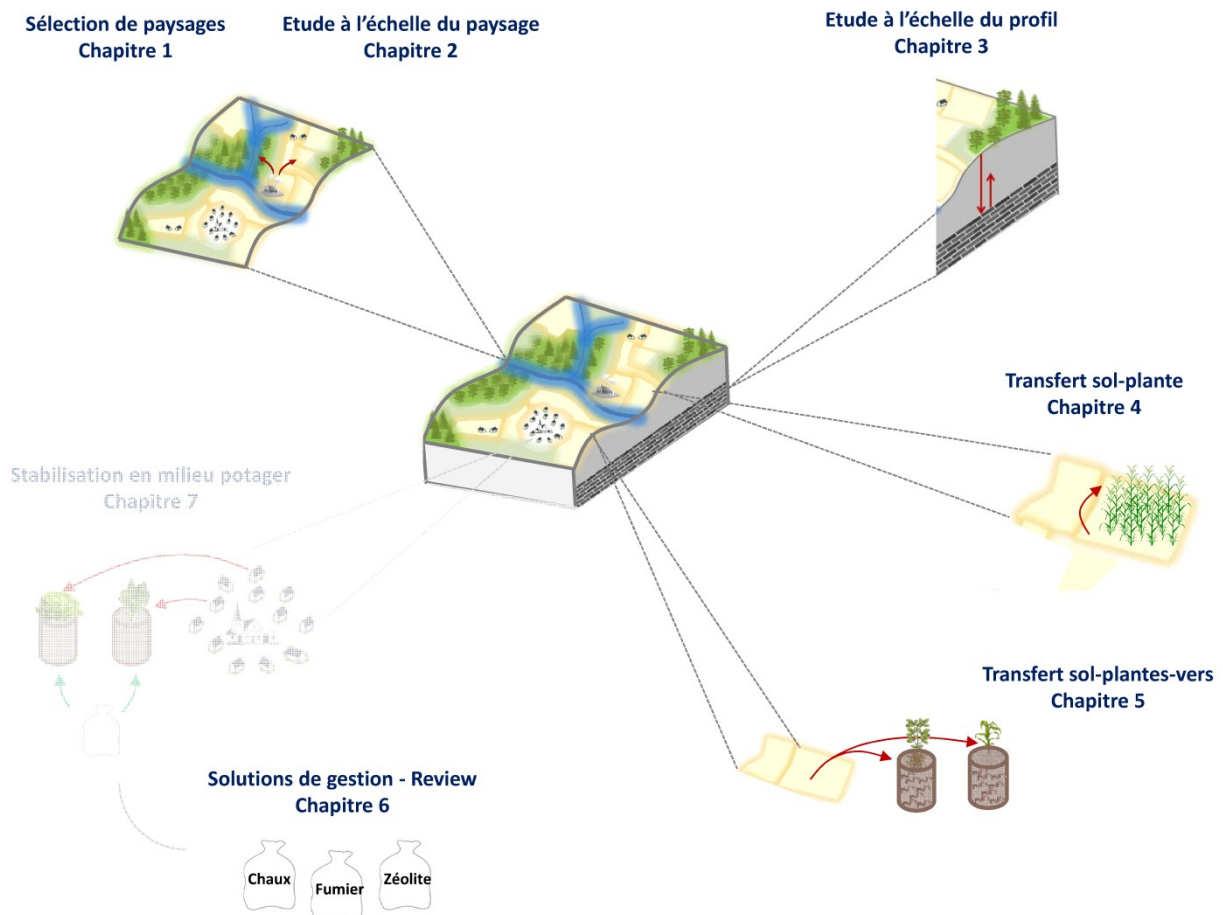
Wen, B., Liu, Y., Hu, X., Shan, X., 2006. Effect of earthworms (*Eisenia fetida*) on the fractionation and bioavailability of rare earth elements in nine Chinese soils. *Chemosphere* 63, 1179–1186.

WRB, 2014. World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. Rome: FAO.

Yu, X., Cheng, J., Wong, M., 2005. Earthworm–mycorrhiza interaction on Cd uptake and growth of ryegrass. *Soil Biol. Biochem.* 37, 195–201.

Axe 3 : Prévention du transfert en éléments traces vers les plantes par stabilisation physico-chimique

Chapitre 6 : Synthèse bibliographique sur la mobilité des éléments traces dans les sols et l'utilisation de la stabilisation physico-chimique comme technique de gestion *in situ* des sites contaminés



Liénard A. & Colinet G. (2014). Synthèse bibliographique sur la mobilité des éléments traces dans les sols et l'utilisation de la stabilisation physico-chimique comme technique de gestion *in situ* des sites contaminés. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ*, **18(2)**, 273-289.

Résumé

Dans un contexte de dégradation environnementale marquée, l'impact de l'homme par les activités industrielles actuelles et passées est de plus en plus pointé du doigt. Dans le cadre de cette revue bibliographique, ce sont les conséquences des contaminations des sols par les éléments traces métalliques qui sont visées, ainsi que les conditions de mobilité des éléments et les pratiques de remédiation par stabilisation physico-chimique. Cette technique repose sur une remédiation *in situ* qui vise à éviter la dispersion des contaminants dans l'environnement par ajout d'amendements dans le sol. Tout d'abord, notre étude fait un point sur le concept de mobilité et ses principes de réduction visés par les techniques de stabilisation. S'ensuit une compilation des pratiques en cours afin d'identifier les techniques les plus courantes et les conditions de leur utilisation.

Abstract

Industrial activities have greatly impacted the quality of the biophysical environment in some areas. This review focuses on the consequences of soil contamination by metallic trace elements: what factors determine the mobility of contaminants in soils and what remediation practices based upon physico-chemical stabilization can be used in response? Physico-chemical stabilization is an *in situ* remediation technique, which aims at limiting the dispersion of metals in the environment through the use of soil conditioners and amendments in contaminated sites. In this article, we firstly review the concepts involved in the mobility of trace elements and their indicators. We then provide an overview of the current information regarding the different kinds of amendments that may be applied to stabilize contaminants in soils and the processes involved.

1. Introduction

Le sol est, de par sa position en interface environnementale, le siège de nombreux flux de matière et d'énergie (Robert, 1996). Une abondante littérature scientifique fait état de contaminations d'origine anthropique des sols par diverses substances organiques (hydrocarbures, solvants halogénés, pesticides, etc.) ou inorganiques (éléments en traces tels que cadmium, cuivre ou plomb, radioéléments, etc.). D'un point de vue spatial, les contaminations des sols peuvent être d'origine locale ou diffuse. Dans le premier cas, la ou les sources sont identifiées, ponctuelles et assez proches. Ce sont généralement des exploitations minières, des activités dérivées de l'exploitation du charbon, de la métallurgie, de la sidérurgie ou de la cokerie (Maes, 2007). La contamination diffuse est généralement plus faible, les sources multiples, difficilement identifiables et les superficies affectées importantes.

Les éléments traces métalliques (ETM) sont des substances chimiques inorganiques regroupant des éléments tels que le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, le zinc, etc., qui se présentent en principe à des teneurs inférieures à 0,1 % dans les sols (Baize, 1997). Les ETM peuvent être essentiels aux organismes vivants, on parle d'oligo-éléments ou de micronutriments (chrome, cuivre ou zinc) qui sont bénéfiques et nécessaires, mais en faibles concentrations (Adriano et al., 2004 ; Bolan et al., 2008). D'autres sont considérés comme phytotoxiques et/ou zootoxiques même à faible concentration, on peut citer entre autres le cadmium, le plomb, le mercure (Bolan et al., 2008).

Dans les sites contaminés, la stabilisation physico-chimique vise à limiter la dispersion des contaminants tout en évitant la mise en décharge des sols inaptes à toute reconversion (Kumpiene et al., 2007). Elle consiste à apporter des additifs organiques ou inorganiques directement dans le sol ; ces amendements vont modifier les propriétés physico-chimiques du sol (pH, capacité d'échange, fertilité, etc.) et diminuer la mobilité des éléments traces et les risques de transfert dans l'environnement.

L'objectif de cette synthèse est de reprendre un ensemble de connaissances sur les contaminations par les ETM et d'identifier des solutions de gestion potentielle. Pour ce faire, nous aborderons la notion de mobilité par l'intermédiaire d'indicateurs chimiques et physico-chimiques. Nous reprendrons également les méthodes de stabilisation physico-chimiques citées par la littérature avec leur protocole d'application simplifié et leur efficacité.

2. Définitions et concept de mobilité

Les ETM sont considérés comme des contaminants terminaux parce qu'ils sont déplaçables, mais pas dégradables, contrairement aux molécules organiques. Une fois dans les sols, les éléments traces sont peu enclins aux migrations et s'accumulent souvent en surface. Toutefois, leur répartition entre les différentes phases solides du sol n'est pas figée dans le temps (Baize, 1997). De fait, sous l'action de processus chimiques, ils peuvent devenir mobiles (Bourrelier et al., 1998 ; Adriano et al., 2004). La mobilité d'un élément est classiquement définie comme étant son aptitude à se déplacer d'un compartiment à l'autre du sol (Baize, 1997). Les teneurs mobiles ou mobilisables en ETM sont déterminées par des extractions chimiques différentes. Les premières sont évaluées lors de l'utilisation de réactifs au pH du sol, permettant l'extraction des ETM solubles et échangeables (Celardin, 2002). Les secondes sont définies comme le pool d'ETM potentiellement solubles et échangeables, dosé par des extractions à pH défini et inférieur à cinq (Celardin, 2002).

Potentiellement, cette fraction de la masse totale en ETM dite mobile se retrouve dans la solution du sol sous forme d'ions libres et de complexes inorganiques et organiques (Ge et al., 2000). Sous cette forme, elle peut passer d'un compartiment du sol (solution du sol ou particules de sol) vers un organisme récepteur (Baize, 1997 ; Bolan et al., 2008 ; Naidu et al., 2008b). Ce processus biologique s'appelle la biodisponibilité, c'est-à-dire la capacité d'un élément à être capté par des bactéries, des végétaux, des animaux ou l'homme (Baize, 1997 ; Adriano et al., 2004). Néanmoins, le caractère biodisponible d'un contaminant n'est mesurable de façon précise que pour une espèce ou un groupe d'espèces déterminées (Bourrelier et al., 1998). Si l'espèce exposée est une plante, le transfert des contaminants repose sur le concept de phytodisponibilité par exposition des parties aériennes ou des racines aux éléments disponibles (Bourrelier et al., 1998 ; Tremel-Schaub et al., 2005). La phytodisponibilité d'un élément trace se définit alors comme étant la quantité d'éléments prélevée par une plante durant son développement (Bourrelier et al., 1998).

3. Indicateurs de mobilité

En milieu contaminé, la mobilité des ETM dépend de l'action de facteurs de type chimique (potentiel rédox, pH, capacités d'échanges cationique [CEC] et anionique [CEA], spéciation, concentration), biologique (activité des bactéries, champignons et plantes supérieures) et physique (structure et perméabilité) (Lock et al., 2001 ; Adriano et al., 2004 ; Naidu et al., 2008a).

On rencontre deux catégories d'indicateurs de mobilité, l'une regroupe les indicateurs chimiques et physico-chimiques et l'autre, les indicateurs biologiques. Seuls les deux premiers seront abordés afin de cibler la mobilité en tant que telle et non la biodisponibilité.

3.1. Indicateurs chimiques

Les indicateurs chimiques comprennent des extractions chimiques simples ou multiples. Les techniques d'extractions simples diffèrent par l'extractif et les conditions opératoires mises en œuvre, mais elles ne mènent cependant qu'à de la spéciation essentiellement fonctionnelle (Ure, 1991 ; Bermond, 1999 ; Bolan et al., 2008). Elles évaluent la part supposée biodisponible (teneur de la solution du sol ou de fractions réactives du sol) ou la quantité totale de métaux présents dans le sol à partir de leur mesure dans un extrait liquide (Bolan et al., 2008 ; Krishnamurti, 2008). Par exemple, on peut estimer la quantité de métaux disponibles pour les plantes à l'aide d'extraction simple basée sur l'utilisation d'agents chélatants tels que l'EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) et le DTPA (acide diéthylène triamine pentaacétique) (Haynes et al., 1983).

Parallèlement à ces analyses simples, il est possible d'extraire successivement différentes fractions de métaux à l'aide d'extractions chimiques multiples appelées extractions séquentielles. Cette technique consiste en une série d'extractions successives basées sur le choix de réactifs dont l'application permet la détermination des formes chimiques des éléments de solubilité décroissante (Tessier et al., 1979). Les fractions chimiques extraites sont définies selon les extractifs et les conditions d'extractions utilisées et non pas selon leur minéralogie (Cornu et al., 2000). De nombreux protocoles d'extractions séquentielles sont adaptés de la méthode proposée par Tessier et al. (1979) qui consiste à extraire cinq fractions :

- la fraction échangeable,
- la fraction liée aux carbonates,
- la fraction liée aux oxydes de fer et de manganèse,
- la fraction liée à la matière organique,
- la fraction résiduelle (Krishnamurti, 2008).

Ces fractions peuvent se rattacher aux grandes classes de constituants du sol (Cornu et al., 2000). Depuis, nombres de protocoles ont été développés en modifiant la méthode de Tessier initiale. C'est pourquoi, afin d'harmoniser les procédures d'extractions séquentielles, le Bureau Communautaire de Référence (BCR) a développé une méthode en trois étapes basée sur trois extractions successives. Les trois phases supposées extraites sont :

- la phase échangeable (fraction acido-soluble et soluble dans l'eau),
- la phase regroupant les oxydes de fer et de manganèse,
- les métaux liés à la fraction organique et aux sulfures (Quevauviller et al., 1997).

Malgré ce souhait d'ajuster la méthode d'extraction séquentielle, de nombreux auteurs continuent d'utiliser des protocoles modifiés de la méthode originale de Tessier et al. (1979) ou de celle mise en place par le BCR (Fernández et al., 2004).

Les protocoles d'extractions séquentielles ne font toutefois pas l'unanimité. De fait, des phénomènes de refixation des métaux se dérouleraient entre deux extractions, les soustrayant de la solution analysée et sous-estimant la quantité de métaux extraits (Bermond, 2002). Par ailleurs, un doute persiste sur la non-sélectivité des différents réactifs chimiques dont le pouvoir extractif dépend des conditions d'acidité et dont l'évolution dans le temps n'est pas toujours prévisible. À cela, s'additionne le fait que le réactif ne dissout peut-être pas l'entièreté du compartiment pour lequel il a été sélectionné (Bermond, 1999). Il est donc fastidieux de mettre en place une méthode fiable pour déterminer la localisation précise des métaux dans le sol. Ces protocoles ne permettent qu'un fractionnement opérationnel qui ne mènera au mieux qu'à une comparaison d'échantillons de sols de composition relativement proche (Bermond, 2002).

3.2. Indicateurs physico-chimiques

Les indicateurs physico-chimiques sont des dispositifs semi-perméables basés soit sur des équilibres de distribution des métaux, soit sur la diffusion des métaux à travers une matrice créant des liens irréversibles avec celle-ci (Peijnenburg et al., 2007). Ils approchent la distribution fractionnée des ETM (Cd, Cr, Ni, Pb) dans les sols par simple étude de l'échange des métaux labiles (Peijnenburg et al., 2007). Une de ces techniques consiste à utiliser des résines équilibrées avec une capacité d'extraction à pH spécifique pour une solution de sol contaminé dont le pH tamponné (Peijnenburg et al., 2007). Parallèlement, une autre méthode permet l'évaluation des concentrations effectives de la solution du sol et la réserve additionnelle en métaux à partir de la phase solide à l'aide d'une technique in situ du gradient de diffusion en couche mince (DGT) (Peijnenburg et al., 2007 ; Hooda et al., 2008).

4. L'immobilisation des ETM par modification des propriétés du sol

Le risque de dispersion environnementale des ETM à partir d'un sol contaminé dépend de leur mobilité. Il est possible de réduire la quantité de métaux de la solution du sol en ayant recours à des techniques de stabilisation physico-chimique qui modifient la spéciation des contaminants en tendant vers des formes moins solubles sur base de processus physico-chimiques. Cette diminution de la solubilité des métaux est généralement approchée à l'aide d'une analyse chimique simple basée sur un seul extractif.

4.1. Immobilisation par des amendements inorganiques

Les amendements inorganiques communément appliqués sur sols contaminés en vue d'une remédiation sont à base de chaux (Tableau 1). L'application d'amendements tels que du CaCO_3 (Simon, 2005 ; Geebelen et al., 2006 ; Castaldi et al., 2009 ; Zu et al., 2011), Ca(OH)_2 (Lombi et al., 2002), des boues de betteraves sucrières (Alvarenga et al., 2008 ; Madejon et al., 2009) permet l'amélioration des propriétés chimiques du sol et surtout l'augmentation du pH, de la CEC et de la fixation des contaminants par les carbonates.

Les composés phosphatés comme l'hydroxyapatite (Misra et al., 2007) et les sels de phosphates (Chen et al., 2000) sont également envisageables sur les sols contaminés afin de diminuer la mobilité des éléments traces par précipitation des composés métalliques peu solubles (Panfili, 2004).

Dans certains cas, ce sont des sous-produits de l'industrie qui viennent en support des techniques d'immobilisation des contaminants dans les sols. Parmi ceux-ci, on peut citer la béringite (Mench et al., 2003) qui est une substance riche en aluminosilicates obtenue par traitement thermique des déchets miniers riches en schistes de l'ancienne mine de Beringen (Vangronsveld et al., 1995), les boues rouges (Gray et al., 2006 ; Garau et al., 2007) qui sont des sous-produits de l'industrie du traitement de la bauxite, les cendres volantes (Geebelen et al., 2002 ; Geebelen et al., 2006), sous-produits de la combustion de charbon, etc.

Tableau 1. Types d'amendements inorganiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↑ : augmentation, ↓ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment* (↑ : increase, ↓ : decrease, ↔ : no effect).

Amendement	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Bentonite	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	1 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i> L.	Ensemencement sur terreau de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↘ 24 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
Béringite	Minière	5 % w:w	As-Cd-Cu-Ni-Pb-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu et Zn Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
	Application d'eaux usées	5 % w:w	Cd-Cu-Ni-Zn	<i>Brassica napus</i> cv. Apex, <i>Pisum sativum</i> L. cv Eiffel, <i>Triticum aestivum</i> L. cv Axona et <i>Lactuca sativa</i> L. cv Little gem	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
	Métallurgie	5 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Brassica napus</i> , <i>Pisum sativum</i> , <i>Triticum aestivum</i> et <i>Lactuca sativa</i>	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
Grenailles d'acier	Minière	1 % w:w	As-Cd-Cu-Ni-Pb-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu et Zn Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	1 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i>	Ensemencement sur terreau de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↘ 58 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
Boue rouge	Minière	4 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Pisum sativum</i> et <i>Triticum vulgare</i> L.	Incubation de 4 mois et culture de 7 semaines	Extractions H ₂ O et Ca(NO ₃) ₂ : ↘ Pb (plantes), ↑ Cd (plantes), ↑ Zn (<i>Pisum sativum</i>)	Castaldi et al., 2009
	Application d'eaux usées	2 % w:w	Cd-Cu-Ni-Zn	<i>Brassica napus</i> , <i>Pisum sativum</i> , <i>Triticum aestivum</i> et <i>Lactuca sativa</i>	6 mois	↑ fraction résiduelle : Cd (89 %), Zn (13 %)	Garau et al., 2007
	Métallurgie	3 % w:w	Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i> L. cv Merlin	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
	Métallurgie	5 % w:w	Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 4 mois et culture de 21 mois	↑ Cr total, ↘ Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn solubles	Gray et al., 2006
	Métallurgie	5 % w:w	Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 4 mois et culture de 21 mois	↑ Cr total, ↘ Cd-Ni-Zn solubles	Gray et al., 2006

Tableau 1 (suite 1). Types d'amendements inorganiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment* (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).

