HAL
open science

Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol sur des boues sidérurgiques

Hermine Huot

To cite this version:

Hermine Huot. Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol sur des boues sidérurgiques. Sciences agricoles. Université de Lorraine, 2013. Français. NNT : 2013LORR0133 . tel-01750126

HAL Id: tel-01750126

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750126

Submitted on 29 Mar 2018

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine
Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire Sols et Environnement UL-INRA UMR 1120
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés UL-CNRS UMR 7274

Thèse

présentée en vue de l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Sciences agronomiques

Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol sur des boues sidérurgiques

par Hermine HUOT

Soutenue publiquement le 1er juillet 2013

Composition du jury :

Ary BRUAND, professeur, Université d'Orléans (ISTO) rapporteur
Claire CHENU, professeur, AgroParisTech (BIOEMCO) présidente
Patrick CHARBONNIER, docteur, ArcelorMittal Environnement&Développement invité
Philippe MARION, professeur, Université de Lorraine-ENSG (GéoRessources) invité
Jean Louis MOREL, professeur, Université de Lorraine-ENSAIA (LSE) directeur
Marie-Odile SIMONNOT, professeur, Université de Lorraine-EEIGM (LRGP) co-directrice
Philippe SONNET, professeur, Université catholique de Louvain (ELIE) rapporteur

Remerciements

A l'image de la formation d'un sol, une thèse se développe progressivement à partir d'un socle de connaissances accumulées depuis des siècles de recherche, sous l'action des apports (de résultats) et de processus de transferts et d'échanges (de connaissances et de réflexions) en interaction avec son environnement (scientifique et sociétal local et international). Aussi, j'aimerais remercier les nombreuses personnes (en espérant ne pas en oublier) qui ont contribué à la formation, au fonctionnement et à la finalisation de ce projet et qui ont permis qu'il se déroule dans de très bonnes conditions.

En premier lieu, je tiens à remercier très sincèrement mes directeurs de thèse, **Jean Louis Morel** et **Marie-Odile Simonnot**, pour m'avoir donné la chance de travailler sur ce très beau sujet aux problématiques à la fois fondamentales et appliquées, qui fût un cadre idéal pour m'initier à la science du sol et à de nombreuses techniques analytiques et qui m'a permis de travailler sur un site remarquable, où la nature se développe sur des matériaux issus des activités humaines et témoins d'un riche passé industriel. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance pour m'avoir guidé en me laissant une grande liberté et en m'encourageant à aller chercher les compétences auprès des spécialistes. Je les remercie pour la grande confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces années et surtout pour leur soutien infaillible qui m'a permis de finir ce travail. J'ai également su apprécier leur complémentarité tant sur le plan de leurs thématiques scientifiques que de leur encadrement, entre « rêve » et « principe de réalité ».

Je tiens à adresser tous mes remerciements à **Philippe Marion** pour avoir suivi ce travail tout au long de sa construction, pour sa grande disponibilité et ses conseils ainsi que pour avoir accepté de juger ce travail et pour sa relecture attentive du manuscrit.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à **Patrick Charbonnier**, pour son implication dans ce projet, pour avoir accepté de juger ce travail et pour sa relecture attentive du manuscrit.

J'adresse mes remerciements à **Ary Bruand**, **Claire Chenu** et **Philippe Sonnet** pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail et pour leurs remarques pertinentes, qui vont me permettre d'aller plus loin dans la réflexion et de mieux valoriser ce travail.

Le **Laboratoire Sols et Environnement** (LSE) fût le cadre principal de cette aventure. Je tiens à remercier chaleureusement l'ensemble de son personnel (permanents et temporaires) pour m'avoir aidé à mener ce projet à terme et pour tous les moments de partage, d'apprentissage, de joie et de réconfort, que j'y ai trouvés durant ces quatre années.

Je remercie **Jean Louis Morel** puis **Christophe Schwartz** en tant que directeurs d'unité et le comité de direction pour m'avoir assuré les meilleures conditions pour réaliser et terminer ma thèse et m'avoir offert la possibilité de participer à de nombreux congrès.

Je tiens à remercier les stagiaires qui m'ont aidée pendant cette thèse, **Camille Morel**, **Floriane Pierrot**, **Joséphine Gigon** et **Mélanie Riess**. Je les remercie pour leur investissement et leur travail mais aussi pour leur indulgence vis-à-vis de mes débuts d'encadrante et pour l'expérience enrichissante qu'a constituée la supervision de ces stages.

Je remercie très sincèrement **Françoise Watteau** pour sa collaboration et son aide pour l'étude de la structure et des racines, à travers notamment l'observation des lames minces et des fractions granulodensimétriques et les observations et les analyses des racines au MET-EDX. Je la remercie également pour sa gentillesse et la grande attention qu'elle m'a témoignée au cours de ses années.

Je tiens à remercier **François Bartoli** pour l'intérêt qu'il a porté à nos travaux, sa disponibilité, ses précieux conseils pour la préparation des prélèvements sur le terrain et pour les mesures de physique du sol et les discussions sur les sols volcaniques et le monde de la recherche.

Tous deux sont pour moi des exemples par leur humilité et leur passion de la recherche.

Je remercie **Sophie Leguédois** pour nos discussions et nos échanges scientifiques sur la pédogenèse des Technosols mais également pour savoir partager son expérience de chercheur avec les doctorants, pour sa gentillesse, son attention, son écoute, son humour, sa bonne humeur, son dynamisme et les moments partagés en dehors du laboratoire et notamment le partage hebdomadaire de notre panier de l'AMAP avec ma « maman des fruits ».

Je tiens à remercier **Geoffroy Séré** pour sa disponibilité, son aide et ses conseils concernant l'étude de l'hydrodynamique des sols et nos discussions sur les Technosols ; essayant de poursuivre humblement le chemin qu'il a commencé à tracer dans sa thèse vers une meilleure compréhension des Technosols et de leur pédogenèse. Je le remercie également pour ses conseils en termes d'enseignement, son écoute, son humour et son attention, même si ses propos m'ont parfois laissé quelque peu perplexe.

Je remercie **Catherine Sirguey** pour les analyses en ICP-AES et en CNS, pour son aide et ses conseils et son indulgence par rapport à mes débuts en enseignement ainsi que pour sa bonne humeur et **Stéphanie Ouvrard** pour les analyses en chromatographie ionique ainsi que ses conseils pour la mise en place des expériences en colonne.

Je tiens à exprimer mes remerciements à l'ensemble de la belle équipe technique, que nous avons la chance d'avoir au LSE. J'aimerais remercier **Romain Goudon** pour les analyses en ICP-AES, les broyages et les minéralisations ainsi que pour sa sympathie et pour m'avoir accompagné lors de mon arrivée au labo et **Adeline Bouchard** pour le fractionnement granulodensimétrique (qui a pris tant de temps sur ces matériaux particuliers), pour avoir répondu à mes nombreuses questions et pour tout ce qu'elle met en œuvre pour améliorer la gestion du laboratoire et l'assurance qualité. Je la remercie également pour sa gentillesse et pour ses qualités de régisseuse de théâtre. Je remercie **Stéphane Colin** pour son aide pour la mise en place de l'expérience en colonne mais aussi et surtout pour m'avoir fait découvrir la lecture théâtrale et m'avoir entraîné à mieux m'exprimer en public (même s'il y a encore du travail de ma part). Je remercie **Jean-Claude Bégin** pour la réalisation des lames minces et son humour si particulier et **Alain Rakoto** pour son aide informatique, sa gentillesse et sa bonne humeur.

Je remercie l'ensemble des secrétaires, **Isabelle Slota**, **Séverine Bonenberger**, **Sylvia L'Huillier** et **Laetitia Despouy** pour leur aide administrative, leur disponibilité et leur bonne humeur.

Je remercie également **Jérôme Cortet**, **Guillaume Echevarria** et **Christophe Schwartz** pour nos discussions sur le site de Pompey, **Thibault Sterckeman** pour ses conseils en termes d'extraction des métaux et **Pierre Léglize** en tant que responsable du service d'enseignement pour tous ses conseils lors de mon année d'ATER ainsi qu'**Emile Benizri**.

Je tiens également à remercier mon deuxième laboratoire d'accueil, le **Laboratoire Réactions et Génie des Procédés** (LRGP) et en particulier, **Michel Sardin** et l'ensemble de **l'équipe Sols et Eaux** ainsi qu'à **Edouard Plasari**, **Kevin Mozet** pour les mesures d'adsorption de gaz, **Jean-François Rémy** pour les séances de MEB et l'initiation à la pycnométrie et **Cécile Vallières** pour les mesures en ATD/ATG.

Cette thèse s'inscrit dans les travaux du **GISFI** et a bénéficié des équipements de sa station expérimentale. Je tiens à remercier très sincèrement **Noële Raoult** ainsi que **Lucas Charrois**, **Cindy Messana** et **Rémi Baldo** pour leur aide lors des prélèvements, la préparation des échantillons, les mesures d'infiltrométrie et le suivi des dispositifs lysimétriques mais aussi pour la gentillesse qu'ils m'ont témoignée au cours de ces années. Ce fût un réel plaisir de travailler ensemble.

Je tiens à remercier **Jacques Yvon** pour son aide précieuse dans l'interprétation des données de minéralogie ainsi qu'à **Philippe De Donato** pour nos discussions constructives. Je remercie **Odile Barrès** pour les analyses en spectroscopie infrarouge et leurs interprétations et pour sa gentillesse, **Lise Salsi**, **Guirec Ollivier**, **Isabelle Bihannic** pour les analyses en DRX et leurs interprétations ainsi que **Yves Waldvogel** pour la granulométrie laser.

Je remercie sincèrement **Pierre Faure** pour son intérêt, son implication et son aide dans l'étude de la matière organique de ce Technosol et à **Catherine Lorgeoux** et **Coralie Biache** pour leur aide pour la réalisation des analyses et leurs conseils. Ce fût un plaisir de revenir faire quelques manips au G2R.

Je remercie **Mustapha Abdelmoula** pour les analyses en spectroscopie Mössbauer ainsi que pour ses explications très instructives sur cette technique et son aide pour l'interprétation des données.

Je remercie l'équipe du Service commun de Microscopies électroniques et microanalyses X et en particulier **Jafaar Ganbaja**, **Sandrine Mathieu** et **Ludovic Mouton**, pour les séances de MET-EDX et de MEB-EDX.

Je remercie les équipes du **Service d'Analyse des Roches et des Minéraux** et du **Laboratoire d'Analyse des Sols** pour avoir traité ces échantillons difficiles où les éléments traces sont des majeurs et qui réagissent parfois de manière inattendue aux analyses courantes utilisées en sciences du sol.

Je remercie **Christine Grandclaudon**, **Claire Hognon** et **Pamela Hartmeyer** pour la lyophilisation des échantillons.

Je remercie également **Jean-Louis Pineau** pour ses explications enrichissantes concernant l'échantillonnage et l'analyse de données (ACP).

Cette thèse a également fait appel à des recherches sur l'historique du site et les pratiques sidérurgiques. Aussi, j'adresse tous mes remerciements à l'ensemble du Service Environnement d'ArcelorMittal Real Estate France et en particulier à **Emmanuelle Depré**, **Denis Personnaz**, **Olivier Piguet** et **Marc-Antoine Seidel**, pour avoir suivi ce travail mais également pour les renseignements instructifs sur les pratiques sidérurgiques et la gestion des friches qu'ils m'ont fournis et pour les visites des bassins de décantation lorrains. Je remercie le personnel de l'espace Archives d'ArcelorMittal à Florange et notamment **Emmanuelle Thellier** pour leur aide dans ces recherches. Je remercie également **Pierre Blazy** pour ces renseignements précieux concernant les procédés sidérurgiques.

Cette thèse a également été l'occasion d'échanger sur d'autres projets concernant le bassin de décantation, me permettant ainsi de découvrir d'autres approches et problématiques d'étude du site. Aussi, je remercie **Florence Maunoury-Danger**, **Michael Danger** et **Pierre Lucisine** pour m'avoir associée au projet sur le fonctionnement de l'écosystème forestier se développant sur le site et **Guy Mercier** et **Julien Mocellin** pour les discussions sur la valorisation des boues sidérurgiques.

Je voudrais dire un grand merci à tous les membres « temporaires » des laboratoires où je suis passée, dont j'ai eu la chance de croiser la route et avec qui j'ai pu échanger.

Tout d'abord, je pense à mes collègues doctorants et post-doctorants du LSE. Je remercie ceux qui m'ont précédé dans cette expérience, **Marie-France Monserié**, **Christophe Barnier**, **Sophie Raous**, **David Coinchelin** et **Benjamin Pey** pour leurs conseils avisés et pour les discussions scientifiques et autres. Je remercie **Fabien Laurent** pour sa bonne humeur communicative, ses conseils et les bons moments passés à Marrakech et **Jean-Marc Custos** pour nos discussions rhizosphériques, politiques et philosophiques (« tout est dans la Nature »). Je ne saurais comment remercier **Lucie Lovy** pour son soutien et pour tous les bons moments passés ensemble à partager et à échanger sur nos nombreux goûts et idéaux communs (sorties botaniques, musique, théâtre, cinéma, débats…), ni comment remercier **Frédéric Rees**, qui est le seul à avoir eu la chance de devoir me supporter durant la totalité de ma thèse. Un grand merci pour m'avoir accompagné dans mon cheminement complexe peuplé d'innombrables questionnements auxquels il a toujours su apporter une réponse, même si parfois celles-ci ont engendré davantage d'incertitudes en moi et merci aussi au directeur d'UGT France pour les mesures avec le ku-pF. Je remercie également **Nouhou Salifou** pour avoir fait une grande partie de ce chemin en même temps que lui, **Audrey Pernot** (dont j'ai toujours admiré l'efficacité et le sens de l'organisation) pour les bons moments partagés et pour son agréable compagnie à Barcelone, **Cédric Gonneau** pour sa joie de vivre, sa passion, nos discussions politiques et sur l'actualité et pour avoir tenté de m'initier au monde complexe de la génétique, **Sarah Rokia** pour son enthousiasme, son soutien, ses conseils, pour la fine équipe d'encadrantes d'un groupe d'étudiants que nous avons formée, pour les bons moments passés ensemble (notamment à Menskirch et à Bari) et pour avoir tenté de m'apprendre à danser la valse, **Lucia Santorufo** pour son bel accent italien qui nous fait voyager et sa bonne humeur, **Sophie Joimel** pour son soutien, son écoute et la découverte du monde des jardins et de la faune du sol (vive les collemboles !), **Ryad Bouzouidja** pour nos discussions sur les propriétés hydriques, **Joan Dupuy** pour les bons moments passés ensemble et pour plaisir d'avoir

co-encadré un groupe d'étudiants avec elle, **Liane-Clarisse Mouchon** pour ses conseils et nos discussions ainsi que **Robin Dagois**, **Tenghaobo Deng**, **Yetao Tang** et **Ivan Zelko**, pour leur agréable compagnie et les bons moments partagés.