Amendement	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Boue rouge	Métallurgie	2 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Brassica napus</i> , <i>Pisum sativum</i> , <i>Triticum aestivum</i> et <i>Lactuca sativa</i>	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
Boue de betteraves sucrières	Minière	8,8 t·ha ⁻¹	Cu-Pb-Zn	<i>Lolium perenne</i> L.	2 mois	/	Alvarenga et al., 2008
		30 t·ha ⁻¹ en T ₀ et T _{0+3 ans}	As-Cd-Cu-Pb-Zn	/	4 ans	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ ↔ Cd-Cu-Zn EDTA	Madejon et al., 2009
		T ₀ et T _{0+1 an} : 50-60 et 25-30 t·ha ⁻¹	As-Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis stolonifera</i> L.	Durée : 30 mois. Récolte après 5 mois de culture durant 3 saisons	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ ↗ As EDTA	Perez-de-Mora et al., 2006
Cendres volantes	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	5 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i>	Ensemencement sur terreau de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↘ 89,9 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
	Métallurgie	5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i> L.	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↘ 97 %-90 %-83 %-88 % du Zn-Cd-Cu-Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
Chaux (Ca(OH) ₂)	Application d'eaux usées	0,25 % w:w	Cd-Cu-Ni-Zn	<i>Brassica napus</i> , <i>Pisum sativum</i> , <i>Triticum aestivum</i> et <i>Lactuca sativa</i>	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
	Métallurgie	0,25 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Brassica napus</i> , <i>Pisum sativum</i> , <i>Triticum aestivum</i> et <i>Lactuca sativa</i>	Incubation de 1 mois et culture de 394 jours	↘ phytodisponibilité	Lombi et al., 2002
Chaux (CaCO ₃)	Minière	0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb-Zn (HNO ₃ -H ₂ O ₂)	Simon, 2005
		0,5 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Pisum sativum</i> et <i>Triticum vulgare</i>	Incubation de 4 mois et culture de 7 semaines	Extractions H ₂ O et Ca(NO ₃) ₂ : ↘ Pb (plantes), ↗ Cd (plantes), ↗ Zn (<i>Pisum sativum</i>)	Castaldi et al., 2009

Tableau 1 (suite 2). Types d'amendements inorganiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↑ : augmentation, ↓ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment* (↑ : increase, ↓ : decrease, ↔ : no effect).

Amendement	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Chaux (CaCO ₃)	Minière	0,5 % w:w	Cd-Pb-Zn	/	6 mois	↑ fraction résiduelle : Cd (89 %), Zn (13 %)	Garau et al., 2007
	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	4,6 t·ha ⁻¹	Cu-Pb-Zn	<i>Lolium perenne</i>	2 mois	/	Alvarenga et al., 2008
	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	1 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i>	Ensemencement sur terreau de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↳ 98 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
	Industrie chimique	Chaux jusqu'à pH 7	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i>	1 mois	↳ Cd EDTA et HCl, ↔ Pb	Chen et al., 2000
	Métallurgie	Chaux jusqu'à pH 7,5	Cd-Pb	<i>Triticum vulgare</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 mois	↳ Cd DTPA et EDTA sol argileux, ↔ Pb	Lee et al., 2004
		0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↳ 93 %-85 %-83 %-88 % Zn-Cd-Cu-Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
		Chaux jusqu'à pH 6	Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 4 mois et culture de 21 mois	↔ Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn solubles	Gray et al., 2006
	Multi sources (périurbain)	0,2-0,4-0,6-1,0-1,5 et 2,5 g·kg ⁻¹	Cd-Pb-Zn	<i>Brassica campestris</i> L. ssp. <i>pekinensis</i>	Incubation de 3 mois et culture de 6 mois	↳ 50 % Cd-Pb-Zn CH ₃ COOH (dose 2,5 g·kg ⁻¹)	Zu et al., 2011
Chaux dolomitique (CaCO ₃ ·MgCO ₃)	Ajout de Cu (2500 ppm, produit non spécifié)	0,2 kg·m ⁻²	Cu	<i>Rendlia altera</i> Chiov., <i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers. et <i>Monocymbium cerasiiforme</i> (Nees) Stapf.	18 mois	↳ Cu CaCl ₂	Shutcha et al., 2010
		1 kg·m ⁻²	Cu	<i>Rendlia altera</i>	18 mois	↳ Cu CaCl ₂	Shutcha et al., 2010
Hydroxyapatite	Ajout de Cd-Cr-Ni-Pb [CdCl ₂ ·H ₂ O], [CrCl ₃ ·6H ₂ O], [NiSO ₄ ·7H ₂ O], [(CH ₃ COO) ₂ Pb·3H ₂ O]	1 % w:w	Cd-Cr-Ni-Pb	<i>Brassica juncea</i> L.	Germination de 3 jours et culture sur sol contaminé de 21 jours	↳ Cd-Cr-Ni-Pb biodisponibles	Misra et al., 2007
	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	1 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i>	Ensemencement sur terreau de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↳ 94 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002

Tableau 1 (suite 3). Types d'amendements inorganiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment (↗: increase, ↘: decrease, ↔: no effect).*

Amendement	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Maghémite	Minière	1 % w:w	As-Cd-Cu-Ni-Pb-Zn	/	3 semaines	↗ Cu-Zn Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Magnétite	Minière	1 % w:w	As-Cd-Cu-Ni-Pb-Zn	/	3 semaines	↗ Cu-Zn Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Oxydes de fer	Industrie chimique	4 % w:w	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i>	1 mois	↔ Cd-Pb	Chen et al., 2000
Oxydes de manganèse	Industrie chimique	1 % w:w	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i>	1 mois	↘ Cd-Pb HOAc, ↘ Cd-Pb Ca(NO ₃) ₂ , EDTA, HCl non systématique	Chen et al., 2000
Oxydes de zinc	Industrie chimique	50 kg ZnO. ha ⁻¹	Cd-Pb	<i>Triticum vulgare</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 mois	↔ Cd, ↘ Pb EDTA (sol argileux)	Lee et al., 2004
Palygorskite	Minière	2-4-8 g-200 g ⁻¹	Cd-Cu-Pb-Zn	/	4 semaines	↘ 47,5 %-77 %-91,7 %-76,4 % ; Cd-Cu-Pb-Zn H ₂ O et NH ₄ NO ₃ (dose de 4 %)	Alvarez-Ayuso et al., 2003
Sels de phosphates	Industrie chimique	10 mg P-500 g ⁻¹	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i>	1 mois	↔ Cd-Pb	Chen et al., 2000
Silicates de sodium	Métallurgie	1 % v:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↘ 71 %-63 %-79 % du Zn-Cd-Pb Ca(NO ₃) ₂ et ↔ Cu Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
Zéolite	Minière	10 % w:w	Cd-Pb-Zn	/	6 mois	↗ fraction résiduelle : Cd (89 %), Zn (13 %)	Garau et al., 2007
		10 % w:w	Cd-Pb-Zn	<i>Pisum sativum</i> et <i>Triticum vulgare</i>	Incubation de 4 mois et culture de 7 semaines	Extractions H ₂ O et Ca(NO ₃) ₂ : ↘ Pb (plantes), ↗ Cd (plantes), ↗ Zn (<i>Pisum sativum</i>)	Castaldi et al., 2009
	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	0,5 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i>	Ensemencement sur terrain de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↘ 71 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
	Industrie chimique	1 % w:w	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i>	1 mois	↔ Cd, ↘ Pb EDTA et HOAc	Chen et al., 2000

Les oxydes métalliques sont également appliqués en remédiation pour leur pouvoir de sorption important et leur capacité de piégeage des éléments traces lors de la croissance minérale, qui diminuent la solubilité des métaux dans les sols. Parmi ceux-ci, on peut citer les oxydes de manganèse (Chen et al., 2000 ; Kumpiene, 2010), de fer (Chen et al., 2000 ; Kumpiene, 2010), d'aluminium (Kumpiene, 2010) ou de zinc (Lee et al., 2004).

L'immobilisation des ETM est possible également par l'application d'argiles sur les sols qui jouent sur la capacité adsorbante des sols grâce à leurs charges permanentes qui permettent notamment la fixation de cations (Zn, Ni, Cd, Pb, etc.) (Lothenbach et al., 1998). Les argiles communément utilisées en matière de remédiation sont la bentonite (Geebelen et al., 2002) et la palygorskite (Alvarez-Ayuso et al., 2003). Dans certains cas, les chercheurs ont recours à l'application de zéolites (Chen et al., 2000 ; Garau et al., 2007 ; Castaldi et al., 2009). Celles-ci ont une composition chimique proche et une capacité adsorbante semblable à celles des argiles.

Parallèlement aux immobilisations à l'aide d'un seul additif inorganique, certains chercheurs proposent de combiner les amendements et, de ce fait, maximisent leurs effets (Tableau 2). Les couples donnés dans la littérature sont souvent composés de chaux associée à des zéolites (Simon, 2005), des boues rouges (Gray et al., 2006) ou des sels de phosphates (Simon, 2005 ; Geebelen et al., 2006). D'autres auteurs proposent également des grenailles d'acier combinées à de la béringite (Mench et al., 2003) ou des cendres volantes (Ruttens et al., 2006). L'introduction des grenailles d'acier dans le sol produit une néoformation d'oxyhydroxydes de fer qui s'accompagne d'une augmentation du pH (Sappin-Didier, 1995 cité par Panfili, 2004).

Tableau 2. Combinaison d'amendements inorganiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, les doses d'amendements appliquées, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Combination of inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, quantities of amendments applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).*

Amendement	Source	Dose	Éléments	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 1 % w:w	As-Cd-Cu-Ni-Pb-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu-Zn Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Cendres volantes + Grenailles d'acier	Métallurgie	5 % + 1 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	47 semaines	↘ 74 %-75 %-76%-86 % du Cd-Cu-Pb-Zn Ca(NO ₃) ₂	Ruttens et al., 2006
Cendres volantes + Silicates de sodium	Métallurgie	5 % + 1 % v:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i> L.	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↘ minimum de 85 % du Zn-Cd-Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
Chaux (CaCO ₃) + H ₃ PO ₄	Métallurgie	0,5 % w:w + 1 % v:w de P	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↘ 97 %-99 %-88 %-95% du Zn-Cd-Cu-Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
Chaux (CaCO ₃) + KH ₂ PO ₄	Minière	0,5 % + 0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i> L.	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb-Zn HNO ₃ et H ₂ O ₂	Simon, 2005
Chaux (CaCO ₃) + Oxydes de zinc	Industrie chimique	chaux jusqu'à pH 7,5 + 50 kg ZnO. ha ⁻¹	Cd-Pb	<i>Triticum vulgare</i> L.	Incubation de 6 mois et culture de 4 mois	↘ Cd DTPA, EDTA (sol sableux) et ↔ Pb	Lee et al., 2004
Chaux (CaCO ₃) + Silicates de sodium	Métallurgie	0,5 % w:w + 1 % v:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis capillaris</i>	Incubation de 6 mois et culture de 4 semaines	↘ minimum de 85 % du Zn-Cd-Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2006
Chaux (CaCO ₃) + zéolite	Minière	0,5 % + 7,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb et ↗ Zn HNO ₃ -H ₂ O ₂	Simon, 2005

4.2. Immobilisation par des amendements organiques

Les termes amendements organiques englobent les déchets organiques tels que les fumiers, les boues d'épuration, les ordures ménagères, les pailles, etc. (Tableau 3). Leur apport améliore les propriétés physico-chimiques des sols, représente une source d'éléments nutritifs à émission lente et permet une diminution de la biodisponibilité des métaux (Guo et al., 2006). Le compost est l'amendement organique le plus recensé, soit près de un sur deux. Son origine est variable : déchets verts (O'Dell et al., 2007 ; Alvarenga et al., 2008 ; Shutcha et al., 2010), de boues d'épuration traitées (Perez-de-Mora et al., 2006 ; Madejon et al., 2009) ou de déchets municipaux (Perez-de-Mora et al., 2006 ; Alvarenga et al., 2008). Les fumiers de porc (Chen et al., 2000 ; Lee et al., 2004), de vache (Walker et al., 2003) et de volaille (Liu et al., 2009) peuvent intervenir dans le processus d'immobilisation des éléments traces ou appuyer la phytoremédiation. Par ailleurs, la lignite (Skłodowski et al., 2006), la léonardite (Perez-de-Mora et al., 2006) et le biochar (charbon organique issu de la pyrolyse de résidus de biomasse) (Beesley et al., 2011 ; Trakal et al., 2011) font partie des amendements organiques émergents dans les études actuelles.

4.3. Immobilisation par association d'amendements inorganiques et organiques

L'association entre des amendements organiques et inorganiques se pratique généralement afin d'augmenter les chances de réussite de la remédiation (Tableau 4). Un des amendements est parfois appliqué uniquement pour améliorer les conditions du milieu en vue de la remédiation. Le plus souvent, ce sont la chaux, le compost ou la tourbe qui sont appliqués ou combinés à d'autres amendements (Mench et al., 2003 ; Simon, 2005 ; Kumpiene et al., 2007).

Tableau 3. Types d'amendements organiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of organic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).*

Amendement	Source	Dose	ETM	Plante	Durée	Efficacité	Référence
Biochar	Ajout de Cd-Cu-Pb-Zn (produits non spécifiés)	1 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	/	48 heures	↗ sorption Cu-Pb, ↔ sorption Cd-Zn	Trakal et al., 2011
		2 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	/	48 heures	↗ sorption Cu-Pb, ↔ sorption Cd-Zn	Trakal et al., 2011
Compost	Ajout de Pb [(CH ₃ CO ₂) ₄ Pb]	5 % w:w	Pb	<i>Lactuca sativa</i> L.	Ensemencement sur terrain de 3 semaines et culture sur sol contaminé de 4 semaines	↘ 90,2 % Pb Ca(NO ₃) ₂	Geebelen et al., 2002
				Métallurgie	<i>Phaseolus vulgaris</i> L. cv Limburgse vroege	47 semaines	↘ 42 %-61 % -57 % -42 % du Cd-Cu-Pb-Zn Ca(NO ₃) ₂
Minière	Minière	5 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> et <i>Zea mays</i> L. cv Volga	2 semaines	↔ phytotoxicité As-Cd-Zn	Mench et al., 2003
				Métallurgie	<i>Holcus lanatus</i> L. et <i>Pinus pinaster</i> Aiton	3 ans	↗ As lixivié
Compost de boues d'épuration traitées	Minière	30 t·ha ⁻¹ en T ₀ et T _{0+3 ans}	As-Cd-Cu-Pb-Zn	/	4 ans	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ , ↔ EDTA	Madejon et al., 2009
				Métallurgie	<i>Agrostis stolonifera</i> L.	Durée : 30 mois. Récolte après 5 mois de culture durant 3 saisons	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ , ↗ Cu-Zn EDTA dans le temps
Compost de déchets municipaux	Minière	25-50-100 t·ha ⁻¹	Cu-Pb-Zn	<i>Lolium perenne</i> L.	2 mois	↗ Cu-Zn mobilisable ↔ Pb mobilisable	Alvarenga et al., 2008

Tableau 3 (suite 1). Types d'amendements organiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of organic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment* (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).

Amendement	Source	Dose	ETM	Plante	Durée	Efficacité	Référence
Compost de déchets municipaux	Minière	T ₀ : 70-75 t·ha ⁻¹ et T _{0+1 an} : 35-37,5 t·ha ⁻¹	As-Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis stolonifera</i>	Durée : 30 mois. Récolte après 5 mois de culture durant 3 saisons	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ , ↗ Cu-Pb EDTA dans le temps	Perez-de-Mora et al., 2006
Compost de déchets verts	Minière	10-20-30 v:v	Cu-Zn	<i>Bromus carinatus</i> (Hook and Arn.)	60 jours	30 v:v efficacité maximale	O'Dell et al., 2007
		25-50-100 t·ha ⁻¹	Cu-Pb-Zn	<i>Lolium perenne</i>	2 mois	↘ Cu-Zn mobilisable ↔ Pb mobilisable	Alvarenga et al., 2008
	Ajout de Cu-Zn [(CuSO ₄ ·5H ₂ O), (ZnSO ₄ ·7H ₂ O)]	3 g·15 ml ⁻¹ de solution de Cu ou Zn	Cu-Zn	/	90 jours	Cu (0,1 M, 99,7 % de rétention) et Zn (0,01 M, 98,2 % de rétention)	O'Dell et al., 2007
	Ajout de Cu (2500 ppm, produit non spécifié)	4,5 kg·m ⁻²	Cu	<i>Rendlia altera</i> Chiov., <i>Cynodon dactylon</i> (L.) Pers. et <i>Monocymbium cerasiiforme</i> (Nees) Stapf.	18 mois	↔ Cu CaCl ₂	Shutcha et al., 2010
Compost de feuilles d'olivier	Minière	↗ C _{org} jusqu'à 1 %	Cu-Pb-Zn	<i>Rendlia altera</i>	18 mois	↘ Cu CaCl ₂	Shutcha et al., 2010
		↗ C _{org} jusqu'à 1 %	Cu-Pb-Zn	<i>Brassica juncea</i> L. et radis cv Largo Rojo	<i>Brassica juncea</i> : incubation de 7 semaines, repiquage de plantules à 70 jours et culture de 104 jours. Radis : culture de 37 jours sur les sols après culture de <i>Brassica juncea</i>	↗ Cu DTPA, ↘ Pb-Zn DTPA	Walker et al., 2003
	Routière et industrielle	↗ C _{org} jusqu'à 1 %	Cu-Pb-Zn	<i>Beta maritima</i> L. et radis cv Largo Rojo	<i>Beta maritima</i> : Incubation de 9 semaines, repiquage de plantules à 25 jours et culture de 93 jours Radis : culture de 37 jours sur les sols après culture de <i>B. maritima</i>	Radis : ↘ Cu DTPA, ↗ Pb DTPA et ↔ Zn DTPA <i>Beta maritima</i> : ↗ Cu-Pb-Zn DTPA	Walker et al., 2003

Tableau 3 (suite 2). Types d'amendements organiques appliqués ainsi que l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, la dose d'amendement appliquée, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Types of organic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, the quantity of amendment applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment* (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).