Je ne saurais non plus comment remercier **Elodie-Denise Chenot** pour son écoute, son soutien, ses conseils, pour nos trajets en tram matinaux et pour son aide précieuse pour la mise en forme de ce document. Je remercie également **Sophie Groeber**, **Marie-Laure Bonis** et **Marion Klein** pour leur gentillesse et nos échanges.

Les discussions avec les stagiaires m'ont souvent beaucoup appris sur les travaux du laboratoire et je tiens à les en remercier. J'aurais une pensée toute particulière pour quelques uns d'entre eux (dont certains sont aujourd'hui en thèse), **Adelaïde Humbert**, **Dimitri Ubersfeld**, **Pierre Lucisine**, **Marie Rue** et **Monique Goderniaux**.

Je remercie également mes collègues doctorants et post-doctorants du LRGP, **Tanina Kabeche**, **Xin Zhang**, **Vivian Houzelot** et **Julien Mocellin** pour leur gentillesse et les bons moments passés ensemble en congrès ou sur le terrain (avec des bottes !).

A tous, je vous remercie pour votre soutien et votre écoute et pour avoir réussi, malgré ma réticence, à me sortir quelques instants de ma thèse.

La décision de se lancer dans une thèse et le choix d'un sujet résultent souvent d'une alchimie complexe mais je pourrais remercier trois personnes qui m'ont amené à ce choix, **Jacques Allouc** pour m'avoir fait découvrir la pédologie et m'avoir donné envie d'en apprendre plus sur le monde complexe du sol, **Richard Giot** pour m'avoir dit un jour "si tu hésites à faire une thèse, fais-en une" et **Gabrielle Dublet** pour m'avoir fait partager ce sujet de thèse.

Je remercie également tous mes **amis** et les personnes rencontrées au cours de mes activités extérieures pendant ces quatre années pour la sympathie qu'ils m'ont témoigné.

Je remercie les grand(e)s scientifiques (dont Marie Curie), qui à travers leur exemple de courage et de passion de la science, ont su me donner l'envie de découvrir le monde de la recherche et la force de continuer dans les moments de doute.

Enfin, je ne remercierai jamais assez ma **famille**, et en particulier mes parents et mon frère pour leur soutien infaillible et l'amour qu'ils me témoignent, pour avoir fait en sorte que mes études se passent du mieux possible et pour avoir supporté ma faible disponibilité et ma mauvaise humeur durant ces années de thèse.

Je dédie ce travail à ma grand-mère, elle qui m'a beaucoup appris et qui n'a pu faire des études malgré les grandes capacités dont elle faisait preuve.

A tous, je souhaite le meilleur pour la suite et espère faire le meilleur usage de tout ce que vous m'avez appris et être à la hauteur de la confiance que vous avez en moi.

« Douter de tout ou tout croire,
ce sont deux solutions également commodes,
qui l'une et l'autre nous dispensent de réfléchir. »
Henri Poincaré

« Nous ne pouvons pas construire un monde meilleur sans améliorer les individus.
Dans ce but, chacun de nous doit travailler à son propre perfectionnement,
tout en acceptant dans la vie générale de l'Humanité sa part de responsabilité. »
Marie Curie

« Quand le dernier arbre aura été abattu,
Quand la dernière rivière aura été empoisonnée,
Quand le dernier poisson aura été pêché,
Alors on saura que l'argent ne se mange pas ».
Chef Apache Geronimo

A tous les ouvriers des mines et de la sidérurgie,
d'hier et d'aujourd'hui

A tous ceux qui ont lutté et qui luttent pour un monde meilleur,
plus juste et plus respectueux de la Nature

A ma grand-mère

Sommaire

Introduction……..…….13

Chapitre 1 : Les bassins à boues sidérurgiques, objets privilégiés pour la compréhension de la pédogenèse des Technosols

I. Pédogenèse des Technosols 17
I.1. Notion de pédogenèse 17
I.2. Notion de Technosols 17
I.3. Quels processus pédogénétiques pour les Technosols ? 18
I.4. Quelles méthodes pour l'étude de la pédogenèse des Technosols ? 19
II. Les bassins à boues sidérurgiques 23
II.1. Bassins à boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux 23
II.2. Caractéristiques des boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux 26
II.3. Gestion des anciens bassins à boues 28
III. Dynamique des métaux dans les sols 29
III.1. Etats des éléments métalliques dans le sol 29
III.2. Phénomènes de transport 30
III.3. Influence des facteurs climatiques et biologiques 30
IV. Objectifs de la thèse 32

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Démarche et cadre d'étude 35
I.1. Présentation du site d'étude : le bassin de décantation du Ban-la-Dame 35
I.2. Historique du site 36
I.3. Echelles et dispositifs d'étude 39
II. Caractérisation de l'état actuel du Technosol 42
II.1. Prélèvements 42
II.2. Caractérisations des constituants 44
II.3. Mesures de propriétés physiques et hydriques 49
II.4. Mesures des paramètres agronomiques et extractions des métaux 59
III. Fonctionnement du Technosol à l'échelle du lysimètre 61
III.1. Description des colonnes lysimétriques 61
III.2. Prélèvements et analyses des solutions 62
IV. Influence de la végétation et des racines sur l'évolution des matériaux et la mobilisation des éléments 65
IV.1. Distribution et développement des racines 65
IV.2. Caractérisation du sol rhizosphérique 66
IV.3. Simulation de l'exsudation racinaire d'acides organiques (expériences en batch et en colonne) 71

Partie 1 : le profil comme traceur de la formation du Technosol (structure et constituants)

Chapitre 1-1 : Structure

I. Introduction 79
II. Structure des matériaux de l'échelle du profil à la microstructure 79
II.1. Structuration du profil 79
II.2. Traits structuraux se surimposant à la structure laminaire 80
III. Discussion : la structure, comme traceur de pédogenèse du Technosol 92
IV. Conclusion. 92

Chapitre 1-2 : Composition élémentaire

I. Introduction 93
II. Composition élémentaire du Technosol 93
III. Distribution des éléments le long du profil 95
III.1. Une forte variabilité verticale (variabilité entre couches) 95
III.2. Variabilité latérale (variabilité à l'intérieur des couches) 95
III.3. Distribution des éléments le long du profil du Technosol 96
IV. Discussion : une géochimie particulière issue des procédés sidérurgiques et de l'évolution pédogénétique 100
IV.1. Une géochimie particulière 100
IV.2. Origine des éléments et procédés sidérurgiques 101
IV.3. Signes d'évolution sous l'influence des facteurs environnementaux 104
V. Conclusion 105

Chapitre 1-3 : Constituants minéraux

I. Introduction 107
II. Nature des constituants minéraux du Technosol 107
II.1. Aluminosilicates 107
II.2. Oxy(hydr)oxydes 111
II.3. Carbonates 114
II.4. Sulfates 116
II.5. Autres composés métalliques 117
III. Distribution des phases minérales le long du profil du Technosol et localisation des métaux 118
III.1. Distribution des phases minérales le long du profil 118
III.2. Phases porteuses et localisation des métaux lourds 121
IV. Discussion : les minéraux, comme traceurs de la formation du Technosol 124
IV.1. Formation des poussières dans le haut fourneau 124
IV.2. (Trans)formations lors de l'épuration par voie humide 126
IV.3. (Trans)formations dans le bassin 126
IV.4. Localisation des métaux 127
V. Conclusion 127

Chapitre 1-4 : Matières organiques

I. Introduction 129
II. Composition des matières organiques dans le Technosol 129
II.1. Caractéristiques de la matière organique dans le Technosol 129
II.2. Composition de la matière organique extractible (MOE) 130
III. Discussion : traçage des sources de matière organique (industrielles et pédogénétiques) 141
III.1. Traçage des matières organiques d'origine naturelle 141
III.2. Traçage des matières organiques d'origine anthropique 141
IV. Conclusion 143