Amendement	Source	Dose	ETM	Plante	Durée	Efficacité	Référence
Fumier de porc	Industrie chimique	2 % w:w	Cd-Pb	<i>Triticum aestivum</i> L.	1 mois	↘ Cd, Ca(NO ₃) ₂ , et HOAc, ↘ Pb HOAc	Chen et al., 2000
Fumier de vache	Ajout de Pb (500 ppm, produit non spécifié)	5 % w:w	Pb	/	Incubation de 6 mois et culture de 4 mois	↔ Cd, ↘ Pb EDTA (sol sableux)	Lee et al., 2004
	Minière	↗ C _{org} jusqu'à 1 %	Cu-Pb-Zn	<i>Brassica juncea</i> et radis cv Largo Rojo	5 mois	↘ 30 % Pb biodisponible	Scialdone et al., 1980
					<i>Brassica juncea</i> : incubation de 7 semaines, repiquage de plantules à 70 jours et culture de 104 jours	Radis : ↗ Cu DTPA, ↘ Pb-Zn DTPA	Walker et al., 2003
					Radis : culture de 37 jours sur les sols après culture de <i>B. juncea</i>	↘ Cu-Pb-Zn DTPA	
	Routière et industrielle	↗ C _{org} jusqu'à 1 %	Cu-Pb-Zn	<i>Beta maritima</i> et radis cv Largo Rojo	incubation de 9 semaines, repiquage de plantules à 25 jours et culture de 93 jours	Radis : ↘ Cu DTPA, ↔ Pb DTPA et ↗ Zn DTPA	Walker et al., 2003
					Radis : culture de 37 jours sur les sols après culture de <i>B. maritima</i>	<i>Beta maritima</i> : ↗ Cu-Pb-Zn DTPA	
Fumier de volaille	Ajout de [Cd (CdCl ₂)]	0-30-60-120 g·kg ⁻¹	Cd	<i>Triticum aestivum</i>	4 mois	↘ Cd KNO ₃ de 71,8 à 95,7 %	Liu et al., 2009
Léonardite	Minière	T ₀ : 70-75 t·ha ⁻¹ et T _{0+1 an} : 35-37,5 t·ha ⁻¹	As-Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis stolonifera</i>	Durée : 30 mois Récolte après 5 mois de culture durant 3 saisons	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ , ↗ Zn EDTA dans le temps	Perez-de-Mora et al., 2006
Lignite	Ajout de Cd-Pb-Zn [(Cd(NO ₃) ₂), (Pb(CH ₃ COO) ₂) et (ZnSO ₄)]	5-10-20 t C _{org} ·ha ⁻¹	Cd-Pb-Zn	<i>Secale cereale</i> L.	1 à 2 ans (le temps de la culture)	10 t C _{org} ·ha ⁻¹ : ↘ Cd-Zn HNO ₃ 20 t C _{org} ·ha ⁻¹ : ↘ Cd-Pb-Zn EDTA et Pb HNO ₃	Skłodowski et al., 2006
Litière de <i>Castanea sativa</i> Miller.	Minière	T ₀ : 50-60 t·ha ⁻¹ et T _{0+1 an} : 25-30 t·ha ⁻¹	As-Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Agrostis stolonifera</i>	Durée : 30 mois Récolte après 5 mois de culture durant 3 saisons	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ dans le temps	Perez-de-Mora et al., 2006

Tableau 4. Combinaison d'amendements organiques et inorganiques appliqués et l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, les doses d'amendements appliqués, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Combination of organic and inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, quantities of amendments applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).*

Amendements	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Boue d'épuration + Chaux (CaCO ₃)	Minière	5 % + 0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i> L.	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb-Zn HNO ₃ -H ₂ O ₂	Simon, 2005
Boue de betteraves sucrières + Léonardite	Minière	10 + 25 t-ha ⁻¹	As-Cd-Cu-Pb-Zn	/	4 ans	↘ Cd-Cu-Zn CaCl ₂ ↔ EDTA	Madejon et al., 2009
Boue d'épuration + Tourbe + Chaux (CaCO ₃) + KH ₂ PO ₄	Minière	5 % + 5 % + 0,5 % + 0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb-Zn HNO ₃ -H ₂ O ₂	Simon, 2005
Compost + Béringite	Minière	5 % + 5 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> L. cv Limburgse vroege et <i>Zea mays</i> L. cv Volga	2 semaines	↘ la phytotoxicité	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 5 % + 1 % w:w	As-Cd-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu-Zn, ↗ As Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 5 % + 1 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> et <i>Zea mays</i>	2 semaines	↘ la phytotoxicité	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 5 % + 1 % w:w	As-Cd-Cu-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu-Zn, ↗ As Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 5 % + 1 % w:w	As-Cd-Pb-Zn	<i>Holcus lanatus</i> et <i>Pinus pinaster</i>	3 ans	↘ Cd-Zn, ↗ As lixiviiés	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 1 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> et <i>Zea mays</i>	2 semaines	↘ la phytotoxicité	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 1 % w:w	As-Cd-Cu-Zn	/	3 semaines	↘ Cd-Cu-Zn, ↗ As Ca(NO ₃) ₂	Mench et al., 2003
Compost + Béringite + Grenailles d'acier	Minière	5 % + 5 % w:w	As-Cd-Pb-Zn	<i>Holcus lanatus</i> et <i>Pinus pinaster</i>	3 ans	↘ Zn, ↗ As lixiviiés	Mench et al., 2003
Compost + Cendres volantes	Métallurgie	5 % + 5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i>	47 semaines	↘ 76 %-72 %-72-84 % du Cd-Cu-Pb-Zn Ca(NO ₃) ₂	Ruttens et al., 2006

Tableau 4 (suite). Combinaison d'amendements organiques et inorganiques appliqués et l'origine de la contamination traitée, les éléments traces étudiés, les doses d'amendements appliquées, la plante testée, la durée de l'expérimentation et l'efficacité du traitement (↗ : augmentation, ↘ : diminution, ↔ : pas d'effet) — *Combination of organic and inorganic amendments applied and the origin of contamination, traces elements treated, quantities of amendments applied, the test plant, the time of experimentation and the efficiency of treatment (↗ : increase, ↘ : decrease, ↔ : no effect).*

Amendements	Source	Dose	ETM	Plantes	Durée	Efficacité	Référence
Compost + Cendres volantes + Grenailles d'acier	Métallurgie	5 % + 5 % + 1 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i>	47 semaines	↘ 84 %-75 %-75 %- 91 % du Cd-Cu-Pb-Zn Ca(NO ₃) ₂	Ruttens et al., 2006
Compost + Maghémite	Minière	5 % + 1 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> et <i>Zea mays</i>	2 semaines	↘ la phytotoxicité	Mench et al., 2003
Compost + Magnétite	Minière	5 % + 1 % w:w	As-Cd-Zn	<i>Phaseolus vulgaris</i> et <i>Zea mays</i>	2 semaines	↔ phytotoxicité	Mench et al., 2003
Fumier de porc + Chaux (CaCO ₃)	Industrie chimique	40 t·ha ⁻¹ + Chaux jusqu'à pH 7,5	Cd-Pb	<i>Triticum vulgare</i> L.	Incubation de 6 mois et culture de 4 mois	Sols sableux et argileux : ↘ Cd ↘ Pb DTPA	Lee et al., 2004
Tourbe + Chaux (CaCO ₃)	Minière	5 % w:w + 0,5 % w:w	Cd-Cu-Pb-Zn	<i>Festuca rubra</i>	Incubation de 62 jours et culture de 2 mois	↘ Cd-Cu-Pb-Zn HNO ₃ -H ₂ O ₂	Simon, 2005

4.4. Efficacité des traitements

L'utilisation de l'immobilisation in situ est une technique de remédiation envisageable en matière de gestion de sols contaminés. Elle ne sollicite pas d'excavation préalable, car les amendements sont directement appliqués sur le sol. Cette technique a comme avantages d'être non invasive, simple, rapide, relativement accessible financièrement, non productrice de déchets et applicable à une large gamme de contaminants inorganiques (Wuana et al., 2011).

Parmi ces solutions (Tableaux 1, 2, 3 et 4), certaines sont plus efficaces que d'autres. On peut citer l'application de la chaux (Lombi et al., 2002) qui, seule ou associée à des amendements organiques tels que le fumier de porc (Lee et al., 2004) ou la tourbe (Simon, 2005), est une option de remédiation efficace qui induit systématiquement une diminution de la fraction mobile des contaminants. En général, l'application de compost conduit à la diminution des teneurs solubles en ETM comme observé, par exemple, par Alvarenga et al. (2008) pour un compost de déchets municipaux et un de déchets verts sur les teneurs solubles en Cu, Pb et Zn des sols. De leur côté, Walker et al. (2003) ont relevé que le fumier de vache permettait, à dose égale, une plus forte réduction de la biodisponibilité des métaux comparativement à un compost fortement humifié.

L'utilisation sur plusieurs années permet également de lisser les différences constatées sur une seule année d'expérimentation. C'est le cas dans l'étude de Gray et al. (2006) qui appliquent de la chaux, des boues rouges à raison de 2 ou 5 % w:w. Durant la première année, c'est l'application de boues rouges 5 % w:w qui induit la plus forte diminution de la quantité de métaux biodisponibles, alors que les mesures réalisées en fin de deuxième année ne montrent plus de différences entre les traitements. Une autre étude montre que les boues rouges appliquées à raison de 2 % w:w sont tout aussi efficaces que de la béringite à 5 % w:w (Lombi et al., 2002).

Par ailleurs, certains amendements sont peu efficaces et vont jusqu'à augmenter la mobilité des métaux. C'est le cas de la magnétite et de la maghémite qui, toutes deux, amplifient la fraction de Cu et Zn extraite au $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (Mench et al., 2003), soit la fraction échangeable en Cu et Zn du sol. La boue rouge peut également accroître la teneur en Cr total du sol. Durant leur expérimentation, Gray et al. (2006) ont ajouté jusqu'à 5 % w:w de boue rouge et ils ont constaté une augmentation en Cr total du sol, car la boue rouge contenait jusqu'à 30 fois plus de Cr que le sol. Il serait donc prudent de vérifier au préalable les teneurs en métaux des amendements utilisés.

Le type de sol peut agir sur l'efficacité d'un traitement. Lee et al. (2004) ont comparé des traitements appliqués à la fois sur sols argileux et sur sols sableux. Il en ressort que, sur sols argileux,

les teneurs en Cd DTPA et EDTA diminuent après application de chaux tout comme le Pb EDTA après application d'oxydes de zinc. Parallèlement, sur les sols sableux, le fumier de porc permet une diminution de la teneur en Pb EDTA, mais ne joue ni sur les teneurs en Cd ni sur les teneurs en Pb et Cd des sols argileux (Lee et al., 2004). Le fumier est à conseiller en sols sableux pour les métaux qui ont une forte affinité avec la matière organique. C'est la combinaison chaux et fumier de porc qui, en couplant les effets positifs des deux amendements, conduit à la diminution la plus marquée du Cd et du Pb DTPA et ce, sur les deux types de sols (Tableau 4).

5. Conclusion

Malgré leur efficacité, les techniques de remédiation par stabilisation physico-chimique ne sont pas les plus utilisées en matière de traitements de sols pollués, seulement 1,2 % des tonnages traités en 2010 en France (Cadière et al., 2012). Cependant, cette gestion in situ est bien moins coûteuse (entre 25 et 40 EUR.t⁻¹) que la technique hors site utilisée dans un cas sur quatre (entre 120 et 455 EUR.t⁻¹) (Cadière et al., 2012).

Les techniques de stabilisation in situ peuvent être soutenues dans leur mise en place par de la phytoremédiation qui est une technologie verte accessible financièrement (Garbisu et al., 2001). Ces pratiques font appel à des plantes dont le système racinaire explore le sol et en extrait des composés et des éléments chimiques pouvant conduire à une diminution des teneurs en contaminants du sol (Cunningham et al., 1993). Malheureusement, ce sont des méthodes peu répandues et consommatrices en temps. Elles ne représentent que 0,1 % des tonnages traités en France et ne prennent pas en compte toutes les techniques de phytoremédiation connues (Cadière et al., 2012). De fait, lors d'une étude relative au marché de la dépollution des sites et sols pollués en France en 2010, la phytostabilisation n'a été citée par aucun acteur de terrain, alors qu'elle permet une réduction du risque de transferts des contaminants par érosion et vers les eaux souterraines (Garbisu et al., 2001 ; Ruttens et al., 2006 ; Vangronsveld, 2006).

La stabilisation se voit être une solution pratique pouvant être appliquée afin de finaliser un processus de décontamination de site. De plus, elle apporte des solutions de gestion limitant les transferts de contaminants de ces sites vers les milieux naturels, aquatiques et urbanisés avoisinants à l'aide de techniques abordables et peu intrusives, comme présentée tout au long de cette revue. Il faut cependant tenir compte des objectifs poursuivis par l'étude et sélectionner le traitement le plus adapté, car tous n'auront pas la même efficacité selon l'origine de la contamination, les doses apportées et les propriétés du sol traité.

Malheureusement, le manque d'harmonisation au niveau des techniques proposées et des paramètres de sol à mesurer en matière de mobilité des contaminants est un réel handicap pour la gestion future des sites et sols pollués. À l'heure actuelle, aucun document de référence ne permet une comparaison efficace et objective entre protocoles d'extraction (extractif, concentration et temps d'extraction), ce qui limite fortement l'évaluation des traitements et de leur impact positif sur la mobilité des métaux.

La gestion par amendements organiques présentées dans ce chapitre 6 sera mise en application sur des sols de jardins potagers impactés par des contaminations multi-métalliques. Sur ces sols, deux plantes potagères seront mises en culture et les résultats de la gestion du transfert sol-plante sont présentés au chapitre 7.

6. Bibliographie

- Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J. & Bolan N.S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122, 121-142.
- Alvarenga P. et al., 2008. Evaluation of composts and liming materials in the phytostabilization of a mine soil using perennial ryegrass. *Sci. Total Environ.*, 406, 43-56.
- Alvarez-Ayuso E. & Garcia-Sanchez A., 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils. *Environ. Pollut.*, 125, 337-344.
- Baize D., 1997. Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Paris : INRA.
- Beesley L. et al., 2011. A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environ. Pollut.*, 159, 3269-3282.
- Bermond A., 1999. Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols. In : Spéciation des métaux dans le sol. Paris : Association Écrin, 296.
- Bermond A., 2002. Examen critique des protocoles d'extractions séquentielles. In : Baize D. & Tercé M., coord. Un point sur... les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales. Paris : INRA, 565.
- Bermond A. et al., 2009. Fractionnement cinétique des ETM des sols et application à la prévision de leur biodisponibilité. In : Cambier P., Schvartz C. & Van Oort F., eds. Contaminations métalliques des agrosystèmes et écosystèmes péri-industriels. Versailles, France : éditions Quæ, 177-190.
- Bolan N.S. et al., 2008. Chapter 27. Manipulating bioavailability to manage remediation of metal-contaminated soils. In: Hartemink A.E., McBratney A.B. & Ravendra N., eds. *Developments in soil science*. Vol. 32. Amsterdam: Elsevier, 657-678.
- Bourrelier P.-H. & Berthelin J., 1998. Contamination des sols par les éléments traces métalliques : les risques et leur gestion. Paris : Lavoisier Tec & Doc.
- Cadière F. & Masselot G., 2012. Taux d'utilisation et coûts des différentes techniques et filières de traitements des sols et eaux souterraines pollués en France. Synthèse des données 2010. Angers, France : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME).
- Castaldi P. et al., 2009. Influence of pea and wheat growth on Pb, Cd, and Zn mobility and soil biological status in a polluted amended soil. *Geoderma*, 151, 241-248.
- Celardin F., 2002. Approche semi-quantitative de la mobilité. In : Baize D. & Tercé M., coord. Un point sur... les éléments traces métalliques dans les sols : approches fonctionnelles et spatiales. Paris : INRA.
- Chen Z.S., Lee G.J. & Liu J.C., 2000. The effects of chemical remediation treatments on the extractability and speciation of cadmium and lead in contaminated soils. *Chemosphere*, 41, 235-242.

Cornu S. & Clozel B., 2000. Extractions séquentielles et spéciation des éléments trace métalliques dans les sols naturels. Analyse critique. *Étude Gestion Sols*, 7, 179-189.

Cunningham S.D. & Berti W.R., 1993. Remediation of contaminated soils with green plants. An overview. *In Vitro Cell. Dev. Biol. Plant*, 29, 207-212.

Fernández E., Jiménez R., Lallena A.M. & Aguilar J., 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environ. Pollut.*, 131, 355-364.

Garau G. et al., 2007. Influence of red mud, zeolite and lime on heavy metal immobilization, culturable heterotrophic microbial populations and enzyme activities in a contaminated soil. *Geoderma*, 142, 47-57.

Garbisu C. & Alkorta I., 2001. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment. *Bioresour. Technol.*, 77, 229-236.

Ge Y., Murray P. & Hendershot W.H., 2000. Trace metal speciation and bioavailability in urban soils. *Environ. Pollut.*, 107, 137-144.

Geebelen W. et al., 2002. Amendment-induced immobilization of lead in a lead-spiked soil: evidence from phytotoxicity studies. *Water Air Soil Pollut.*, 140, 261-277.

Geebelen W. et al., 2006. Evaluation of cyclonic ash, commercial Na-silicates, lime and phosphoric acid for metal immobilisation purposes in contaminated soils in Flanders (Belgium). *Environ. Pollut.*, 144, 32-39.

Gray C.W. et al., 2006. Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environ. Pollut.*, 142, 530-539.

Guo G., Zhou Q. & Ma L.Q., 2006. Availability and assessment of fixing additives for the in situ remediation of heavy metal contaminated soils: A review. *Environ. Monit. Assess.*, 116, 513-528.

Haynes R.J. & Swift R.S., 1983. An evaluation of the use of DTPA and EDTA as extractants for micronutrients in moderately acid soils. *Plant Soil*, 74, 111-122.

Hooda P.S. Zhang H., 2008. Chapter 9. DGT measurements to predict metal bioavailability in soils. In: Hartemink A.E., McBratney A.B. & Ravendra N., eds. *Developments in soil science*. Vol. 32. Amsterdam: Elsevier, 169-185.

Krishnamurti G.S.R., 2008. Chapter 20. Chemical methods for assessing contaminant bioavailability in soils. In: Hartemink A.E., McBratney A.B. & Ravendra N., eds. *Developments in soil science*. Vol. 32. Amsterdam: Elsevier, 495-520.

Kumpiene J., 2010. Chapter 15. Trace element immobilization in soil using amendments. In: Hooda P.S., ed. *Trace elements in soils*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 353-379.

Kumpiene J., Lagerkvist A. & Maurice C., 2007. Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environ. Pollut.*, 145, 365-373.

Lee T.M., Lai H.Y. & Chen Z.S., 2004. Effect of chemical amendments on the concentration of

cadmium and lead in long-term contaminated soils. *Chemosphere*, 57, 1459-1471.

Liu L. et al., 2009. Immobilization and phytotoxicity of Cd in contaminated soil amended with chicken manure compost. *J. Hazard. Mater.*, 163, 563-567.

Lock K., Desender K. & Janssen C.R., 2001. Effects of metal contamination on the activity and diversity of carabid beetles in an ancient Pb-Zn mining area at Plombières (Belgium). *Entomol. Exp. Appl.*, 99, 355-360.

Lombi E. et al., 2002. In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environ. Pollut.*, 118, 445-452.

Lothenbach B. et al., 1998. Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite and gravel sludge. *Eur. J. Soil Sci.*, 49, 141-148.