Partie 2 : Propriétés chimiques et physiques du Technosol (hypothèses de fonctionnement)

Chapitre 2-1 : Propriétés chimiques et extractilibilité des métaux

I. Introduction 147
II. Paramètres agronomiques 147
III. Extractibilité des métaux 148
III.1. Extractibilité des métaux selon la nature de l'extractant 148

III.2. Extractibilité selon les éléments 149
III.3. Extractibilité selon la nature des matériaux le long du profil 151
IV. Discussion 152
IV.1. Disponibilité des métaux 152
IV.2. Fertilité chimique 153
IV.3. Pédogenèse 154
V. Conclusion 155

Chapitre 2-2 : Propriétés physiques et hydriques

I. Introduction 157
II. Propriétés physiques (taille et associations des particules) 157
II.1. Taille et associations des particules 157
II.2. Porosités et surface spécifique 162
III. Propriétés hydriques 165
III.1. Etats de l'eau dans le sol 165
III.2. Mouvements de l'eau dans le sol 166
IV. Discussion 169
IV.1. Distribution des propriétés physiques et hydriques le long du profil en lien avec la structure et les constituants 169
IV.2. Fertilité et transfert des métaux 170
IV.3. Pédogenèse 170

Partie 3 : Evolution des matériaux sous l'influence du climat et de la végétation

Chapitre 3-1 : Evolution des matériaux sous l'influence des facteurs environnementaux (dynamique des flux)

I. Introduction 175
II. Fonctionnement hydrodynamique 175
II.1. Bilan hydrique à l'échelle du lysimètre 175
II.2. Evolution des paramètres physiques et hydriques à différentes profondeurs 180
III. Flux de composés 183
III.1. Composition de la solution du sol et des percolats 183
III.2. Flux de composés lixiviés 185
IV. Discussion 187
IV.1. Dynamique des flux sous l'influence des facteurs climatiques et biologiques 187
IV.2. Conséquences sur la pédogenèse 187
IV.3. Evaluation des risques et de gestion de site 188
V. Conclusion 188

Chapitre 3-2 : Influence des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux du Technosol

I. Introduction 189
II. Distribution des racines 189
II.1. Répartition à l'échelle du profil 189
II.2. Distribution au sein des couches et des horizons 193
III. Influence des racines sur la nature des matériaux et la mobilisation des métaux - caractéristiques du sol rhizosphérique 195
III.1. Composition élémentaire et carbone organique 195
III.2. Extractibilité des éléments majeurs et des métaux 197
III.3. Minéralogie et matière organique 202

IV.Discussion : effets potentiels des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux.....204
IV.1. Distribution des racines le long du profil et effets sur les propriétés physiques et hydriques.....204
IV.2. Effets sur la nature des matériaux (phases minérales et organiques) et sur la disponibilité et la mobilité des métaux.....204
IV.3. Conséquences sur la gestion de sites 205
IV.4. Conséquences sur la pédogenèse 205
V. Conclusion 205

Chapitre 3-3 : Simulation de l'exsudation racinaire d'acides organiques – expériences en batch et en colonne de laboratoire

I. Introduction.....207
II. Extractibilité des métaux sous l'effet des ligands organiques et du pH (expériences en batch).....207
III.Dynamique de la mobilisation des éléments par un complexant fort, l'EDTA.....212
III.1. Détermination des paramètres hydrodynamiques 212
III.2. Courbes de percée.....213
III.3. Bilans de matière 222
IV.Discussion : simulation de l'exsudation racinaire d'acides complexants organiques sur la mobilisation des éléments et l'altération des matériaux.....224
IV.1. Mobilisation des éléments et altération des matériaux en présence d'acides complexants organiques (expériences en batch et en colonne).....224
IV.2. Discussion par rapport à la simulation des processus rhizosphériques 225
V. Conclusion 226

Discussion générale

I. Introduction.....227
II. Formation du Technosol à partir de matériaux parents issus de procédés sidérurgiques 227
II.1. Quelles sont les phases de formation du Technosol sur des matériaux sidérurgiques ? 227
II.2. Quelle pédogenèse à partir de matériaux parents sidérurgiques ?.....228
II.3. Quels sont les processus à l'œuvre dans le Technosol ? 230
II.4. Les processus sont-ils concomitants ou simplement juxtaposés ?.....230
III.Fonctionnement du Technosol 232
IV. Evolution pédogénétique possible du Technsol et conséquences environnementales.....233
IV.1. Quelle sera l'évolution du Technosol ?.....233
IV.2. Conséquences théoriques en termes d'étude des Technosols.....235
IV.3. Conséquences appliquées en termes de gestion et de valorisation 237
V. Conclusion 238

Références bibliographiques.....239

Annexes.....251

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1 : Représentation schématique de l'influence de l'Homme sur la pédogenèse à travers la production de matériaux parents technogéniques et la modification des facteurs pédogénétiques, conduisant à la formation d'un Technosol……..18
Figure 2 : Schémas de fonctionnement d'un haut-fourneau pour la production de fonte et de ferromanganèse présentant les aspects thermiques et chimiques…….…..24
Figure 3 : Génération des poussières et des boues d'épuration des gaz de hauts-fourneaux et voies de gestion de ces sous-produits……...25
Figure 4 : Exemples de bassins à boues lorrains et de leur couvert végétal……...28
Figure 5 : Schéma des principaux processus et facteurs gouvernant la dynamique des éléments métalliques dans le sol……29
Figure 6 : Schéma théorique de la pédogenèse d'un Technosol se développant sur un dépôt de boues sidérurgiques……..….32
Figure 7 : Démarche générale d'étude du Technosol en deux phases : i) caractérisation de l'état du Technosol et ii) suivi de son évolution sous l'influence du climat et de la végétation dans le but de comprendre sa formation et son fonctionnement et de formuler des hypothèses d'évolution……...33

Chapitre 2

Figure 1 : Localisation et vues aériennes de l'ancien bassin à boues du complexe sidérurgique de Pompey-Frouard-Custines situé sur l'île du Ban-la-Dame à la confluence de la Moselle et de la Meurthe aujourd'hui occupée par le parc d'activités Eiffel Energie 35
Figure 2 : Vues aériennes de l'usine sidérurgique en 1963 et des hauts fourneaux dans les années 50 37
Figure 3 : Plan du site de Ban-la-Dame de 1943 montrant les bassins de décantation et la conduite d'amenée aux bassins traversant la Moselle 38
Figure 4 : Prélèvement des monolithes de sol dans le bassin de décantation et installation à la station expérimentale du GISFI en juin 2009 39
Figure 5 : Profils laissés par le prélèvement des deux colonnes lysimétriques en juin 2009 dans la partie Nord-Est du bassin de décantation du Ban-la-Dame à Frouard 39
Figure 6 : Profil B de type A/C avec la délimitation de l'horizon A1 et des différentes couches de l'horizon C et leur numérotation 40
Figure 7 : Localisation des prélèvements dans la fosse B. Les différents niveaux ont été prélevés sur les côtés de la fosse en descendant le long du profil laissant ainsi deux encoches.....41
Figure 8 : Profil de distribution de la teneur en eau massique (% de la masse sèche) (mai 2010) 42
Figure 9 : Démarche de caractérisation des constituants organiques du Technosol et de leur origine ..47
Figure 10 : Protocole du fractionnement granulodensimétrique à l'eau sans traitement préalable pour déterminer la distribution pondérale et de la récupération de cinq fractions : argiles (0-2 µm), limons fins (2-20 µm), limons grossiers (20-50 µm), sables fins (50-200 µm) et sables grossiers (200-2000 µm).....52
Figure 11 : Schéma du dispositif de mesure de la conductivité hydraulique à saturation K_s 56
Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un infiltromètre à disques.....57
Figure 13 : Localisation des essais d'infiltrométrie et des prélèvements de cylindres pour la détermination de la teneur en eau sur le bassin de décantation en octobre 2010.....59
Figure 14 : Localisation des essais d'infiltrométrie et des prélèvements de cylindres pour la détermination de la teneur en eau sur le bassin de décantation en mai 2011 59
Figure 15 : Coupe d'une colonne lysimétrique (2 m de hauteur et 1 m² de surface) équipée de sondes et de bougies poreuses à différentes profondeurs (50, 100 et 150 cm) permettant le suivi de paramètres physiques et hydriques du sol (humidité, tension et température) et le prélèvement de la solution du sol 61