Madejon E. et al., 2009. Trace elements, pH and organic matter evolution in contaminated soils under assisted natural remediation: A 4-year field study. *J. Hazard. Mater.*, 162, 931-938.

Maes E., 2007. La contamination locale des sols. In: Rapport analytique sur l'état de l'environnement wallon 2006-2007. Namur, Belgique : MRW, DGRNE ed., 736.

Mench M. et al., 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plant Soil*, 249, 187-202.

Misra V. & Chaturvedi P.K., 2007. Plant uptake/bioavailability of heavy metals from the contaminated soil after treatment with humus soil and hydroxyapatite. *Environ. Monit. Assess.*, 133, 169-176.

Naidu R. et al., 2008a. Chapter 1. Chemical bioavailability in terrestrial environments. In: Hartemink A.E., McBratney A.B. & Ravendra N., eds. *Developments in soil science*. Vol. 32. Amsterdam: Elsevier, 1-6.

Naidu R. et al., 2008b. Chapter 3. Bioavailability: definition, assessment and implications for risk assessment. In: Hartemink A.E., McBratney A.B. & Ravendra N., eds. *Developments in soil science*. Vol. 32. Amsterdam: Elsevier, 39-51.

O'Dell R., Silk W., Green P. & Claassen V., 2007. Compost amendment of Cu-Zn minespoil reduces toxic bioavailable heavy metal concentrations and promotes establishment and biomass production of *Bromus carinatus* (Hook and Arn.). *Environ. Pollut.*, 148, 115-124.

Panfili F., 2004. Étude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation. Marseille, France : Université de Provence - Aix-Marseille I.

Peijnenburg W.J.G.M., Zablotskaja M. & Vijver M.G., 2007. Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and a focus on soil extraction. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 67, 163-179.

Perez-de-Mora A., Madejon E., Burgos P. & Cabrera F., 2006. Trace element availability and plant growth in a mine-spill contaminated soil under assisted natural remediation I. *Soils. Sci. Total Environ.*, 363, 28-37.

Quevauviller P. et al., 1997. Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-

step sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.*, 205, 223-234.

Robert M., 1996. *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*. Paris : Masson.

Ruttens A. et al., 2006. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals. *Environ. Pollut.*, 144, 524-532.

Shutcha M.N. et al., 2010. Phytostabilisation of copper-contaminated soil in Katanga: an experiment with three native grasses and two amendments. *Int. J. Phytorem.*, 12, 616-632.

Simon L., 2005. Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festuca rubra* L.) growth. *Environ. Geochem. Health*, 27, 289-300.

Skłodowski P., Maciejewska A. & Kwiatkowska J., 2006. The effect of organic matter from brown coal on bioavailability of heavy metals in contaminated soils. *Soil Water Pollut. Monit. Prot. Remediation*, 69, 299-307.

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

Trakal L. et al., 2011. Biochar application to metal-contaminated soil: evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and

multi-element sorption experiment. *Plant Soil Environ.*, 57, 372-380.

Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contaminations des sols. Transferts des sols vers les plantes*. LesUlis, France : EDP Sciences ; Angers, France : ADEME.

Ure A.M., 1991. Trace element speciation in soils, soil extracts and solutions. *Mikrochim. Acta*, 104, 49-57.

Vangronsveld J., 2006. Réhabilitation du site minier : une combinaison du confinement et de la phytostabilisation des sols. *Réhabilitation*, 11.

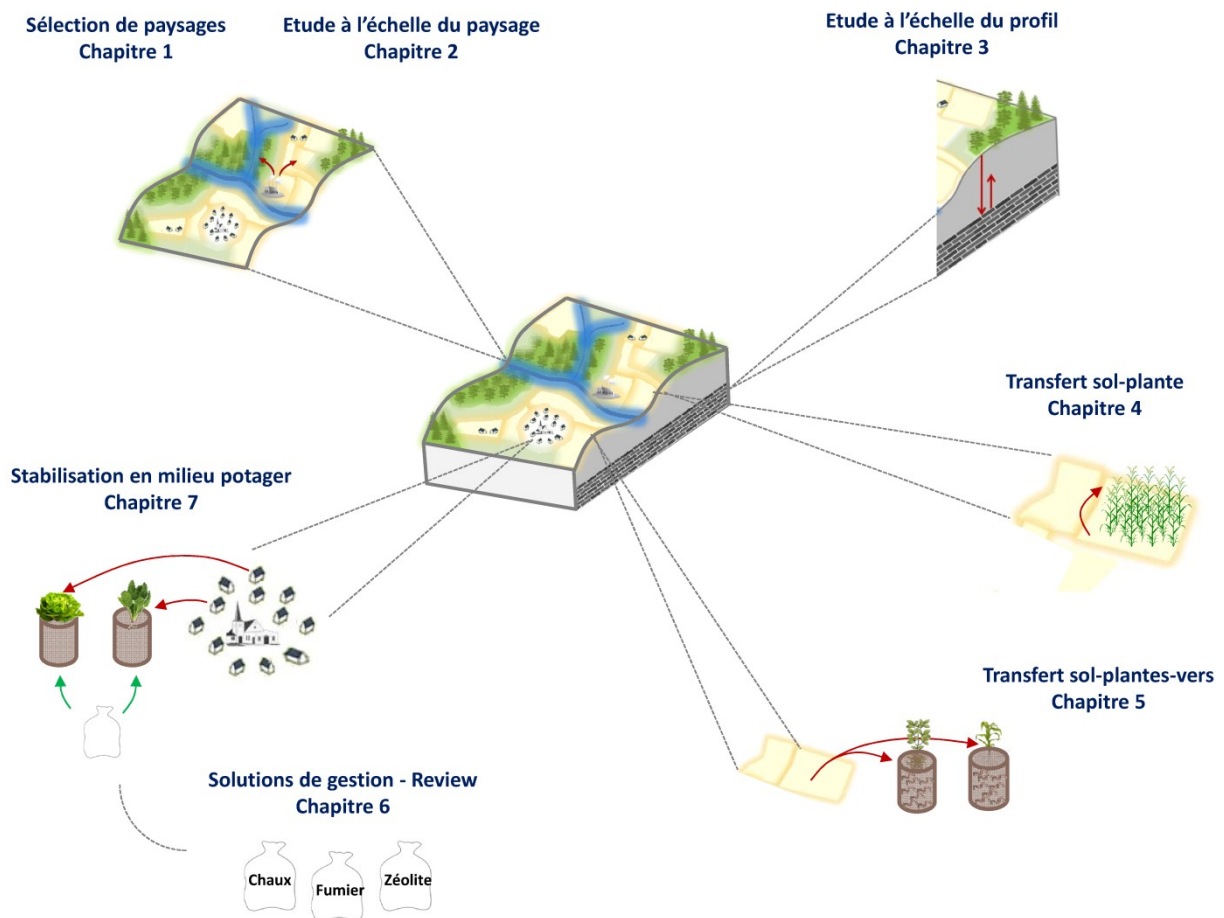
Vangronsveld J., Vanassche F. & Clijsters H., 1995. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: in situ metal immobilization and revegetation. *Environ. Pollut.*, 87, 51-59.

Walker D.J., Clemente R., Roig A. & Bernal M.P., 2003. The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils. *Environ. Pollut.*, 122, 303-312.

Wuana R.A. & Okieimen F.E., 2011. Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Ecology*, 2011, 20.

Zu Y. et al., 2011. Availability of trace elements for Chinese cabbage amended with lime in a periurban market garden in Yunnan province, China. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 42, 1706-1718.

Chapitre 7 : Limiter les transferts sol-plante par ajout d'amendements organiques dans les jardins potagers contaminés, une solution de gestion discutable



Résumé

Description du sujet. La contamination en éléments traces des jardins potagers situés à proximité d'anciens sites industriels peut influencer fortement la qualité des productions potagères.

Objectifs. L'objectif poursuivi consiste en l'évaluation de l'impact d'apports d'amendements organiques sur la mobilité et la biodisponibilité de As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn via deux expérimentations en pots basées sur différents traitements et deux plantes potagères.

Méthode. Les sols mis en culture ont été prélevés dans l'horizon de surface (0-20cm) de jardins potagers contaminés. Les expérimentations consistent en des cultures : (i) de *Spinacia oleracea* L. sur sol amendé au fumier de vache, fumier vache-poule-cheval ou compost de déchets verts à raison de 10, 20, 30 ou 40 g C.kg⁻¹ de sol et (ii) de *Lactuca sativa* L. sur sol amendé au compost ou avec des substances humiques solubles à raison de 6 g et 6 ml.100g⁻¹ de sol, respectivement. Les concentrations solubles, disponibles et pseudo-totales en éléments traces ainsi que pH_{eau}, pH_{KCl} et COT ont été mesurées. Les concentrations en éléments traces sont dosées dans les plantes récoltées sur les sols traités et les témoins.

Résultats. L'efficacité des traitements est variable et dépend du type d'éléments traces, des sols et des plantes. L'application de certains traitements riches en éléments traces induit l'augmentation des concentrations dans les plantes et sols par rapport au témoin.

Conclusion. Les résultats de l'étude démontrent que les effets bénéfiques des amendements organiques sur la mobilité des éléments traces dans les systèmes sol-plante contaminés ne peuvent être systématiquement mis en évidence.

Abstract

Description of the subject. Contamination with trace elements in vegetable gardens located near former industrial sites can often influence the quality of vegetable productions.

Objectives. Here, we aim to assess the mobility of organic amendments and the bioavailability of As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in a pot experiment with *Spinacia oleracea* and *Lactuca sativa*.

Method. Soils samples were collected in the topsoil (0-20cm) of contaminated vegetable gardens. In the pot experiments (i) *Spinacia oleracea* were amended with cow manure, cow-pot-horse manure and green waste compost at 10, 20, 30 or 40 g C.kg⁻¹ soil and (ii) *Lactuca sativa* were amended with compost or humic soluble substances at 6 g and 6 ml.100g⁻¹ soil, respectively. Pseudo-total, available and soluble concentrations of trace elements (As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) and pH_{water}, pH_{KCl}, and TOC were measured. Trace element concentrations were measured in plants harvested from treated and control soils.

Results. The treatments have highly variable effects on mobility and bioavailability of contaminants and strongly depend on soils and plants. Moreover, the application of some treatments rich in trace elements induces an increase of trace elements concentrations in plants and soils compared to the control.

Conclusion. Results of study show that benefit effects of organic amendments on the mobility of trace elements in contaminated soil-plant systems cannot be systematically demonstrated and largely depends on the type of soil-plant systems.

1. Introduction

Les éléments traces sont des substances chimiques inorganiques qui sont présentes dans la croûte terrestre à raison de moins de 0,1% (Baize, 1997). Ils regroupent des éléments toxiques tels que plomb (Pb), cadmium (Cd), mercure (Hg), etc. et des éléments essentiels aux organismes vivants ou oligo-éléments tels que chrome (Cr), cuivre (Cu) ou zinc (Zn). La présence de ces éléments au sein des agro-écosystèmes peut être d'origine naturelle ou anthropique. La roche-mère par son altération et par l'évolution des minéraux qui la constituent peut enrichir naturellement le sol en éléments traces. Parmi les apports anthropiques, on peut citer : les activités industrielles (métallurgie, production d'électricité, gestion des déchets, etc.), l'agriculture (produits phytosanitaires, effluents d'élevage, engrais phosphatés, etc.) et les apports d'origine urbaine tels que les boues d'épuration ou le transport.

Les éléments traces présents dans la solution sous forme d'ions libres, de complexes organiques ou inorganiques peuvent être absorbés par des organismes vivants. Ce processus biologique s'appelle la biodisponibilité, c'est-à-dire la capacité d'un élément à être capté par des bactéries, des végétaux, des animaux ou l'homme (Baize, 1997 ; Adriano et al., 2004). Néanmoins, le caractère biodisponible d'un contaminant n'est mesurable de façon précise que pour une espèce ou un groupe d'espèces déterminées (Bourrelier et al., 1998).

Afin de limiter le transfert en éléments traces du sol vers les plantes, des solutions de gestion ont été développées et parmi celles-ci la stabilisation physico-chimique par apports d'amendements organiques ou inorganiques (Wuana et al., 2011 ; Bolan et al., 2014 ; Liénard et al., 2014 ; Mahar et al., 2015). Cette technique améliore la force de liaison entre métaux et constituants des sols suite à l'ajout par exemple de molécules organiques. Dans ce cas, ce sont les charges négatives présentes sur l'humus qui génèrent des attractions simples avec les métaux cationiques principalement les alcalins et alcalino-terreux (Alloway, 2013). Les liaisons entre éléments traces et matières organiques sont alors dominées par la formation de deux ou trois liaisons à un mélange de groupes carboxyles ou de groupes hydroxyles acides (Figure 1).

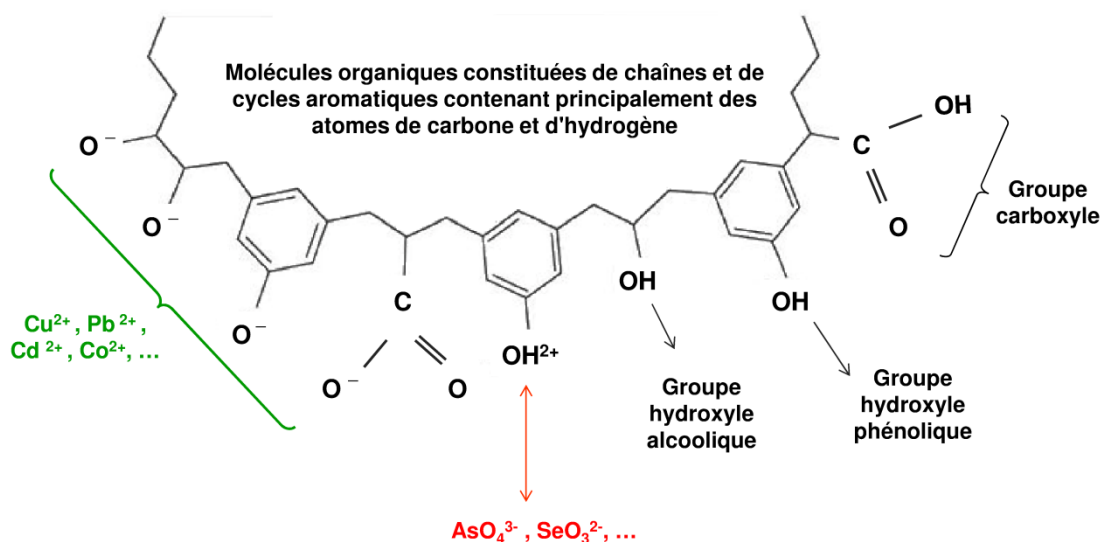


Figure 1. Illustration d'une molécule organique, de ses groupes fonctionnels et de leur interaction avec certains éléments traces.

La recherche développée dans cette étude a été réalisée sur des sols de jardins potagers urbains qui sont riches en matières organiques (plus de 7%) et contaminés en éléments traces d'origine anthropique. L'objectif de cette étude est de déterminer l'impact d'apports en amendements organiques sur la mobilité et la biodisponibilité des éléments traces (As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) via deux expérimentations comprenant divers traitements et deux plantes potagères.

2. Matériels et méthodes

2.1. Dispositif expérimentation 1

Les trois sols sélectionnés pour l'essai ont été récoltés dans des jardins potagers de Wallonie (Belgique) dans l'horizon cultivé (0-20cm) (Tableau 1). Ils ont été séchés et tamisés à 1 cm pour éliminer les éléments grossiers. L'essai a été réalisé en serre dans des pots de 2 l contenant 1 kg de sol sec auxquels ont été ajoutés des amendements en quantité variable. Deux des amendements ont été choisis parmi les plus achetés en jardinerie par les jardiniers amateurs, soit le fumier séché de vache 100% pur DCM® (FV) et le fumier séché de vache-poule-cheval DCM® (FVPC). Le troisième amendement est un compost de déchets verts provenant du centre de compostage de Naninne (CDV). Les teneurs en carbone organique total et les teneurs pseudo-totales en Cd, Cu, Pb et Zn des amendements sont reprises dans le tableau 2. Ces amendements ont été apportés selon quatre

doses croissantes de carbone organique soit 10, 20, 30 et 40 g.kg⁻¹ de sol sec. Chaque combinaison sol-amendement-concentration a été répétée trois fois. De plus, un témoin, sol sans amendement, a été ajouté pour les trois sols avec 3 répétitions. Le dispositif expérimental mis en place est un dispositif de 117 pots disposés en blocs aléatoires complets reprenant les trois facteurs suivants : sol, amendement et concentration. La plante potagère sélectionnée pour l'expérimentation est l'épinard (*Spinacia oleracea* L., cv Viking). Au sein de chaque pot, 15 graines ont été semées et la culture a duré deux mois.

Tableau 1. pH_{eau}, pH_{KCl}, carbone organique total (COT, %) et teneurs pseudo-totales, disponibles et solubles en éléments traces (mg.kg⁻¹) mesurées sur les trois sols utilisés pour l'expérimentation 1.

	pH _{eau}	pH _{KCl}	COT	Pseudo-totaux *				Disponible**				Soluble ***			
				Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
Sol 1	6.6	6.4	3.66	2.96	25.1	116	444	1.98	8.04	0.916	40.6	0.026	0.151	0.250	1.45
Sol 2	6.5	6.3	5.11	6.39	39.1	247	2040	5.44	12.0	1.84	380	0.213	1.27	0.643	15.9
Sol 3	5.9	5.7	12.8	9.03	287	776	3987	7.18	85.0	0.824	535	0.238	1.42	0.341	71.1

* Pseudo-totaux (Eau régale, HNO₃ et HCl selon la norme ISO 11466)

** Disponible (CH₃COONH₄ EDTA pH4.65)

*** Soluble (CaCl₂ 0,01M)

Tableau 2. Carbone organique total (COT, %) et teneurs en éléments traces (mg.kg⁻¹) en Cd, Cu, Ni, Pb et Zn des amendements utilisés dans les expérimentations 1 et 2 (- : aucune valeur).

	COT	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Expérimentation 1*</i>						
Fumier Vache	25	0.30	37.2	-	17.0	194
Fumier Vache-Poule-Cheval	25	0.30	72.4	-	17.0	277
Compost de déchets verts	27	1.39	40.7	-	84.0	222
<i>Expérimentation 2**</i>						
Compost	-	< 0.066	40.0	21.5	61.5	77.9
Substances humiques	-	< 0.066	24.4	3.20	12.0	7.92

* Teneurs pseudo-totales en éléments traces (Eau régale, HNO₃ et HCl selon la norme ISO 11466)

** Teneurs totales en éléments traces (HClO₄, HF et HCl selon la norme NF X 31-147)

2.2. Dispositif expérimentation 2

L'essai a été mené sur quatre sols de jardins potagers de Wallonie (Belgique) présentant une contamination importante de l'horizon de surface (0-20cm) (Tableau 3). Ces quatre sols illustrent un gradient de contamination pour chaque élément trace pris séparément. Après prélèvement, les sols ont été séchés, émottés et tamisés à 2 mm. L'expérimentation s'est déroulée en serre dans des pots de culture contenant 1 kg de sol sec auxquels un amendement compost de chez Ouroboros (centre de lombricompostage, Gembloux) (C) ou un amendement riches en acides humiques et fulviques Humifirst® (substances humiques, SH) a été ajouté. Les teneurs en éléments traces des amendements sont reprises dans le tableau 2. L'amendement compost est apporté à raison de 6 g.100g⁻¹ de sol sec et l'amendement substances humiques à raison de 6 ml.100g⁻¹ de sol sec. Pour chaque sol, un témoin sans amendement est ajouté au dispositif expérimental en tant que référence. Afin de visualiser l'effet cinétique de l'apport d'amendements sur la mobilité des éléments traces, deux durées d'incubation ont été choisies (4 et 17 semaines) et appliquées pour les trois traitements (témoin, C et SH). Pour ce dispositif expérimental, les modalités sol-amendement-durée ont été répétées chacune deux fois, soit un total de 48 pots.

De plus, l'impact des amendements compost et substances humiques sur la qualité des plantes potagères a été évalué par un essai de culture. Pour cela, les quatre sols (Tableau 3) ont été mélangés aux deux amendements selon un dispositif expérimental similaire à l'essai cinétique. Les pots contenant les amendements ainsi que les témoins ont incubé quatre semaines avant semis de laitues (*Lactuca sativa* L., cv Appia). Quatre répétitions des combinaisons sol-amendement-plante ont été effectuées pour un total de 48 pots. La récolte des laitues a eu lieu après 11 semaines.

Tableau 3. pH_{eau} , pH_{KCl} , carbone organique total (COT, %) et teneurs pseudo-totales, disponibles et solubles en éléments traces (mg.kg^{-1}) mesurées sur les quatre sols utilisés pour l'expérimentation 2

Paramètres	Sol A	Sol B	Sol C	Sol D
pH_{eau}	7.1	7.7	7.0	7.4
pH_{KCl}	6.8	7.2	6.5	7.0
COT	6.86	9.22	7.91	4.67
<i>Pseudo-totaux *</i>				
As	28.9	10.1	21.7	10.9
Cd	2.93	1.05	2.72	0.71
Co	17.4	10.1	17.0	13.3
Cr	102	42.2	46.4	36.4
Cu	105	62.2	72.4	70.0
Ni	40.8	28.7	37.5	30.3
Pb	410	622	210	500
Zn	964	1346	711	508
<i>Disponible**</i>				
Cd	1.63	0.726	1.65	0.552
Cu	34.7	16.2	27.3	28.8
Ni	2.17	2.12	2.51	2.39
Pb	181	347	76.5	221
Zn	355	782	308	259
<i>Soluble ***</i>				
Cd	0.147	0.115	0.111	0.100
Cu	0.718	0.397	0.225	0.247
Ni	0.044	< 0.02	< 0.02	< 0.02
Pb	0.035	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Zn	1.08	0.832	1.18	0.403

* Pseudo-totaux (Eau régale, HNO_3 et HCl selon la norme ISO 11466)

** Disponible ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$ EDTA pH 4,65)

*** Soluble (CaCl_2 0,01M)

2.3. Analyses chimiques

Les échantillons de sol ont été tamisés à 2 mm et un sous-échantillon a été broyé à 200 μm . Les pH_{eau} et pH_{KCl} (1 M) ont été mesurés par potentiométrie après agitation durant 2 h de 20 g de terre dans 50 ml de solution puis centrifugation à 3.000 tours/min pendant 10 min. Le carbone organique total (COT) a été déterminé par la méthode de Springer-Klee (Nelson et al., 1996). Les concentrations pseudo-totales en As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn ont été déterminées par digestion à l'eau régale selon la norme ISO 11466 et dosées par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, VARIAN 220, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA). Les concentrations disponibles en Cd, Cu, Ni, Pb, Zn ont été déterminées à l'acétate d'ammonium 0,5 N + EDTA tamponné à pH 4,65 (Lakanen et al., 1971) et mesurées par AAS. Les teneurs disponibles en As ont été déterminées sur les filtrats par ICP-MS/ICP-AES. Les concentrations en éléments solubles (As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) ont été évaluées par

extraction au CaCl_2 0,01 M (1:10 ; m:v) et mesurées pour l'expérimentation 1 par AAS et pour l'expérimentation 2 par ICP-MS/ICP-AES.

Après récolte, les plantes potagères ont été lavées à l'eau de ville, rincées à l'eau distillée et séchées pendant 48h à 40°C avant d'être broyées. Les concentrations en Cd, Cu, Pb, Zn dans les épinards ont été mesurées par AAS après minéralisation dans un mélange $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (Miller, 1998). Pour les laitues, les concentrations en As, Cd, Cu, Pb, Zn ont été évaluées par ICP après minéralisation à l'eau régale.

L'évaluation des teneurs en Cd, Cu, Pb, Zn présentes dans le fumier de vache (FV), le fumier de vache-poule-cheval (FVPC) et le compost de déchets verts (CDV) a été réalisée par digestion à l'eau régale (norme ISO 11466) et dosage via AAS. Pour les amendements substances humiques et compost (expérimentation 2), les concentrations en Cd, Cu, Ni, Pb, Zn ont été déterminées par une mise en solution totale en utilisant HClO_4 , HF et HCl selon la norme NF X 31-147 (AFNOR, 1996). Le dosage des éléments a été effectué par AAS.

2.4. Analyses statistiques

Pour l'expérimentation 1, l'analyse de la réponse sol repose sur des comparaisons de teneurs solubles en Cd, Cu, Pb, Zn selon les traitements et des corrélations entre pH_{KCl} et teneurs solubles en Cd, Cu, Pb, Zn. La réponse plante qui équivaut aux concentrations en Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans *S. oleracea* a été étudiée à l'aide d'une analyse de variance (AV2) à deux facteurs fixes: traitement et sol. Le facteur traitement est un facteur construit à partir des facteurs amendements et concentrations, soit 13 combinaisons (3 amendements x 4 concentrations + 1 témoin).

Pour l'expérimentation 2, l'effet sol et amendement a été testé pour les trois traitements (témoin, C et SH) sur les teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraites au CaCl_2 0,01 M à l'aide d'une analyse de la variance à deux facteurs fixes. Une décomposition a été réalisée par sol en cas d'interaction ($p < 0,05$) afin de tester l'effet amendement selon le sol. L'effet temps correspondant à l'effet durée d'incubation (4 ou 17 semaines) a également été testé pour les teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn. Les effets amendement-sol (AV2) sur les concentrations en As, Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les laitues ont été étudiés à l'aide d'un modèle linéaire général (GLM).

Tous les traitements statistiques ont été effectués à l'aide du logiciel Minitab 16 (Minitab Inc., State College, PA, USA) et les différences ont été considérées comme significatives à $p \leq 0,05$.

3. Résultats

3.1. Expérimentation 1

3.1.1. Réponse sol

Les traitements appliqués ont eu des effets différents selon les sols et les éléments traces considérés. Pour chaque sol et amendement, la dose la plus efficace en matière de diminution des teneurs solubles en Cd, Cu, Pb et Zn est reprise dans le tableau 4.

Concernant le sol 1, l'amendement FVPC permet une diminution de plus de 50% des teneurs solubles en Cd, Pb, Zn mesurées initialement. Par contre, les teneurs en Cu soluble ont augmenté suite à l'application des trois amendements. Dans le cas du sol 2, c'est l'apport de compost (CDV) qui conduit au meilleur résultat. On constate que plus de 60% des fractions solubles ont été immobilisées par l'ajout de l'amendement CDV. Cependant, si on considère élément par élément, ce n'est pas systématiquement l'amendement le plus efficace. Le comportement du sol 3 suite à l'ajout d'amendements a été plus homogène. Pour Cd, Pb, Zn, l'amendement FV apporté à raison de 40 g C.kg⁻¹ de sol sec est le traitement le plus efficace. Toutefois, cette dose conduit à augmenter la fraction soluble en Cu du sol 3 d'environ 25%. Pour Cu, la dose la plus adaptée est 10 g C.kg⁻¹ de sol sec.

Tableau 4. Résumé des traitements « amendement – dose » pour lesquels l'effet diminution (%) des teneurs solubles (CaCl₂) en Cd, Cu, Pb et Zn est le plus important (- : aucune diminution constatée). (Dose : g C.kg⁻¹)

Sol	Amendement	Cd		Cu		Pb		Zn	
		Dose	Effet	Dose	Effet	Dose	Effet	Dose	Effet
Sol 1	FV	3 ou 4	15	-	-	4	89	2	49
	FVPC	4	69	-	-	4	99	2	56
	C	4	62	-	-	-	-	3	44
Sol 2	FV	4	84	2	53	-	-	3	79
	FVPC	3	85	1	63	-	-	2	24
	C	4	79	3	69	1	76	2	64
Sol 3	FV	4	66	1	52	4	99	4	82
	FVPC	3	63	1	3	2	99	3	81
	C	4	68	1	45	2	74	4	73

Suite à l'application des différents traitements, les teneurs solubles en Cd et Zn ont diminué quel que soit le sol. Par contre, Cu et Pb n'ont pas eu ce comportement et les diminutions ne se

marquent pas de façon régulière. Concernant le sol 1, les traitements ne permettent pas une diminution des teneurs solubles en Cu. De même sur le sol 2, les traitements apportant une dose supérieure à 30 g C.kg⁻¹ ne peuvent être appliqués car ils conduisent à une augmentation des teneurs solubles en Cu. Pour le sol 3, l'application de FV (dose 1 ou 2) et CDV conduit à une diminution des teneurs solubles en Cu contrairement à l'amendement FVPC qui augmentent ces mêmes teneurs. Les teneurs solubles en Pb du sol 1 ne diminuent qu'après application de FV et FVPC à raison de 40 g C.kg⁻¹ de sol sec. CDV appliqué sur le sol 1 ne permet aucune diminution du Pb soluble. A l'inverse, CDV est le seul amendement qui conduit à la baisse de teneurs solubles pour le sol 2. Sur le sol 3, les trois amendements conduisent à une diminution des teneurs en Pb solubles importantes.

Les relations entre les teneurs solubles Cd, Cu, Pb, Zn et le pH_{KCl} sont testées sur base des corrélations. Les teneurs en Cd et Zn sont corrélées négativement avec les mesures de pH ($p < 0,001$), plus le pH augmente plus les teneurs solubles diminuent. Le comportement de Pb est inverse avec une relation positive ($p < 0,01$) ce qui signifie qu'une augmentation du pH conduit à une plus grande mobilité du Pb. Aucune relation n'est mise en évidence entre teneurs solubles en Cu et pH_{KCl}. L'influence des traitements sur les valeurs de pH est testée et aucune relation n'est mise en évidence quel que soit le sol testé. Cependant suite aux traitements, une légère augmentation des pH est systématiquement constatée. Pour les sols 1 et 2, c'est l'application de FVPC qui conduit à une augmentation de l'ordre de 0,7 et 0,8 unité pH, respectivement. Tandis que pour le sol 3, FV permet une très faible augmentation de 0,3 unité de pH.

3.1.2. Transfert sol - épinard

Les concentrations moyennes en Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les plantes de *S. oleracea* sont représentées aux figures 2 et 3. Pour les sols 1 et 2, les traitements FVPC 20, 30 et 40 g C.kg⁻¹ de sol sec ont provoqué le dépérissement des plantes avant récolte. Ces trois traitements ne pourront être comparés aux autres pour ces deux sols.

Pour Cd, l'efficacité des traitements est variable et dépend du sol. Statistiquement, les traitements appliqués influencent les concentrations en Cd mesurées dans *S. oleracea*. Les deux facteurs traitements et sols ont un impact sur les teneurs mesurées ce qui implique que la combinaison la plus efficace varie en fonction du sol. L'efficacité du traitement est d'autant plus marquée que le témoin est contaminé, c'est notamment le cas du sol 2 traité au FV. Par contre sur le sol 3, les différences sont peu marquées. L'application de FVPC est défavorable pour le sol 2 (20 g C.kg⁻¹) et le sol 3 (30 g C.kg⁻¹) menant à des augmentations de teneurs en Cd dans les plantes par rapport à leurs témoins respectifs.

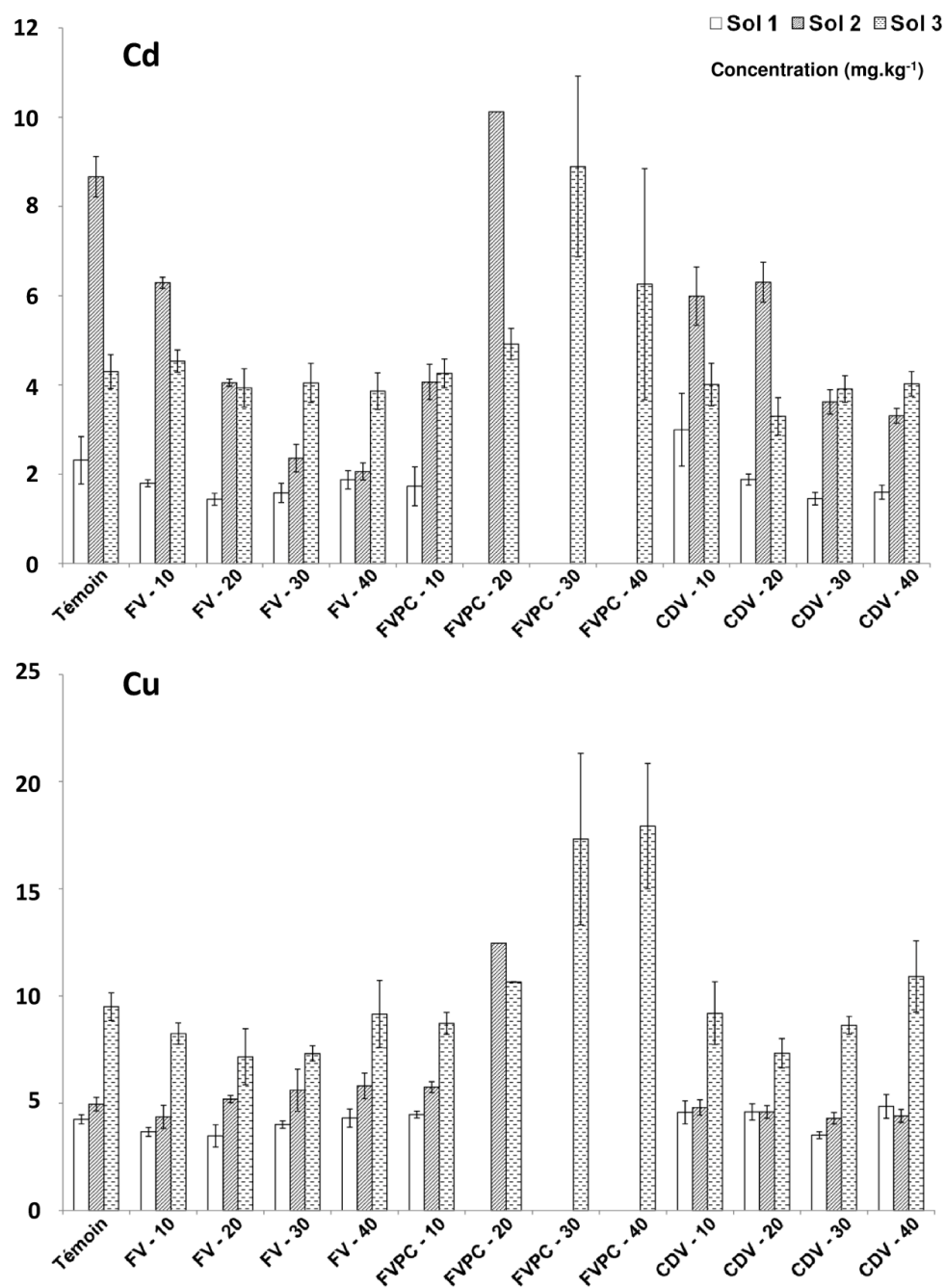


Figure 2. Concentrations moyennes en Cd et Cu dans *Spinacia oleracea* (mg.kg⁻¹ matière sèche (MS)) après culture (+/- erreur standard de la moyenne) (FV : fumier vache, FVPC : fumier vache-poule-cheval, CDV : compost de déchets verts).

Dans le cas du Cu, seul le sol influence les concentrations mesurées dans les plantes. Les traitements ne jouent aucun rôle positif. Certains d'entre eux comme FVPC peuvent même conduire à des augmentations de concentrations pour les sols 2 et 3.

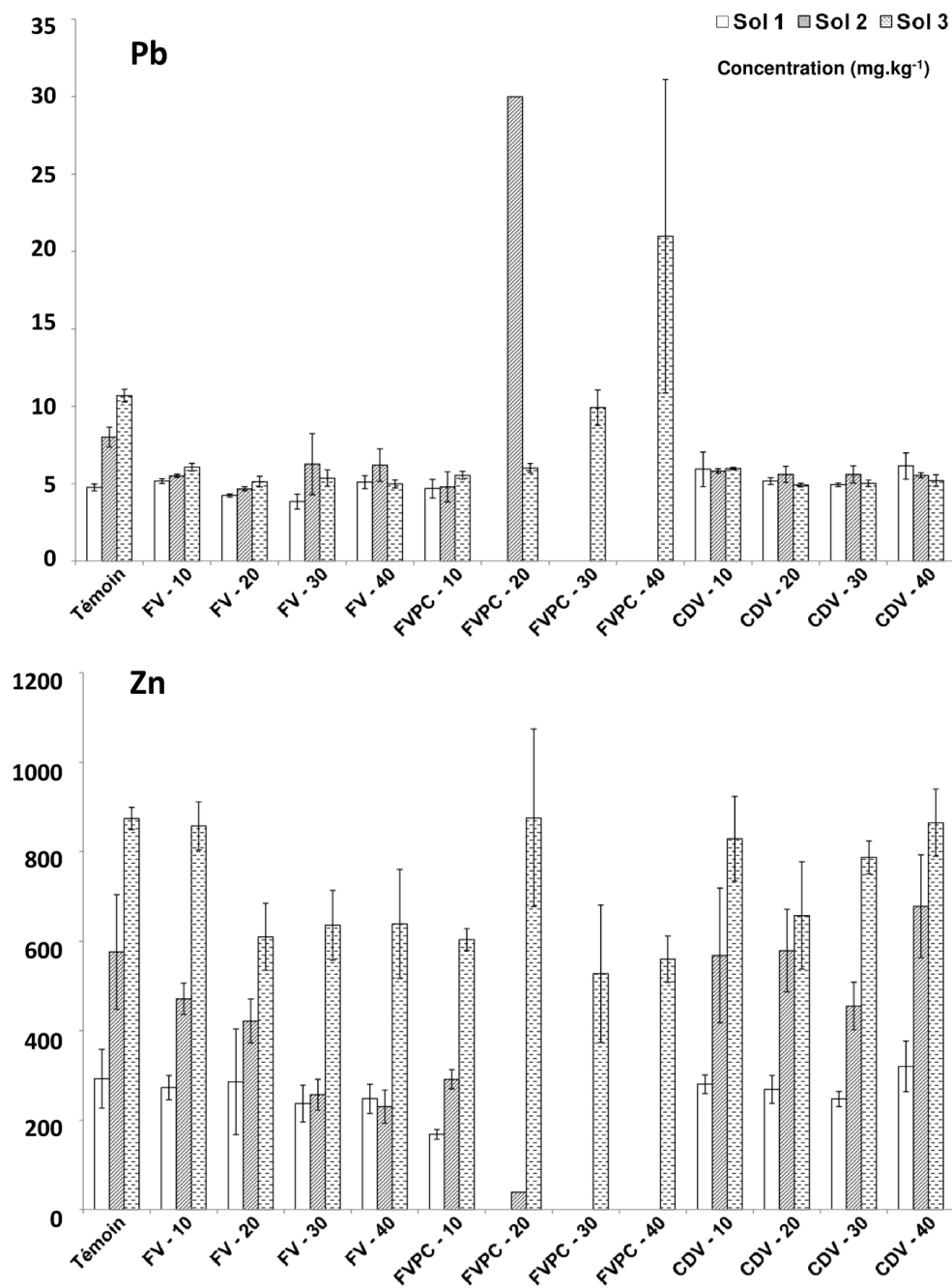


Figure 3. Concentrations moyennes en Pb et Zn dans *Spinacia oleracea* (mg.kg⁻¹ matière sèche (MS)) après culture (+/- erreur standard de la moyenne) (FV : fumier vache, FVPC : fumier vache-poule-cheval, CDV : compost de déchets verts).