Figure 16 : Evolution du couvert végétal sur les lysimètres selon trois modalités successives : développement de la végétation spontanée (VS), absence de couvert végétal (TN) et plantation de luzerne (MF) 62
Figure 17 : Termes principaux du bilan hydrique pris en compte à l'échelle du lysimètre 64
Figure 18 : Localisation des sept profils racinaires réalisés dans la fosse B sur 120 à 160 cm de profondeur et photographie de la fosse B avec les trois encoches 65
Figure 19 : Localisation des prélèvements de sols rhizosphériques et non rhizosphériques dans quatre zone de la fosse B (P1, P2, P3 et P4) et sur trois couches : horizon 1 (0-18 cm), couche 12 (68-82 cm) et couches 16-16' (93-105 cm) et photographie des prélèvements P2 et P3 67
Figure 20 : Schéma global de la préparation des échantillons et des analyses en vue de la caractérisation du sol rhizosphérique (sol adhérant) en comparaison au sol non rhizosphérique (sol distant) et des racines pour les couches 1, 12 et 16.....68
Figure 21 : Schéma du dispositif des expériences en colonne 73
Figure 22 : Détermination des paramètres hydrodynamiques par la méthode graphique 76

Partie 1

Figure 1 : Profil structural présentant les principaux types de structures observés le long du profil du Technosol.....80
Figure 2 : Structure à différentes échelles des couches de sub-surface (couches 3 à 7) 81
Figure 3 : Structure à différentes échelles des couches 10 à 12 (60-75 cm).....82
Figure 4 : Structure à différentes échelles des couches 12 à 14 (68-85cm) 83
Figure 5 : Structure à différentes échelles de la couche 16, caractérisée par des fissures avec des revêtements noirs et de la couche 16' (93-112 cm) 84
Figure 6 : Observations et cartographie élémentaire d'un revêtement noir dans une fissure et les précipités autour dans la couche 16 85
Figure 7 : Observations et cartographie élémentaire d'un revêtement noir dans une fissure dans la couche 16. 86
Figure 8 : Observations et cartographie élémentaire du dessin concentrique formé par des précipités noirs dans la matrice ocre dans la couche 16'.....87
Figure 9 : Structure à différentes échelles de la couche 18 (112-134 cm) caractérisé par des fissures avec des revêtements de calcite 88
Figure 10 : Structure à différentes échelles des couches claires à structure laminaire 19 à 21 (135-150 cm) 89
Figure 11 : Observations à différentes échelles et analyses de nodules noirs dans les couches 16 (93-100 cm) et 19 (135-140 cm) 90
Figure 12 : Structure à différentes échelles de la couche 22 (150-165 cm) 91
Figure 13 : Distribution des teneurs totales en éléments majeurs (éléments dont la teneur moyenne est supérieure à 1 $g.kg^{-1}$ de sol sec) le long du profil pour 12 couches du Technosol 97
Figure 14 : Distribution des teneurs totales des principaux éléments traces (éléments dont la teneur moyenne est inférieure à 1 $g.kg^{-1}$ de sol sec) le long du profil pour 12 couches du Technosol.....98
Figure 15 : Discrimination des couches du Technosol selon leur composition élémentaire 99
Figure 16 : Comparaison de la répartition des éléments majeurs (teneurs supérieures à 0,1 %) autres que O, C et N dans les horizons de surface du Technosol (0-18 cm) et de sols en moyenne (0-20 cm) 100
Figure 17 : Diagramme enrichissement-appauvrissement des teneurs élémentaires dans le Technosol par rapport aux teneurs moyennes dans la croûte continentale terrestre supérieure par ordre de volatilité des éléments 102
Figure 18 : Comparaison de l'enrichissement-appauvrissement des teneurs élémentaires dans le Technosol et dans le minerai de fer lorrain par rapport aux teneurs moyennes dans la croûte continentale terrestre supérieure par ordre de volatilité des éléments. 103
Figure 19 : Exemples de phases aluminosilicatées non ou peu cristallisées observées dans les couches 1 et 2 et composition élémentaire moyenne de ces phases par MEB-EDXS et MET-EDXS 108
Figure 20 : Associations des phases aluminosilicatées observées dans les couches 1 et 2 et composition élémentaire moyenne de ces phases par MET-EDXS.....109

Figure 21 : Exemples de phases argileuses observées dans les couches 1 et 2 et composition élémentaire moyenne des phases par MET-EDXS 110
Figure 22 : Exemples d'oxydes de Mn observés dans les couches 12, 14 et 16 et composition élémentaire moyenne de ces phases analysée par MEB-EDXS 111
Figure 23 : Exemples d'oxydes de Mn de différentes morphologies et différents degrés de cristallinité appréciés par diffraction électronique et composition élémentaire moyenne de ces phases analysées par MET-EDXS 112
Figure 24 : Exemples d'oxydes et d'hydroxydes de Fe observés dans les couches 1 et 23 et composition élémentaire moyenne de ces phases analysée par MEB-EDXS 114
Figure 25 : Cristaux de calcite (couche 16), cristaux précipités autour d'une autre phase (couche 12) et MEB-EDXS et composition élémentaire moyenne de calcite analysés par MET-EDXS 115
Figure 26 : Exemples de minéraux de carbonates ou d'hydroxydes de Pb observés dans la couche 2 et dans l'horizon 1 et composition élémentaire moyenne de ces phases analysée par MEB-EDXS 115
Figure 27 : Exemple de minéral de gypse ($CaSO_4.2H_2O$) observé dans la couche 23 et sa composition élémentaire analysée par MET-EDXS 116
Figure 28 : Exemples de minéraux de barytine ($BaSO_4$) entourés de grandes plages de sulfates de Ca et de carbonate de Ca observés dans a couche 23 et composition élémentaire moyenne de ces phases analysées par MEB-EDXS 117
Figure 29 : Exemples de minéraux de barytine ($BaSO_4$) observés dans la couche 16 et composition élémentaire moyenne de ces phases analysées par MET-EDXS 117
Figure 30 : Distribution des teneurs en carbonates, en allophanes, en ferrihydrite et en Mn extrait au CBD (Mn_d) selon la méthode de Mehra-Jackson le long du profil du Technosol 120
Figure 31 : Exemples de phases aluminosilicatées porteuses de Zn et de Pb. 121
Figure 32 : Exemples d'oxydes de Mn et de phases aluminosilicatées porteuses de Zn et de Pb 122
Figure 33 : Exemples de phases composites constituées d'une phase ferrifère au centre et d'une phase manganifère en périphérie enrichie en Pb 124
Figure 34 : Distribution des masses moléculaires des extraits organiques des 12 couches, obtenue par chromatographie à perméation de gel avec un détecteur UV à barrettes de diode (DAD) à 254 nm. . 131
Figure 35 : Spectres IR réalisés sur les extraits secs de la matière organique pour les 12 couches 132
Figure 36 : Chromatogrammes (TIC) obtenus par CPG-SM sur les extraits organiques après silylation pour les 12 couches du Technosol et distribution des *n*-alcanes (m/z 57 - SIM) 134
Figure 37 : Distribution des terpanes tri-, tétra- et pentacycliques (hopanes) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol (m/z 191 - SIM) en comparaison avec celle d'une huile de vidange 135
Figure 38 : Distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans 12 couches du Technosol selon leur masse moléculaire et leur nombre de cycles en 3 catégories 136
Figure 39 : Distribution des n-alcanols (m/z 75 - SIM), des acides n-alcanoïques (m/z 117 - SIM) et stérols (m/z 129 - SIM) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol 138
Figure 40 : Distribution des décanamides (m/z 59 - SIM) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol, chromatogramme montrant la distribution de la famille des décanamides et comparaison du spectre IR des octadécanamides (stéaramide) avec les spectres des extraits secs de la matière organique des couches 16, 18 et 22 139