Dans l'ensemble, les concentrations en Pb mesurées dans *S. oleracea* dépendent des teneurs totales en Pb des sols. Au sein d'un sol, les différences entre les traitements appliqués sont faibles sauf ceux avec FVPC. L'apport d'une dose de 10 g C.kg⁻¹ de FV, FVPC ou CDV permet d'obtenir systématiquement une diminution des transferts sol- plante. Et les traitements à base de FV restent

les plus efficaces avec des concentrations dans les plantes toujours inférieures à celles du témoin sans amendement.

Les concentrations en Zn mesurées dans les plantes sont influencées par les teneurs sol et les traitements. Au sein d'un sol, les amendements jouent un rôle important sur le transfert notamment FV sur le sol 2 qui permet une diminution croissante à mesure que les doses augmentent.

Dans l'ensemble des cas, la biomasse joue également un rôle sur les transferts sol-plante. Pour les trois sols, les concentrations en Cu et Pb mesurées sont inversement proportionnelles à la biomasse produite. Il y a un effet de dilution, plus la plante est grande, plus la concentration sera faible. Pour Cd et Zn, les concentrations sont liées à la biomasse respectivement pour le sol 3 et le sol 2. Dans les autres cas, aucun lien n'a pu être établi.

3.2. Expérimentation 2

3.2.1. Réponse sol

Les teneurs extraites à 4 et 17 semaines sont représentées par sol et traitements aux figures 4, 5, 6 et 7.

Dans le cas de l'As, on constate un effet traitement significatif dans le cas du sol A ($p = 0,021$). Les substances humiques diminuent de près de moitié les teneurs en As extraites à 4 et 17 semaines. Cet effet n'est pas constaté pour les sols B, C et D. Pour le sol D à 4 semaines, les teneurs extraites après traitement SH sont trois fois plus importantes que dans le témoin et cette tendance est conservée à 17 semaines.

Pour Cd, un effet sol est mis en évidence ($p = 0,001$). Il est lié aux teneurs pseudo-totales mesurées dans les sols avant expérimentation (Tableau 3). Aucun effet traitement ou temps n'est constaté pour Cd. Cependant dans le cas du sol D, l'ajout de SH augmente les teneurs extraites à 4 et 17 semaines et l'effet contraire est relevé pour les sols A et B.

Aucun effet sol ou amendement n'est observé pour les teneurs en Cu extraites au CaCl_2 . Par contre, un effet temps est relevé dans le cas du sol D ($p = 0,010$). De plus, après application de C, les teneurs dosées à 17 semaines sont majoritairement supérieures aux teneurs à 4 semaines ce qui implique un effet temps ($p = 0,003$).

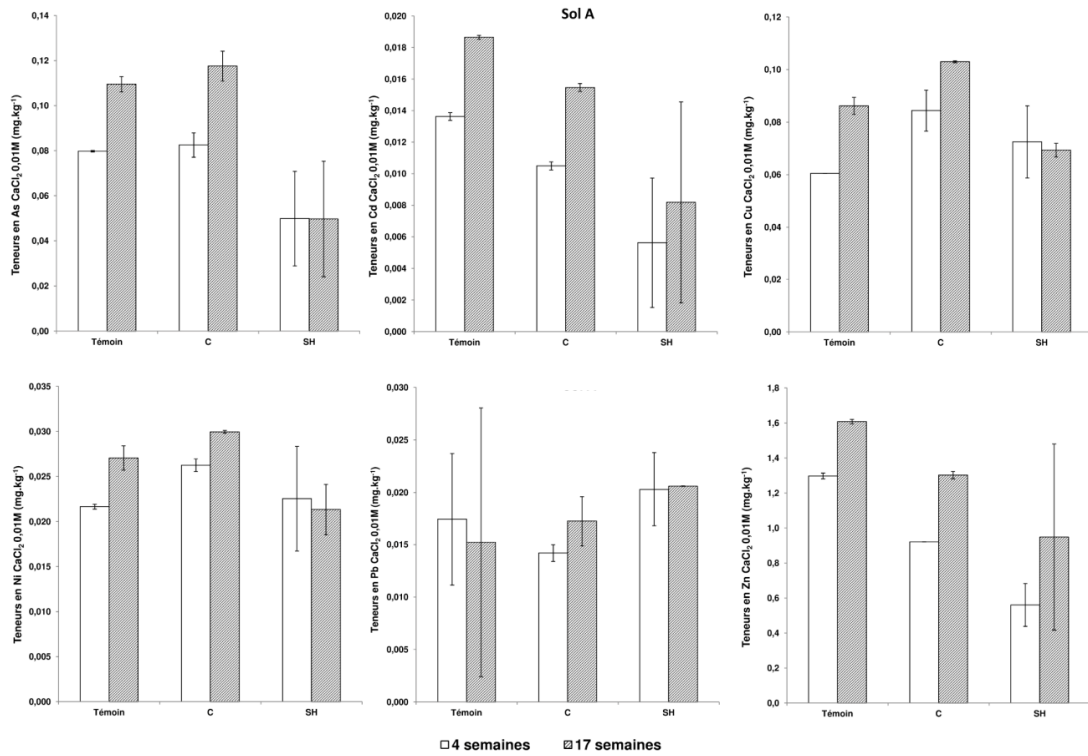


Figure 4. Teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraites au CaCl₂ 0,01 M (mg.kg⁻¹) pour le sol A après 4 et 17 semaines d'expérimentation (+/- erreur standard de la moyenne) (C : compost, SH : substances humiques).

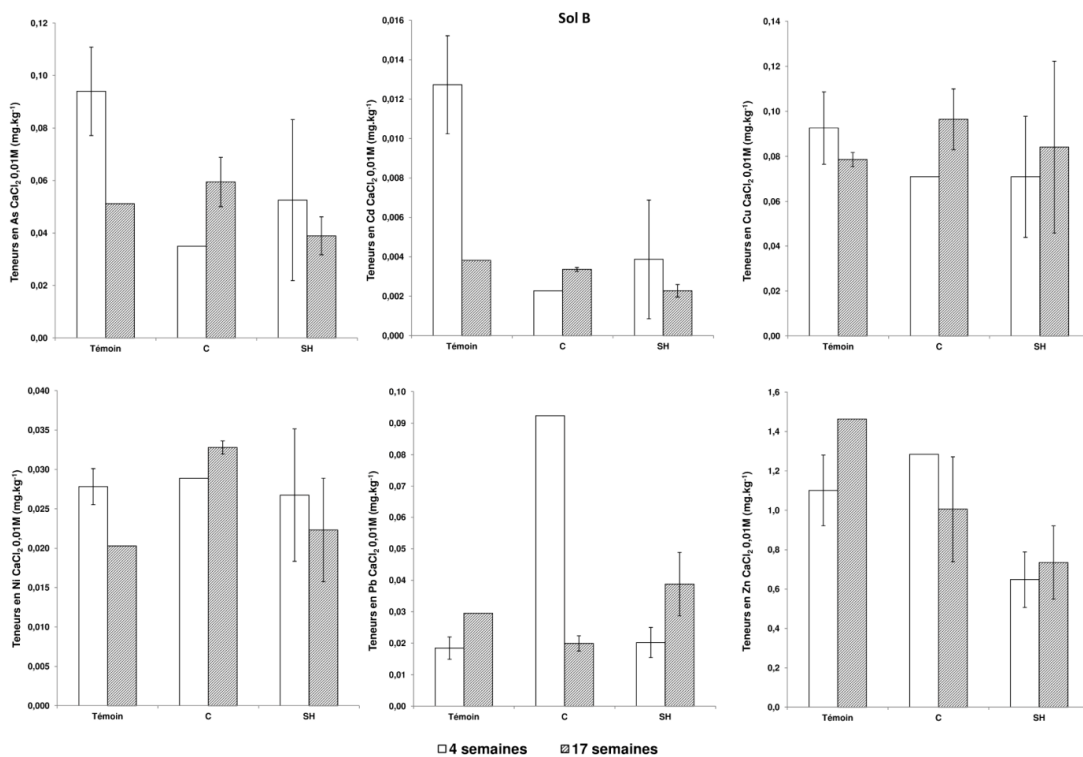


Figure 5. Teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraites au CaCl₂ 0,01 M (mg.kg⁻¹) pour le sol B après 4 et 17 semaines d'expérimentation (+/- erreur standard de la moyenne) (C : compost, SH : substances humiques).

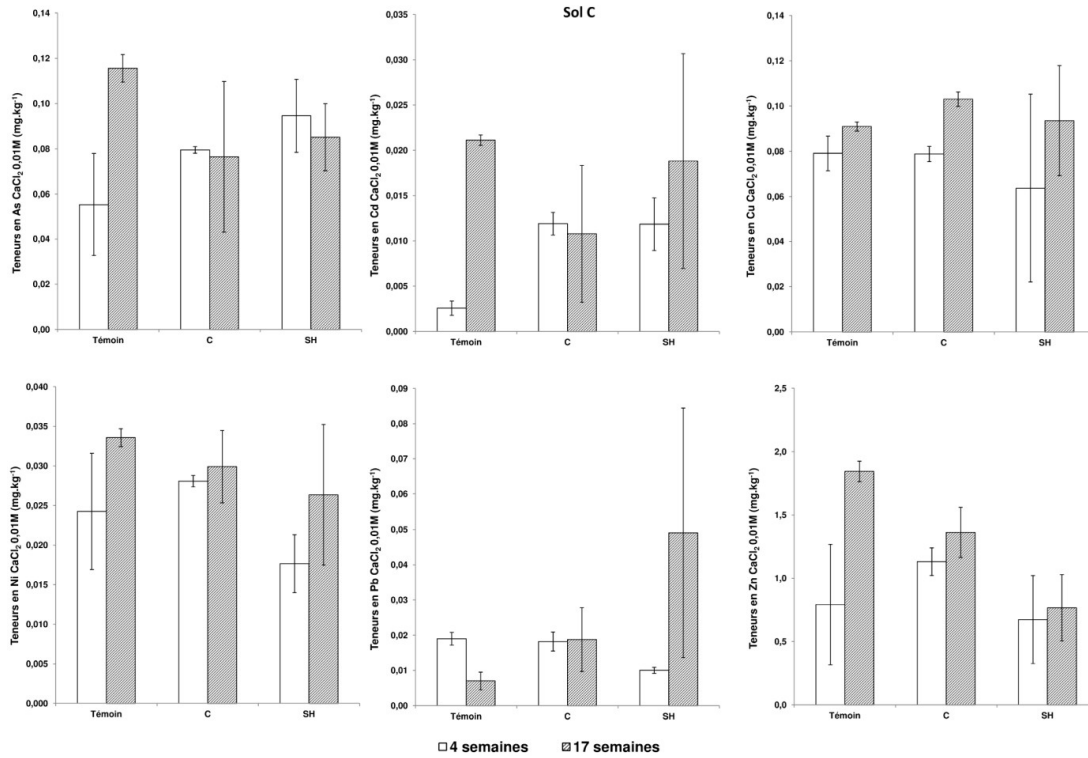


Figure 6. Teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraites au CaCl_2 0,01 M (mg.kg^{-1}) pour le sol C après 4 et 17 semaines d'expérimentation (+/- erreur standard de la moyenne) (C : compost, SH : substances humiques).

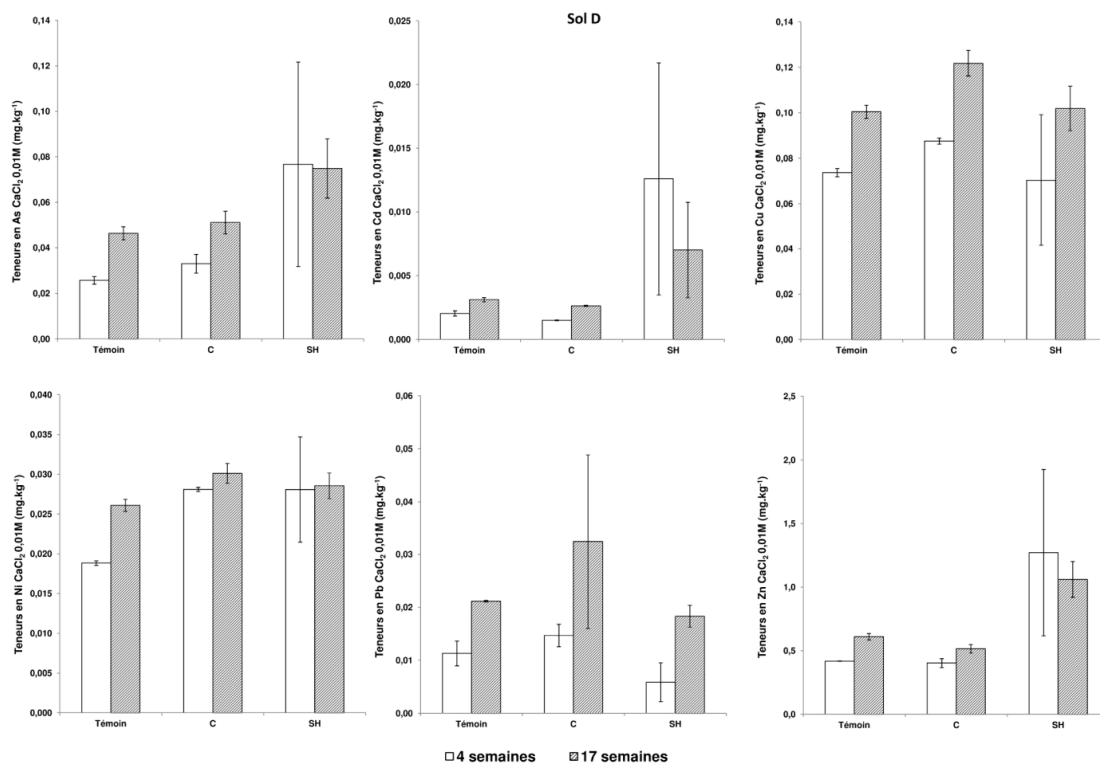


Figure 7. Teneurs en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn extraites au CaCl_2 0,01 M (mg.kg^{-1}) pour le sol D après 4 et 17 semaines d'expérimentation (+/- erreur standard de la moyenne) (C : compost, SH : substances humiques).

Concernant les teneurs en Ni extraites au CaCl_2 , il n'y a pas de lien entre elles et les facteurs sol ou prélèvements. Seul un effet traitement ($p = 0,022$) apparaît pour l'ensemble des sols. On constate que les teneurs extraites après ajout de C sont supérieures à celles extraites sur les sols témoin ou traités aux SH. Pour le traitement C, un effet prélèvement ($p = 0,014$) est établi avec des extraits qui contiennent plus de Ni à 17 qu'à 4 semaines.

Les teneurs en Pb extraites varient uniquement dans le temps pour le sol D ($p = 0,035$). A 17 semaines, les teneurs mesurées sont systématiquement supérieures à celles dosées à 4 semaines et ce pour chaque traitement. D'autre part, aucun effet sol ou amendement n'a pu être mis en évidence pour Pb.

Pour Zn, un effet amendement est visible pour les sols A ($p = 0,046$) et D ($p = 0,026$) avec des différences de teneurs au CaCl_2 importantes. Pour le sol A, l'application des traitements C et SH procure des résultats intéressants avec une diminution des teneurs extraites par rapport au témoin. Pour le sol D, l'application de SH a un effet négatif comparativement au témoin avec une augmentation des teneurs extraites.

3.2.2. Transfert sol - laitue

Toutes les combinaisons sol-amendement ont permis d'obtenir un nombre suffisant de laitues et de réaliser le traitement statistique des données. Les concentrations en As, Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les laitues produites sur les sols A, B, C et D sont présentées à la figure 8.

Pour les concentrations mesurées dans les laitues, les effets sol et traitement ont été testés. Les concentrations en Cu ne sont influencées ni par le sol ni par les amendements. On retrouve un effet sol ($p = 0,000$) pour les concentrations en Cd et Zn mais aucun effet traitement. Pour As, un effet traitement est identifié pour le sol C avec des différences significatives entre les traitements (SH = a, C = ab, témoin = b). Pour Pb sur le sol A, les concentrations varient également en fonction des amendements avec une différence entre les traitements témoin et C et le traitement SH. Suite au traitement SH, les concentrations en Pb ont en moyenne diminué de moitié.

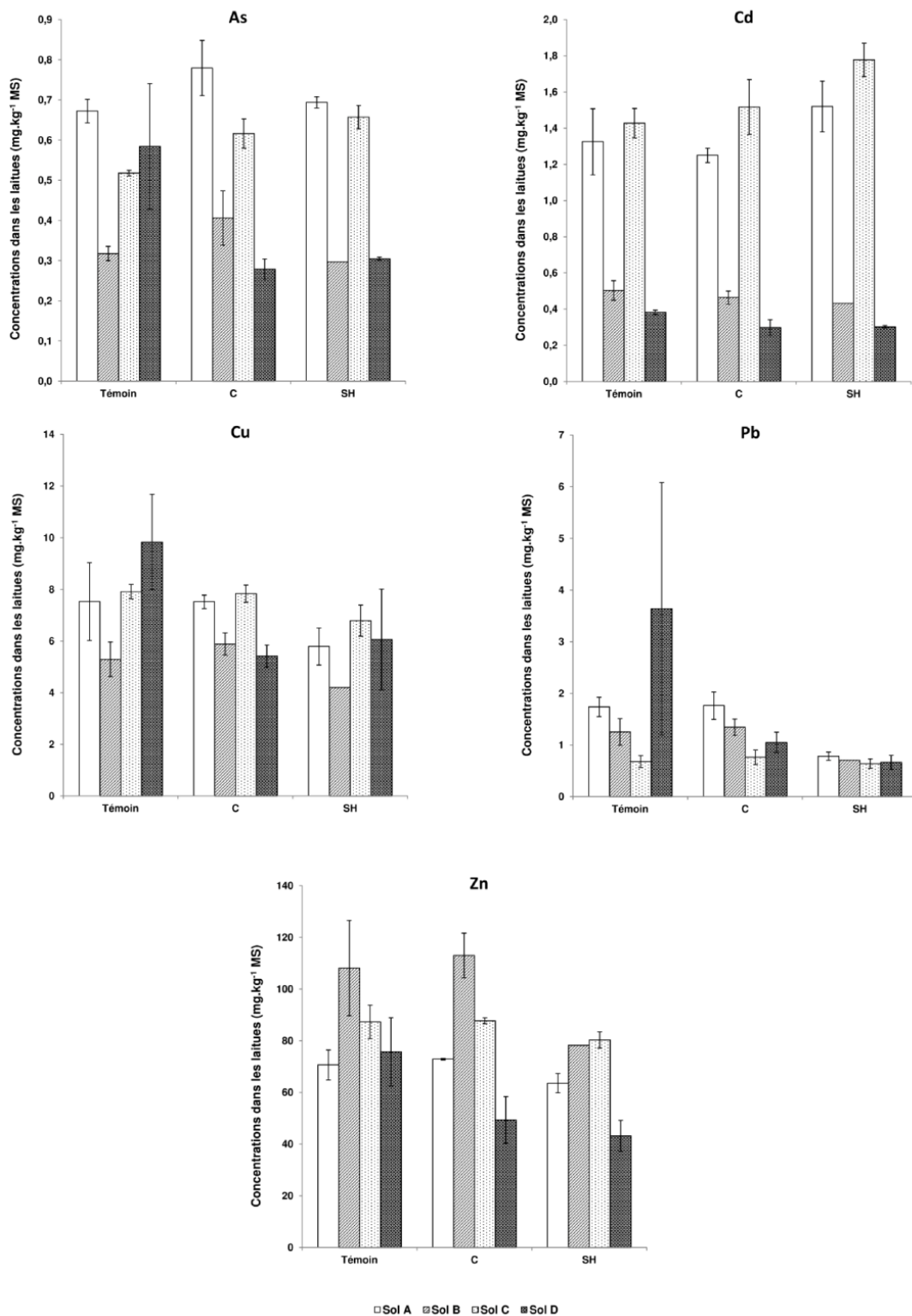


Figure 8. Concentrations en As, Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les laitues cultivés sur les sols A, B, C et D (+/- erreur standard de la moyenne) (mg.kg⁻¹ de matière sèche) (C : compost, SH : substances humiques).

4. Discussion

4.1. Influence des traitements sur la mobilité des éléments traces

L'effet des traitements sur la mobilité des éléments traces est variable et dépend notamment des éléments traces étudiés (As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) et des amendements appliqués. A court terme (4 semaines), le traitement SH diminue les teneurs solubles en As, Cd, Ni, Pb et Zn pour le sol B mais cet effet n'est pas conservé à 17 semaines. Pour les teneurs en Zn et Cd, le traitement C est efficace sur tous les sols étudiés. Néanmoins, l'apport de C a un effet négatif sur les teneurs en Cu pour les quatre sols et sur les teneurs en Ni et Pb pour trois sols. Sur le long terme, l'ajout de C dans les sols a tendance à augmenter les teneurs en Cu et Ni solubles du sol. De même, le traitement SH augmente les teneurs solubles en Pb mais diminuent celles en As du sol. Lors de l'expérimentation 1, aucun des traitements proposés n'a montré un effet stabilisateur sur les quatre éléments traces étudiés (Cd, Cu, Pb et Zn). Des diminutions de teneurs solubles apparaissent pour les éléments traces présents en quantité importante dans le sol. Ceci explique le cas particulier de Cu dans le sol 1 pour lequel les teneurs solubles augmentent systématiquement suite aux traitements. Ces constats apparaissent majoritairement lorsque les doses appliquées sont importantes (30 ou 40 g C.kg⁻¹) et ils sont dus aux quantités d'éléments traces présentes dans les amendements appliqués. De fait, les teneurs en éléments traces rencontrées dans certains amendements sont parfois importantes allant jusqu'à 1,39 mg Cd.kg⁻¹ (CDV), 72,4 mg Cu.kg⁻¹ (FVPC), 84 mg Pb.kg⁻¹ (CDV) ou 277 mg Zn.kg⁻¹ (FVPC). La qualité des amendements classiquement vendus en jardinerie pour les particuliers peut donc être remise en question notamment si ceux-ci venaient à être appliqués en grande quantité sur les surfaces potagères.

4.2. Influence des traitements sur la phytodisponibilité des éléments traces

Les deux plantes cultivées (épinard et laitues) sur les sept sols contaminés présentent des concentrations non négligeables en éléments traces dans leurs feuilles. Concernant *S. oleracea*, les concentrations en Cd et Pb dosées sont majoritairement au-dessus des teneurs maximales définies par la Commission Européenne en matière de contaminants dans les denrées alimentaires sur base du règlement (UE) n° 488/2014. Les teneurs maximales fixées pour les légumes feuilles sont respectivement 0,2 mg Cd.kg⁻¹ et 0,3 mg Pb.kg⁻¹ de matière fraîche (Union européenne, 2014). Aucun des traitements appliqués sur les sols 1, 2 et 3 n'a permis d'atteindre une teneur en Pb inférieure à

0,3 mg.kg⁻¹. Pour Cd, seul l'amendement FV appliqué à raison de 40 g C.kg⁻¹ de sol sec diminue les concentrations mesurées dans *S. oleracea* sous les 0,2 mg.kg⁻¹ pour les sols 1 et 2. Etant donné que les concentrations en Pb mesurées dans les épinards cultivés sur les sols 1, 2 et 3 avec ou sans traitements ne permettent pas d'atteindre les teneurs fixées par la réglementation, ils ne pourraient pas être proposés à la vente. Les concentrations en As, Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les laitues étant exprimées uniquement en mg.kg⁻¹ de matière sèche, elles sont comparées aux teneurs naturelles mesurées dans des légumes cultivés sur sols non contaminés. Pour Cu, les teneurs mesurées dans les laitues sont toutes inférieures aux teneurs dites naturelles qui équivalent au maximum à 10 mg.kg⁻¹ de matière sèche (Tremel-Schaub et al., 2005). Pour Zn, aucune des laitues produites ne respecte les teneurs naturellement rencontrées, soit 22 mg.kg⁻¹ (Tremel-Schaub et al., 2005). Concernant As et Cd, les concentrations mesurées dans les laitues cultivées sur les sols A et C (avec ou sans traitement) sont supérieures aux teneurs référencées par Tremel-Schaub et al. (2005) qui sont de 0,39 et 0,56 mg.kg⁻¹, pour respectivement As et Cd. Pour Pb, seules les laitues produites sur le sol D sans amendement présentent des teneurs supérieures à 3,41 mg.kg⁻¹ (Tremel-Schaub et al., 2005). Dans ce cas, l'application des traitements C et SH permet d'atteindre une teneur en Pb équivalente aux niveaux classiquement rencontrés (3,41 mg.kg⁻¹).

5. Conclusion

Il ressort des deux études, qu'aucun traitement ne permet une diminution systématique des teneurs solubles en As, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn des sols. Le pouvoir stabilisateur des amendements organiques appliqués n'a pu être avéré que ce soit sur le court ou le long terme. Certains d'entre eux empêchent même l'installation d'une culture potagère comme les épinards. De plus, la qualité des amendements ainsi apportés en jardins potagers peut être remise en cause au vu de leurs fortes teneurs en éléments traces. Sans compter que les productions potagères ne répondent que rarement aux teneurs maximales tolérées par la réglementation de mise sur le marché (règlement (UE) n° 488/2014) ou à celles fréquemment rencontrées sur des cultures en milieu non contaminé. Les traitements ne permettent une diminution des concentrations plantes que dans de rares cas. L'application des amendements substances humiques (SH) et fumier vache-poule-cheval (FVPC) n'est pas recommandée dans le cadre d'une gestion des transferts sol-plantes des éléments traces par apport d'amendements organiques. Les amendements compost (C) et compost de déchets verts (CDV) ont montré une certaine efficacité en matière de diminution des teneurs en Cd solubles. Ce constat ne pouvant être généralisé à l'ensemble des éléments traces étudiés, cela limite leur

utilisation en vue d'une stabilisation des contaminations multi-métalliques particulièrement en milieu potager déjà riche en matières organiques.

Remerciements

Nous tenons à remercier la société SPAQuE pour la confiance qu'elle nous a accordée lors de l'expérimentation 2. Nous souhaitons également remercier les propriétaires des jardins potagers qui nous ont autorisés à récolter le sol nécessaire aux expérimentations.

6. Bibliographie

Adriano D. C., Wenzel W. W., Vangronsveld J. & Bolan N. S., 2004. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup. *Geoderma*, **122**, 121-142.

AFNOR, 1996. *Qualité des sols. Vol 1: Recueil de normes*. Paris: AFNOR (Association Française de Normalisation).

Alloway B. J., 2013. Heavy Metals in Soils. In: *Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Vol. 22. 3 ed. (Environmental Pollution). Netherlands: Springer. 978-94-007-4470-7, 614.

Baize D., 1997. *Un point sur ... teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France)*. INRA ed. Paris, 408 p.

Bolan N. et al., 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils - To mobilize or to immobilize? *J. Hazard. Mater.*, **266**, 141-166.

Bourrelrier P.-H. & Berthelin J., 1998. *Contamination des sols par les éléments traces métalliques: les risques et leur gestion*. Lavoisier TEC&DOC ed. Paris, 440 p.

Lakanen E. & Erviö R., 1971. A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agraria Fennica*, **123**, 223-232.

Liénard A. & Colinet G., 2014. Review of the mobility of trace elements in soils and of the use of physico-chemical stabilization as an in situ management strategy for contaminated sites. *Biotechnology, Agronomy and Society and Environment*, **18**, 273-289.

Mahar A., Wang P., Li R. & Zhang Z., 2015. Immobilization of Lead and Cadmium in Contaminated Soil Using Amendments: A Review. *Pedosphere*, **25**, 555-568.

Miller R. O., 1998. Nitric-perchloric acid digestion in an open vessel. In: Kalra Y., ed. *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*: CRC Press LCC, 57-62.

Nelson D. W. & Sommers L. E., 1996. Total Carbon, Organic Carbon, and Organic Matter. In: Sparks D.L., Page A.L., Helmke P.A., Loeppert R.H., Soltanpour P.N., Tabatabai M.A., Johnston C.T. & Sumner M.E., eds. *Methods of Soil Analysis Part 3 -*

Chemical Methods Vol. sssabookseries. Madison: Soil Science Society of America Inc., 961-1010.

Tremel-Schaub A. & Feix I., 2005. *Contaminations des sols - Transferts des sols vers les plantes*. EDP Sciences et ADEME ed. LesUlis et Angers, 413 p.

Union européenne, 2014. RÈGLEMENT (UE) No 488/2014 DE LA COMMISSION du 12 mai

2014 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires. In: *Journal officiel de l'Union européenne*, 138/75-138/79.

Wuana R. A. & Okieimen F. E., 2011. Heavy metals in contaminated soils: A review of a sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Ecology*, **2011**, 20.

Discussion générale

1. Distribution spatiale, quels facteurs la gouvernent ?

L'étude de la distribution spatiale des contaminants autour du site calaminaire de Sclaigneaux a permis une hiérarchisation des facteurs pris en compte par la stratégie d'échantillonnage (occupation du sol, type de sol, distance à la source de contamination et vents dominants). La distance apparaît comme le premier facteur explicatif de la répartition des teneurs en Cd, Pb et Zn puisqu'elles décroissent systématiquement quand la distance augmente. Cet effet distance à la source a été reconnu par Yay et al. (2008), Li et al. (2009), Fu et al. (2013) et Othmani et al. (2015) qui ont également travaillé sur des zones proches de sites industriels. S'ensuivent les effets occupation du sol et type de sol qui influencent significativement les teneurs totales mesurées dans l'horizon de surface. La combinaison de ces deux facteurs modifie les formes sous lesquelles les éléments traces sont présents dans le sol. Etant donné que le dépôt est assez ancien (entre 50 ans et plusieurs siècles), le ratio entre la fraction mobile et la réserve totale en éléments traces du sol a été influencé par les caractéristiques intrinsèques du sol (texture, pH, CEC, teneur en carbone,...) mais également par les changements apportés au sol par l'homme (labour, enfouissement de matière organique, ajout de fertilisants,...). Panichayapichet et al. (2007) soutiennent également l'importance de l'usage du sol sur la lixiviation potentielle des contaminants dans le sol. Finalement, les vents dominants s'additionnent à la distance et dessinent un panache de contamination plus étendu dans leur sens préférentiel (Sud-ouest – Nord-est, voir Annexe 1). Le vent est le vecteur de dispersion des fumées enrichies en Cd, Pb et Zn comme l'ont également confirmé Fu et al. (2013) et Othmani et al. (2015).

Le rôle joué par ces facteurs est donc différent avec i) une combinaison « distance – vents » qui contribue à l'apport initial en contaminants à la surface du sol et ii) une combinaison « type de sol et occupation du sol » qui influence le devenir des éléments dans le sol.

Reste à savoir si dans le cas spécifique de Sclaigneaux, le dépôt de scories localisé dans la zone ouest du site calaminaire a pu impacter la dispersion des contaminants sur les sols avoisinants. Une étude menée par Křibek et al. (2016) a montré l'influence de la présence d'un tel dépôt sur la répartition des métaux sur les sols avoisinants. De plus, cette information peut être appuyée par une étude réalisée en parallèle de la thèse sur la qualité des sols et sédiments localisés à proximité et dans le ruisseau de Loysse situé en contrebas de la zone de remblais du site calaminaire de

Sclaigneaux et qui indique une forte contamination de ceux-ci. Les concentrations mesurées dans les sédiments (données non publiées) sont de l'ordre de 5 mg/kg de Cd, 1500 mg/kg Pb et 1400 mg/kg de Zn. Celles mesurées dans les horizons de surface des deux sols adjacents aux zones de prélèvements de sédiments les plus proches du site sont de : 45 et 63 mg/kg de Cd, 2100 et 5000 mg/kg de Pb et de 3700 et 3500 mg/kg de Zn. Le ruisseau de Loysse est un affluent de la Meuse ce qui implique que le risque de pollution de la nappe alluviale de la Meuse ne peut être négligé. D'ailleurs, SPAQuE (2007) confirme dans la fiche d'information du site « Nr0108-001 Zone portuaire de Sclaigneaux » (29.01.2007) que la nappe des alluvions de la Meuse à cet endroit présente une contamination généralisée en cadmium et autres contaminants métalliques et organiques.

2. Ampleur, origine et migration : quels indicateurs choisir ?

L'étendue de la contamination en éléments traces peut être interprétée sur base des facteurs du paysage mais cette méthode doit s'appuyer sur d'autres outils pour estimer l'ampleur et l'origine de la contamination. Pour ce faire, les auteurs utilisent des indices de contamination tels que le facteur d'enrichissement (EF), le facteur de contamination (FC), l'index de géo-accumulation ($I_{géo}$) ou le ratio de disponibilité (AR) (Blaser et al., 2000 ; Reimann et al., 2005 ; Ramos-Miras et al., 2011 ; Dung et al., 2013 ; Massas et al., 2013 ; Yuan et al., 2014 ; Sakram et al., 2015). Ces différents indices permettent une comparaison entre des échantillons dont l'origine de la contamination, le contaminant, la profondeur d'horizon, le type de sol ou l'occupation du sol varient. La comparaison mise en place sur la zone d'étude à partir des EF a permis d'illustrer différentes gammes de teneurs en éléments et de classer les éléments pour lesquels il y avait un enrichissement sévère d'origine anthropique tels que Cd, Cu, Pb ou Zn de ceux géogènes (Cr, Co et Ni).

Cependant, l'évaluation de la distribution verticale en Cd, Pb et Zn dans les profils de sol sur base des EF n'a pas été concluante car pas assez nuancée dans un contexte d'enrichissement intense et local. Reimann et al. (2000) relevaient déjà les défauts intrinsèques attribués aux EFs dans le cadre d'études environnementales appliquées à un grand territoire. La conclusion de leur étude était que les scientifiques de l'environnement doivent abandonner l'utilisation aveugle des EFs. Il n'empêche que les études scientifiques actuelles présentent toujours l'EF dans leur interprétation de la contamination (Li et al., 2015 ; Zacháry et al., 2015 ; Mahlangeni et al., 2016 ; Nazzal et al., 2016 ; Pandey et al., 2016). Afin de remédier à ce manque de précision, un nouvel indice de contamination nommé facteur d'appauvrissement vertical ou vertical impoverishment factor (VIF) a été développé. Il m'a permis d'évaluer la progression de la contamination au sein du profil en comparant chaque horizon du profil à l'horizon de surface. Seuls les horizons plus argileux sur Cambisol, Luvisol ou

Regosol ne sont pas appauvris et accumulent Cd, Pb et Zn. Dans leurs études, Baize et al. (2001), Proust et al. (2013) et Shaheen et al. (2013) constataient également le rôle de l'argile sur la rétention des éléments traces dans le sol. Mis à part ces cas spécifiques, il ressort que i) la contamination ne migre pas au sein des profils étudiés malgré des horizons de surface enrichis à extrêmement enrichis en Cd, Pb et Zn et ii) le fond pédogéochimique n'est dans aucun cas naturellement contaminé.

Cependant, une étude à l'échelle d'une toposéquence pourrait apporter des informations complémentaires et nuancer les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des profils à l'échelle du paysage. Celle-ci pourrait venir corroborer les résultats obtenus durant une étude annexe à la thèse qui laissent à penser qu'une redistribution au sein de toposéquences existe et qu'elle engendre un enrichissement des sols de bas de versant.

3. Cultiver de l'orge en sol contaminé, est-ce s'exposer ?

Les deux premières études menées ont mis en évidence une forte contamination de l'horizon de surface mais un faible transfert en éléments au sein du profil. En complément de ces approches, il était primordial d'évaluer la qualité sanitaire d'une culture mise en place sur les sols agricoles de la zone de Sclaigneaux. Pour ce faire, le choix s'est porté sur l'orge de printemps (*Hordeum vulgare*) qui était la culture la plus répandue au sein de la zone d'étude. Après analyse des résultats, il apparaît que la tige présente les teneurs en Cd les plus élevées. Cette accumulation préférentielle du Cd dans la tige a également été constatée par Fujimaki et al. (2010) et Yamaji et al. (2014) dans le riz (*Oryza sativa* L.) qui attribuent celle-ci aux nœuds qui jouent un rôle central dans le passage de Cd vers le grain au moment de son remplissage. Concernant Zn, les concentrations augmentent de la tige vers l'épi et puis de l'épi vers le grain. Comme constaté par Singh et al. (2010) pour le riz et le blé (*Triticum aestivum*), les grains sont comparables à des organes de stockage de Zn ce qui n'est pas le cas pour Cd.