Partie 2

Figure 1 : Proportions extractibles du Mn, du Pb et du Zn en fonction des extractants pour 12 couches du Technosol 149
Figure 2 : Proportions extractibles du Cu, du Cd et du Ni en fonction des extractants pour 12 couches du Technosol 150
Figure 3 : Analyse en composantes principales sur les données d'extractibilité des métaux déterminées sur 12 couches du Technosol 151
Figure 4 : Influence de l'ultrasonication sur la distribution volumique des tailles des particules et associations de particules pour 12 couches du Technosol 159
Figure 5 : Comparaison de la distribution des cinq fractions granulométriques (0-2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) obtenue par granulométrie sans décarbonatation et avec

destruction de la matière organique selon la norme NF X 31-107 et par fractionnement granulodensimétrique à l'eau 161
Figure 6 : Exemple d'évolution de la surface supérieure d'un cylindre de 250 cm^3 prélevé dans la couche 16' (100-105 cm) sensible au retrait sous l'action du séchage 164
Figure 7 : Surface spécifique mesurée par adsorption de gaz dans 12 couches le long du profil du Technosol.....164
Figure 8 : Courbes de rétention en eau et paramètres de modélisation réalisée à partir des mesures par la méthode d'évaporation (ku-pF) à 50, 100 et 150 cm de profondeur et comparaison avec des sols naturels de différentes textures et des sols tourbeux et volcaniques 165
Figure 9 : Distribution de taille de pores estimée à partir des courbes de rétention en eau modélisées pour les trois couches situées à 50, 100 et 150 cm 166
Figure 10 : Courbe de conductivité hydraulique K(h) et paramètres de modélisation à partir des mesures par la méthode par évaporation (ku-pF) à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) le long du profil du Technosol 168
Figure 11 : Courbes de conductivité hydraulique moyenne au voisinage de la saturation déterminées à partir des essais d'infiltrométrie *in situ* sur le bassin de décantation en octobre 2010 et en mai 2011 168

Partie 3

Figure 1 : Bilan hydrique pour les lysimètres A et B sur les trois années de suivi.....176
Figure 2 : Pluviométrie et température au cours des 3 années 177
Figure 3 : Evapotranspiration réelle (ETR) mensuelle au cours des trois années de suivi (2009-2012) en fonction du couvert végétal pour les lysimètres A et B.....177
Figure 4 : Evolution de la teneur en eau volumique à 50, 100 et 150 cm en fonction de la pluviométrie et du drainage et critères de drainage pour les lysimètres A et B.....179
Figure 5 : Evolution de la température à la surface du sol (à la station météorologique) et aux trois profondeurs (50, 100 et 510 cm) dans le lysimètre B 180
Figure 6 : Exemples de l'évolution de la teneur en eau volumique aux trois profondeurs en réponse à des événements pluvieux intenses au début de la période de recharge à la fin de l'été 2011 (P7) et à la fin de la période de recharge (P7) et au début de la période de drainage (P8) dans le lysimètre B. 181
Figure 7 : Evolution de la tension du sol à 50, 100 et 150 cm pour les lysimètres A et B 182
Figure 8 : Courbes de rétention en eau (h(θ)) à 50 cm.....183
Figure 9 : Fréquence de contacts racinaires du profil 4 (encoche centrale) pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur en regard du profil structural 190
Figure 10 : Fréquence de contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur en prenant en compte l'ensemble des racines et seulement les racines de diamètre supérieur à 1 mm et pour chaque niveau en prenant en compte l'ensemble des racines en regard du profil structural 191
Figure 11 : Distribution des racines le long du profil dans l'horizon de surface et les couches inférieures 192
Figure 12 : Observations des racines au sein des couches 11, 15 et 16.....193
Figure 13 : Observations des racines sur la lame mince des couches 3 à 7 (26-35 cm) 194
Figure 14 : Observations des racines sur la lame mince des couches 12 à 14 (70-90 cm) 195
Figure 15 : Diagramme d'enrichissement-appauvrissement du sol rhizosphérique en les éléments majeurs du sol (teneurs supérieures à 0,1 %), les principaux éléments en traces du sol (teneurs entre 10 et 1000 $mg.kg^{-1}$) et les éléments en traces du sol dont les teneurs dans le sol sont inférieures à 10 $mg.kg^{-1}$dans l'horizon de surface (0-18 cm).....196
Figure 16 : Comparaison des teneurs totales en C, N, S, en C organique et inorganique et du rapport C/N dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface....197
Figure 17 : Comparaison des proportions de Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraits à l'oxalate (o) (méthode de Tamm) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm) 198
Figure 18 : Comparaison des proportions de Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn au CBD (d) selon la méthode deMehra-Jackson par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm) 200

Figure 19 : Comparaison des proportions de Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni extraits au $CaCl_2$ (0,01 mol.L^{-1}) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm) 201
Figure 20 : Comparaison de la minéralogie du sol rhizosphérique (sol adhérant) et non rhizosphérique (sol distant) à partir des analyses en DRX et en spectroscopie IR pour les couches 1, 12 et 16 203
Figure 21 : Comparaison des teneurs en métaux et en Si extraites par l'EDTA et le citrate en réacteur fermé en fonction de la concentration en ligand dans la solution d'extraction 210
Figure 22 : Comparaison des teneurs en métaux et en Si extraites à l'EDTA à 1 et 5 mM au pH naturel de la solution d'extraction (pH 3,7) et à un pH ajusté à 7 211
Figure 23 : Evolution du pH, de la conductivité électrique et de l'absorbance à 254 nm dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 et 2 213
Figure 24 : Evolution des teneurs en C total (TC), organique (TOC) et inorganique (IC) en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 et 2 214
Figure 25 : Evolution des teneurs en cations (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} et Na^+) (a et b) et en anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-} et NO_3^-) en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 et 2 214
Figure 26 : Evolution des teneurs en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et du Si en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 et 2 215
Figure 27 : Evolution des teneurs en carbone total (TC), organique (TOC) et inorganique (IC) en solution ainsi que du pH de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 et à pH 7 pour l'expérience 2 216
Figure 28 : Evolution des teneurs en cations (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} et Na^+) en solution ainsi que du pH et de la conductivité électrique au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 et à pH 7 pour l'expérience 2 218
Figure 29 : Evolution des teneurs en anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-} et NO_3^-) et en EDTA en solution ainsi que du pH et de la conductivité électrique au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 et à pH 7 pour l'expérience 2 218
Figure 30 : Evolution des teneurs en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et du Si en solution ainsi que du pH et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 pour l'expérience 1 et à pH 7 pour l'expérience 2 219
Figure 31 : Evolution des teneurs normalisées en C inorganique, cations majeurs, métaux (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et en Si au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 et à pH 7 pour l'expérience 2 221