La comparaison entre les concentrations obtenues et les teneurs rencontrées sur un milieu non impacté par des activités anthropiques a montré que 78% des concentrations Zn_{Grain} et 94% des concentrations Cd_{Grain} dépassent les teneurs attendues. Ces dépassements de Cd_{Grain} ont également été observés par Douay et al. (2007) dans le grain de blé. Néanmoins, pour Cd, les grains ne présentent pas de risques pour la chaîne alimentaire d'après le règlement (UE) n° 488/2014 car les teneurs mesurées sont toutes inférieures à 0,1 mg/kg de Cd de MF (Union européenne, 2014). Mais, il faut rester vigilant pour des grains récoltés sur des sols fortement enrichis en Cd ou Zn car le transfert sol-grain dépend notamment des teneurs en Cd et Zn totales et disponibles du sol.

4. Sols contaminés, plantes et *Eisenia fetida*, est-ce une association à conseiller ?

Dans cette étude, le dispositif expérimental combine un ver (*Eisenia fetida*), deux plantes (la féverole, *Vicia faba* et le maïs, *Zea mays*) et des sols récoltés sur des parcelles agricoles de la zone d'étude de Sclaigheaux. Grâce à cette expérience en microcosmes, nous avons pu étudier les traits de vie d'*E. fetida*, l'évolution de la fraction soluble en Cd, Cu, Pb et Zn ainsi que la biodisponibilité du Cd, Cu, Pb et Zn pour *E. fetida*, *V. faba* et *Z. mays*.

L'ensemble des traits de vie d'*E. fetida* étudiés a répondu de manière hétérogène aux combinaisons expérimentales. Tout d'abord, la mortalité et le poids des adultes n'ont ni été impactés par les teneurs en éléments traces du sol ni par l'ajout des plantes. Par ailleurs, le poids des vers a augmenté en présence de *V. faba* et inversement au contact de *Z. mays*. Ensuite, la reproduction d'*E. fetida* (nombre et poids des cocons) a été affectée par la contamination des sols et la présence des plantes. L'effet contaminant sur la production des cocons a également été relevé par Spurgeon et al. (1994) et Žaltauskaite et al. (2014).

Concernant l'accumulation des éléments traces dans les tissus d'*E. fetida*, la présence des plantes augmente les concentrations en Cu et Zn dans *E. fetida* et les concentrations en Cd et Pb dépendent des teneurs dans le sol. Parallèlement, la présence d'*E. fetida* dans les microcosmes augmente les concentrations en Cd mesurées dans les plantes de maïs. Cet impact d'*E. fetida* sur la disponibilité des éléments traces a déjà été mis en avant par les études de Wen et al. (2004), Wen et al. (2006) et par celle de Žaltauskaite et al. (2014) sur la biodisponibilité par *Z. mays* et l'orge (*H. vulgare*).

Pour conclure, la combinaison d'*E. fetida* avec des plantes a tendance à augmenter la quantité d'éléments solubles dans le sol et l'accumulation de ceux-ci dans les plantes. L'utilisation de cette association doit donc être i) réfléchie si les cultures développées ont une finalité alimentaire ou ii) encouragée dans un contexte de phytoremédiation associant des plantes connues pour leur capacité à phytoextraire les éléments traces.

5. L'amendement organique est-il une solution de gestion envisageable ?

Les tests de culture développés à l'aide des plantes potagères (l'épinard, *Spinacia oleracea* et la laitue, *Lactuca sativa*), d'amendements organiques de jardinerie et de sols de jardins de potagers contaminés avaient pour objectif de limiter le transfert sol-plante en diminuant la fraction soluble en éléments traces présente dans les sols. Il ressort de cette étude que la stabilisation par ajout d'amendements est une méthode de remédiation plausible mais difficilement généralisable. Premièrement, la qualité des plantes potagères pour Cd et Pb définie par l'Union européenne (2014) n'a été que rarement respectée. De fait, il est assez difficile d'agir sur la totalité du cortège d'éléments traces présents dans un contexte de contamination multi-métallique typique des potagers urbains et péri-urbains, certains éléments ayant très souvent des comportements antagonistes. Ceci sans compter les amendements ajoutés qui sont souvent riches en éléments traces ; ce qui a pour conséquence d'augmenter la quantité d'éléments solubles présente dans le sol. Ce constat est honnêtement inquiétant et un contrôle plus strict des teneurs en éléments traces dans les amendements organiques disponibles dans le commerce devrait être renforcé car les jardiniers amateurs pourraient aggraver des situations déjà délicates surtout dans les zones à passé industriel lourd.

6. Réflexion sur la détection de sols contaminés en zones non industrielles

Les questions scientifiques posées en amont de la thèse ont pour la plupart trouvé réponses. Cependant, un certain nombre d'inconnues subsistent :

- Quel sera le devenir des terres agricoles fortement contaminées ? Si on prend l'exemple du Cd, 86 % des prélèvements effectués dans les parcelles de la zone d'étude de Sclaigieux dépassent la valeur seuil de 1 mg/kg et 6 % dépassent la valeur d'intervention de 10 mg/kg (gamme entre 14 et 32 mg/kg). Pour rappel, la valeur seuil est définie comme la concentration en polluants dans le sol correspondant à un niveau au-delà duquel une étude de caractérisation doit être entreprise, ainsi qu'en cas de menace grave ou de pollution nouvelle, un assainissement et, le cas échéant, des mesures de sécurité ou des mesures de suivi. Cela signifie qu'une étude d'orientation devrait être demandée afin de confirmer la présence potentielle d'une pollution du sol et de fournir, au besoin, une première description

et estimation de l'ampleur de cette pollution. Celle-ci permettra de justifier la nécessité de procéder ou non à une étude de caractérisation et, éventuellement, une étude de risques. Dans notre cas, cette étude d'orientation préalable à toute étude de caractérisation devrait être menée sur près de 430 ha de terres agricoles appartenant à 32 propriétaires. Ces derniers en tant qu'exploitant du terrain sur lequel la pollution s'est produite pourraient être soumis aux obligations d'investiguer le terrain. Mais reste une zone d'ombre, en tant que pollution historique (pollution du sol datant d'avant le 30 avril 2007), qui prendra à sa charge l'étude de sol qui pourrait être demandée par l'administration ?

- La mise en avant de ces zones agricoles ou d'habitats contaminées ne risque-t-elle pas de conduire à leur dépréciation ? Même après avoir obtenu un certificat de contrôle du sol soit parce qu' i) il n'y a pas de pollution, ii) il n'y a pas de menace ou iii) le terrain a été assaini, ces zones prospectées pourront-elles retrouver leur usage initial et leur valeur foncière ?
- Les indicateurs développés par le Décret « Sols » sont-ils pertinents quand on voit que la qualité du grain d'orge reste bonne malgré des teneurs élevées en contaminants dans les sols ?
- Les intrants apportés aux grandes cultures durant les itinéraires techniques sont-ils appropriés aux terres contaminées ? Il est avéré que les engrais phosphatés peuvent être enrichis en Cd (Karaca et al., 2002 ; Molina et al., 2009 ; Jafarnejadi et al., 2013) ou que les effluents d'élevage sont souvent sources de Cu et Zn (Mantovi et al., 2003 ; Bolan et al., 2004 ; Ogiyama et al., 2005). Ne faudrait-il pas proposer des modèles de fertilisation adaptés à ces milieux en vue de limiter de nouveaux apports en éléments traces ?
- Que peut-on conseiller aux jardiniers amateurs et aux maraichers situés en zone contaminée ? La majorité des jardiniers et petits producteurs sont fiers de réaliser une production locale, sans pesticides et sans produits chimiques mais il n'empêche que la qualité de leur production peut être remise en question compte tenu des transferts en contaminants constatés notamment vers certains légumes feuilles durant notre étude.

7. Recommandations et perspectives

Comme l'ont montré les différentes études présentées dans ce document, les contaminations en milieu agricole ou en jardins potagers reposent souvent sur des enrichissements majeurs en éléments traces dans les horizons de surface. Afin de détecter ces zones souvent insoupçonnées, je conseille que l'on étudie davantage les parcelles en périphérie des sites calaminaires de type tertiaire, les zones proches d'anciens sites de traitements de minerais et les terres voisines des usines de fabrication d'engrais. Même si les superficies sont marginales, les dangers encourus en termes de transferts de contaminants vers les cultures, le bétail et les riverains ne peuvent être considérés comme négligeables.

Parallèlement lorsque la contamination est avérée, il n'est plus acceptable de maintenir un usage du sol de type grandes cultures ou production potagère. Même si les concentrations mesurées dans le grain d'orge ne dépassaient pas les teneurs définies par la législation en vigueur, on ne peut dire que les concentrations sont pour certaines largement supérieures à celles mesurées en milieu naturel ; sans oublier que les concentrations en éléments traces dépendaient en partie des teneurs mesurées dans les sols. Sur base de ces deux constats, il serait intéressant d'étudier les autres grandes cultures mises en place sur la zone d'étude de Sclaigneaux telles que le froment, la pomme de terre ou la betterave afin d'écarter tout risque de contamination des productions agricoles. Si des contaminations étaient constatées, il serait judicieux de conseiller aux agriculteurs des cultures à vocation non-alimentaire tels que le lin, le chanvre,... Par contre, si tout risque de transfert était écarté pour les grandes cultures, ne serait-il pas intéressant de se pencher sur les valeurs proposées par le Décret « Sols » et sur leur pertinence en terme de risque de transfert en milieu agricole ?

Par ailleurs, l'étude sur la stabilisation des contaminants par ajout d'amendements n'a pas été concluante. Le principal problème reposant sur la qualité des amendements ajoutés. Ces produits provenaient pourtant du commerce ou de centre de compostage et sont facilement accessibles pour n'importe quel jardinier amateur. Ce constat est alarmant. En conséquence, je proposerais diverses recommandations : i) contrôler les teneurs en éléments traces des amendements, ii) indiquer sur chaque sac d'amendements les teneurs en éléments traces (Cd, Cu, Pb et Zn) en plus des paramètres de fertilité classiques (pH, carbone, NPK,...) et iii) développer des conseils adaptés aux jardiniers amateurs dont les jardins potagers seraient contaminés.

8. Bibliographie

Baize D. & Sterckeman T., 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Sci. Total Environ.*, **264**, 127-139.

Blaser P., Zimmermann S., Luster J. & Shotyk W., 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *Sci. Total Environ.*, **249**, 257-280.

Bolan N. S., Adriano D. C. & Mahimairaja S., 2004. Distribution and bioavailability of trace elements in livestock and poultry manure by-products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **34**, 291-338.

Douay F. et al., 2007. Investigation of heavy metal concentrations on urban soils, dust and vegetables nearby a former smelter site in Mortagne du Nord, Northern France. *J. Soils Sediments*, **7**, 143-146.

Dung T. T. T., Cappuyns V., Swennen R. & Phung N. K., 2013. From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Bio*, **12**, 335-353.

Fu S. & Wei C. Y., 2013. Multivariate and spatial analysis of heavy metal sources and variations in a large old antimony mine, China. *J. Soils Sediments*, **13**, 106-116.

Fujimaki S. et al., 2010. Tracing cadmium from culture to spikelet: Noninvasive imaging and quantitative characterization of absorption,

transport, and accumulation of cadmium in an intact rice plant. *Plant Physiology*, **152**, 1796-1806.

Jafarnejadi A. R., Sayyad G., Homae M. & Davamei A. H., 2013. Spatial variability of soil total and DTPA-extractable cadmium caused by long-term application of phosphate fertilizers, crop rotation, and soil characteristics. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 4087-4096.

Karaca A., Naseby D. C. & Lynch J. M., 2002. Effect of cadmium contamination with sewage sludge and phosphate fertiliser amendments on soil enzyme activities, microbial structure and available cadmium. *Biol. Fertil. Soils*, **35**, 428-434.

Křibek B. et al., 2016. Contamination of soil and grass in the Tsumeb smelter area, Namibia: Modeling of contaminants dispersion and ground geochemical verification. *Appl. Geochem.*, **64**, 75-91.

Li J. et al., 2009. Distribution of heavy metals in agricultural soils near a petrochemical complex in Guangzhou, China. *Environ. Monit. Assess.*, **153**, 365-375.

Li Y. et al., 2015. Evaluation of the Possible Sources and Controlling Factors of Toxic Metals/Metalloids in the Florida Everglades and Their Potential Risk of Exposure. *Environ Sci Technol*, **49**, 9714-9723.

Mahlangeni N. T., Moodley R. & Jonnalagadda S. B., 2016. Heavy metal distribution in *Laportea peduncularis* and growth soil from the eastern parts of KwaZulu-Natal, South Africa. *Environ. Monit. Assess.*, **188**, 1-14.

Mantovi P., Bonazzi G., Maestri E. & Marmiroli N., 2003. Accumulation of copper and zinc from liquid manure in agricultural soils and crop plants. *Plant Soil*, **250**, 249-257.

Massas I., Kalivas D., Ehaliotis C. & Gasparatos D., 2013. Total and available heavy metal concentrations in soils of the Thriassio plain (Greece) and assessment of soil pollution indexes. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 6751-6766.

Molina M. et al., 2009. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil and Sediment Contamination*, **18**, 497-511.

Nazzal Y. et al., 2016. Evaluation of metals that are potentially toxic to agricultural surface soils, using statistical analysis, in northwestern Saudi Arabia. *Environmental Earth Sciences*, **75**, 1-10.

Ogiyama S. et al., 2005. Accumulation of zinc and copper in an arable field after animal manure application. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **51**, 801-808.

Othmani M. A. et al., 2015. Assessment of metal pollution in a former mining area in the NW Tunisia: spatial distribution and fraction of Cd, Pb and Zn in soil. *Environ. Monit. Assess.*, **187**.

Pandey B., Agrawal M. & Singh S., 2016. Ecological risk assessment of soil contamination by trace elements around coal mining area. *J. Soils Sediments*, **16**, 159-168.

Panichayapichet P., Nitorisavut S. & Simachaya W., 2007. Spatial distribution and transport of heavy metals in soil, ponded-surface

water and grass in a pb-contaminated watershed as related to land-use practices. *Environ. Monit. Assess.*, **135**, 181-193.

Proust D., Fontaine C. & Dauger N., 2013. Impacts of weathering and clay mineralogy on heavy metals sorption in sludge-amended soils. *CATENA*, **101**, 188-196.

Ramos-Miras J. J. et al., 2011. Background levels and baseline values of available heavy metals in Mediterranean greenhouse soils (Spain). *J. Geochem. Explor.*, **110**, 186-192.

Reimann C. & De Caritat P., 2000. Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environ Sci Technol*, **34**, 5084-5091.

Reimann C. & De Caritat P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.*, **337**, 91-107.

Sakram G. et al., 2015. Assessment of trace elements in soils around Zaheerabad Town, Medak District, Andhra Pradesh, India. *Environmental Earth Sciences*, **73**, 4511-4524.

Shaheen S. M., Tsadilas C. D. & Rinklebe J., 2013. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, **201-202**, 43-56.

Singh A., Sharma R. K., Agrawal M. & Marshall F. M., 2010. Health risk assessment of heavy metals via dietary intake of foodstuffs from the wastewater irrigated site of a dry tropical area

of India. *Food and Chemical Toxicology*, **48**, 611-619.

SPAQuE,2007. Site "Carrières et fours de Sclaigneaux" à Andenne – Zone portuaire de Sclaigneaux – Nr0108-001. Fiche d'information (mise à jour: 29/01/2007).

Spurgeon D. J., Hopkin S. P. & Jones D. T., 1994. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystems. *Environ. Pollut.*, **84**, 123-130.

Union européenne, 2014. RÈGLEMENT (UE) No 488/2014 DE LA COMMISSION du 12 mai 2014 modifiant le règlement (CE) no 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en cadmium dans les denrées alimentaires. *In: Journal officiel de l'Union européenne*, 138/75-138/79.

Wen B. et al., 2004. The role of earthworms (*Eisenia fetida*) in influencing bioavailability of heavy metals in soils. *Biol. Fertil. Soils*, **40**, 181-187.

Wen B., Liu Y., Hu X. y. & Shan X. q., 2006. Effect of earthworms (*Eisenia fetida*) on the fractionation and bioavailability of rare earth elements in nine Chinese soils. *Chemosphere*, **63**, 1179-1186.

Yamaji N. & Ma J. F., 2014. The node, a hub for mineral nutrient distribution in graminaceous plants. *Trends in Plant Science*, **19**, 556-563.

Yay O. D., Alagha O. & Tuncel G., 2008. Multivariate statistics to investigate metal

contamination in surface soil. *J. Environ. Manage.*, **86**, 581-594.

Yuan G. L. et al., 2014. Source identification and ecological risk assessment of heavy metals in topsoil using environmental geochemical mapping: Typical urban renewal area in Beijing, China. *J. Geochem. Explor.*, **136**, 40-47.

Zacháry D. et al., 2015. Urban geochemical mapping for spatial risk assessment of multisource potentially toxic elements - A case study in the city of Ajka, Hungary. *J. Geochem. Explor.*, **158**, 186-200.

Žaltauskaite J. & Sodiene I., 2014. Effects of cadmium and lead on the life-cycle parameters of juvenile earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **103**, 9-16.

Annexe

Annexe 1. Sens des vents dominants en Région wallonne

Informations concernant la direction de vents en Belgique. Extrait du site de l'Institut Royal de Météorologie (IRM), le 18/07/2016 (<http://www.meteo.be>).



The screenshot shows the IRM website interface. At the top, there is a navigation bar with the IRM logo and menu items: 'Météo', 'Climat', 'Services', 'Recherche', and 'Documentation'. Below this is a blue header with the word 'Climat' and three sub-menu items: 'Climat actuel en Belgique', 'Climat général en Belgique', and 'Climats dans le monde'. On the left side, there is a sidebar menu with the following items: 'Généralités', 'Paramètres' (highlighted in blue), 'Normales mensuelles', 'Mois après mois', 'Evènements marquants depuis 1901', and 'Atlas Climatique'. The main content area features the title 'Caractéristiques de quelques paramètres climatiques' and a list of five bullet points: 'Le vent', 'La température de l'air', 'Les précipitations', 'L'intensité des précipitations', and 'La neige'. Below the list, there is a section titled 'Le vent' with two paragraphs of text.

Généralités

Paramètres

Normales mensuelles

Mois après mois

Evènements marquants depuis 1901

Atlas Climatique

Caractéristiques de quelques paramètres climatiques

- Le vent
- La température de l'air
- Les précipitations
- L'intensité des précipitations
- La neige

Le vent

En Belgique, les vents dominants viennent du SO. La vitesse moyenne du vent de 6 à 7 m/s au littoral se réduit à 2 à 4 m/s dans les vallées de haute Belgique et en Gaume. Tous les deux ans en moyenne, la pointe maximale de vent atteint ou dépasse 35 m/s au littoral et 23 à 30 m/s à l'intérieur du pays. La réduction de la vitesse du vent à l'intérieur du pays est due au frottement avec le sol, ce qui entraîne un accroissement de la turbulence.

Le vent est l'élément de base des climats tempérés. En fonction de sa direction, il nous amène soit des masses d'air doux et humide s'il souffle de direction S à O, soit des masses instables et fraîches s'il souffle des directions O à N. Les courants de N à E, et ceux plus rares d'E à S, sont plus ou moins secs et froids en hiver et plus ou moins secs et chauds en été.

Pourtant, ces propriétés peuvent, surtout en hiver, être atténuées par la présence d'une fine couche d'air brumeux et humide sous une inversion lorsqu'une zone de haute pression recouvre le NO ou le centre du continent européen.