Discussion générale

Figure 1 : Proposition de reconstitution de la formation du Technosol en plusieurs phases sous l'action de différents moteurs 229
Figure 2 : Fonctionnement du Technosol – phénomènes à l'échelle du pédon et de l'interface sol/racine 232

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1 : Rapports de teneurs en hydrocarbures aromatiques polycyliques (HAP) utilisés pour différencier les origines pétrogénétique et pyrogénétique des HAP 22
Tableau 2 : Composition élémentaire de boues de hauts fourneaux et des matériaux d'anciens bassins à boues 27
Tableau 3 : Paramètres chimiques et physiques des boues de hauts fourneaux et des matériaux d'anciens bassins à boues 27

Chapitre 2

Tableau 1 : Localisation des prélèvements des cylindres de sol non perturbé de 251 cm^3 le long du profil.....43
Tableau 2 : Description des prélèvements de blocs de sol non perturbé pour la confection de lames minces 44
Tableau 3 : Récapitulatif des techniques analytiques utilisées pour étudier la minéralogie des différentes couches du Technosol.....45
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des paramètres physiques et hydriques mesurés.....49
Tableau 5 : Récapitulatif chronologique des paramètres physiques mesurés sur les cylindres de sol non perturbé de 251 cm^3.....50
Tableau 6 : Relation entre le potentiel de pression matriciel (h), la distribution de la taille des pores et les formes d'eau (d'après Duchaufour, 1995).....56
Tableau 7 : Conditions météorologiques lors des tests d'infiltrométrie 59
Tableau 8 : Biomasse et hauteur de la luzerne sur les deux lysimètres en octobre 2012 lors de la coupe 62
Tableau 9 : Récapitulatif des prélèvements de la solution du sol aux trois profondeurs 50, 100 et 150 cm dans les bougies poreuses (BP) et des percolats dans les deux lysimètres (A et B) en fonction des modalités de couvert végétal 63
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les différents échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.....69
Tableau 11 : Paramètres d'intégration des diffractogrammes pour comparer les aires des pics de certaines phases minérales entre les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques 70
Tableau 12 : Valeurs de pH des solutions d'extraction utilisées pour les expériences en batch.....72
Tableau 13 : Récapitulatif des différentes phases des expériences en colonne 1 (a) et 2 (b) 73
Tableau 14 : Paramètre de remplissage de la colonne et évolution au cours de l'expérience pour les expériences 1 et 2 74

Partie 1

Tableau 1 : Distribution des éléments majeurs (teneur moyenne supérieure à 1 $g.kg^{-1}$) dans le Technosol.....93
Tableau 2 : Distribution des éléments traces (teneur moyenne inférieure à 1000 $mg.kg^{-1}$).....94
Tableau 3 : Variabilité latérale de la composition élémentaire pour l'horizon de surface et la couche 16 96
Tableau 4 : Enrichissement et appauvrissement de l'horizon de surface par rapport aux couches sous-jacentes.....96
Tableau 5 : Comparaison de la composition typique des boues de hauts-fourneaux et de la composition élémentaire des matériaux étudiés du bassin à boues du Ban-la-Dame pour les éléments majeurs.. ..101
Tableau 6 : Composition moyenne des silicates de Mn observés en MEB-EDXS 110
Tableau 7 : Estimation des teneurs des différentes phases minérales ferrifères identifiées par spectrométrie Mössbauer pour les couches ferrifères 1, 2 et 23.....112
Tableau 8 : Composition élémentaire de composés du Sn observées dans les couches 11, 16 et 23 et analysés par MET- EDXS 118

Tableau 9 : Récapitulatif des phases minéralogiques détectées par la combinaison de différentes techniques d'observation et d'analyses (DRX, spectroscopies IR et Mössbauer, MEB-EDXS et MET-EDXS et extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson).....119
Tableau 10 : Teneurs en métaux et métalloïdes des principales phases minérales déterminées en microscopie électronique couplée à des analyses élémentaires (MEB-EDXS et MET-EDXS).....123
Tableau 11 : Teneurs en C et N totaux, C organique, rapport C/N et taux de matière organique extraite (MOE) pour 12 couches du Technosol.....130
Tableau 12 : Teneurs en *n*-alcanes dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant la distribution des *n*-alcanes dans 12 couches du Technosol.....133
Tableau 13 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant leur distribution dans 12 couches du Technosol.....136
Tableau 14 : Teneurs en composés aromatiques polycycliques (CAP) dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant leur distribution dans 12 couches du Technosol.....137
Tableau 15 : Caractéristiques de la matière organique analysée par la combinaison de différentes techniques de manière qualitative et quantitative (C organique, extractibilité au dichlorométhane, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) sur matière organique extractible (MOE)).....140
Tableau 16 : Valeurs des rapports de teneurs en hydrocarbures aromatiques polycyliques (HAP) utilisés pour différencier les origines pétrogénétique et pyrogénétique des HAP pour les 12 couches étudiés le long du profil du Technosol.....142
Tableau 17 : Comparaison des teneurs en six hydrocarbures aromatiques polycycliques mesurées dans le bassin de décantation du Ban-la-Dame sur les 12 couches étudiées avec les teneurs moyennes et maximales déterminées dans des sols prélevés autour de sites sidérurgiques dans le cadre de l'établissement d'un référentiel géochimique autour de friches industrielles pour la plaine alluviale de la Moselle.....143

Partie 2

Tableau 1 : Paramètres agronomiques dans 12 couches du Technosol.....147
Tableau 2 : Formes de l'Al, du Si, du Fe et du Mn extraits par les méthodes de Tamm (oxalate (o)) et de Mehra-Jackson (CBD (d)) pour 12 couches du Technosol.....149
Tableau 3 : Corrélation entre les fractions des métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) extractibles au $CaCl_2$ et au DTPA et les teneurs en Si, Mn et Fe extraites à l'oxalate et au CBD et en C organique.....153
Tableau 4 : Distribution pondérale des tailles de particules selon cinq fractions (<2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) après destruction de la matière organique et sans décarbonatation selon norme NF X 31-107 pour 12 couches du Technosol.....158
Tableau 5 : Distribution pondérale des tailles de particules selon cinq fractions (<2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) après destruction de la matière organique et décarbonatation selon norme NF X 31-107 pour 12 couches du Technosol.....159
Tableau 6 : Proportion volumique des associations de particules désagrégées sous l'action des ultrasons.....160
Tableau 7 : Distribution pondérale des tailles des associations organo-minérales stables à l'eau selon cinq fractions (< 2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) pour 12 couches du Technosol.....161
Tableau 8 : Masse volumique apparente sèche (ρ_{as}), masse volumique réelle (ρ_d) et porosité totale (ε) pour 11 couches du Technosol.....162
Tableau 9 : Porosité capillaire pour 11 couches du Technosol.....163
Tableau 10 : Influence du séchage sur le volume et la porosité capillaire.....163
Tableau 11 : Teneurs en eau utile estimées à partir des courbes de rétention en eau modélisées.....166
Tableau 12 : Conductivité hydraulique à saturation (K_s) pour 11 couches du Technosol.....167
Tableau 13 : Corrélation entre les propriétés physiques et les constituants.....170

Partie 3

Tableau 1 : Bilans hydriques annuels pour les lysimètres A et B en fonction du couvert végétal : végétation spontanée (VS), terre nue (TN) et luzerne (MF). 175
Tableau 2 : Caractéristiques des périodes de drainage (d1, d2, et d 3) dans les lysimètres A et B au cours des trois années de suivi (2009-2012).....178
Tableau 3 : Variation de la masse des lysimètres A et B (variation du stock d'eau) en fonction du temps.....179
Tableau 4 : Composition et paramètres physico-chimiques des solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm par des bougies poreuses et dans les percolats dans les lysimètres A et B 184
Tableau 5 : Quantités lixiviées au cours des 3 ans (2009-2012) pour les lysimètres A et B, estimation du stock total de composés dans le lysimètre B et de la fraction lixiviée pendant les 3 ans.....185
Tableau 6 : Flux lixiviés globaux sur les périodes de drainage pour les lysimètres A et B.....186
Tableau 7 : Comparaison des teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraites à l'oxalate (o) selon la méthode de Tamm et des rapports caractéristiques dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) de l'horizon de surface (0-18 cm).....198
Tableau 8 : Comparaison des teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraits au CBD (d) selon la méthode de Mehra-Jackson dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm).....199
Tableau 9 : Comparaison des teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface.....201
Tableau 10 : Proportion extractible par rapport aux teneurs totales dans le sol (en %) pour les différentes solutions d'extraction en présence de $CaCl_2$ 1 mM 209
Tableau 11 : Détermination des paramètres hydrodynamiques à partir des distributions de temps de séjour (DTS) par la méthode graphique.....212
Tableau 12 : Détermination du volume poreux (V_p) et de la porosité (ε) de la colonne de sol 212
Tableau 13 : Concentrations maximales en C_{inorg}, cations majeurs, métaux et Si dans les lixiviats au cours du traitement avec la solution d'EDTA à 5 mM et de CaCl2 à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7 (expérience 2) et temps d'atteinte de ces concentrations maximales par rapport au début de l'injection d'EDTA 219
Tableau 14 : Quantité de métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et de K, Mg et Si lixiviés pendant les 70 premiers V_p du traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7,0 (expérience 2) 222
Tableau 15 : Bilans de matière (quantité d'éléments lixiviée) en fonction des différentes phases de traitement pour l'expérience 1 et l'expérience 2.....223

Introduction

A l'ère de l'Anthropocène, l'action de l'Homme sur les sols est devenue prédominante. Les activités humaines affectent la formation des sols en modifiant drastiquement les conditions de pédogenèse et en générant des matériaux technogéniques[1] qui, soumis aux facteurs environnementaux (climat, végétation), donnent naissance à un groupe de sols, les Technosols, tel que défini par la WRB[2]. Les processus qui régissent la pédogenèse de ces jeunes sols restent cependant peu connus et peu étudiés jusqu'à présent, notamment en raison des hésitations quant à la reconnaissance de ces milieux en tant que sols, au même titre que les sols naturels.

La nature technogénique des matériaux parents des Technosols crée des conditions spécifiques pour leur formation et évolution, susceptibles d'engendrer des processus particuliers par rapport à ceux présidant à l'évolution des sols naturels. Cependant, malgré les récents efforts de recherche dans cette optique, il n'a pas encore été démontré que la pédogenèse des Technosols échappe aux processus déjà identifiés pour les sols naturels. De plus, ces sols, qui sont en constante augmentation et peuvent contenir des composés potentiellement toxiques, soulèvent des enjeux quant à leurs impacts sur l'environnement et la santé humaine.

Malgré ces particularités, les Technosols peuvent se révéler être le support de nouveaux écosystèmes dont le fonctionnement et la pérennité vont dépendre de leur évolution. Dans un contexte de changements globaux (climat, biodiversité, raréfaction des ressources), un des défis de la pédologie moderne est de prédire l'évolution de ces sols à une échelle de temps adaptée pour appréhender les conséquences environnementales de leur évolution et ainsi mieux les gérer. Ainsi, les besoins de connaissances sur les processus d'évolution des Technosols sont très importants tant au plan fondamental qu'au plan appliqué de leur gestion durable.

Les friches industrielles sont souvent le lieu où des matériaux technogéniques, issus des activités industrielles, sont présents en forte proportion. D'ailleurs, dans ces zones, il est rare que les sols d'origine soient encore présents et le plus souvent ils subsistent soit à l'état de rares reliques soit en mélange avec les matériaux technogéniques. Déposés en surface, les matériaux composites des friches industrielles sont soumis aux facteurs environnementaux où le climat et la végétation, si les conditions sont favorables à son installation, peuvent jouer un rôle primordial dans leur évolution. Les friches industrielles et, d'une façon générale, les sites fortement marqués par l'activité humaine, constituent ainsi des terrains privilégiés pour la compréhension de la pédogenèse des Technosols. Cette connaissance des processus d'altération des matériaux technogéniques s'avère alors primordiale dans une optique de gestion durable et de valorisation des sites.

Le déclin de la sidérurgie à la fin du siècle passé a engendré d'importantes surfaces de friches, qui affectent largement le territoire des régions à fort passé industriel, telles que le Nord Pas de Calais et la Lorraine pour la France (Basol[3], 2013). Si une grande partie de ces friches a pu être requalifiée pour accueillir de nouvelles activités industrielles et commerciales, une part non négligeable est restée sans changement depuis l'arrêt de l'activité, faute de nouvel usage depuis. Là, les matériaux ont été soumis à des processus d'évolution pédogénétique et des Technosols se sont formés.

---

[1] Les matériaux d'origine technogénique, c'est-à-dire issus des activités humaines, comprennent non seulement des matériaux manufacturés mais aussi de matériaux naturels excavés puis transportés hors de leur contexte de formation ou d'évolution. Dans cette thèse, les matériaux technologiques sont surtout issus de l'industrie sidérurgique.

[2] World Reference Base for Soil Resources, 2006

3 Base de données Basol sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif : http://basol.environnement.gouv.fr/

Les procédés sidérurgiques ont généré de nombreux co-produits, parmi lesquels, les boues d'épuration des fumées de hauts-fourneaux. Ces matériaux, fortement pourvus en métaux et en composés potentiellement polluants, ont souvent été stockés dans des bassins de décantation, toujours présents sur les friches liées à la fermeture des usines sidérurgiques. En région Lorraine, les anciens bassins à boues représentent 2 millions de tonnes de boues réparties sur 14 sites. Pour la plupart remplis durant la première partie du XXème siècle, ils ont été soumis aux conditions climatiques depuis l'arrêt de l'activité. La végétation s'est même installée sur certains bassins pouvant conduire à l'établissement de véritables écosystèmes forestiers.

Considérant que ces sites constituent des écosystèmes particuliers, dans lesquels les Technosols jouent un rôle central, leur fonctionnement et leur évolution soulèvent une série de questions fondamentales et appliquées :

- Quelle est la pédogenèse des Technosols se développant sur des matériaux sidérurgiques ?
- Quels sont les processus impliqués ?
- Sont-ils différents de ceux présents dans les sols naturels ?
- Comment expliquer le développement de la végétation sur des substrats riches en éléments potentiellement toxiques ?
- Comment les sols vont-ils évoluer ?
- Quels sont les risques liés à ces sites ? Est-ce que la végétalisation constitue une solution de gestion durable pour ces sites ?

Ainsi, cette thèse s'est attachée à :

i) comprendre la formation de Technosols sur des bassins à boues sidérurgiques et les processus impliqués ;

ii) expliquer le fonctionnement de ces sols développés sur un substrat riche en métaux et en composés potentiellement polluants, en relation avec la biosphère et l'hydrosphère ;

iii) formuler des hypothèses d'évolution pédogénétique et établir ses conséquences pour la gestion environnementale de ces sites.

La thèse s'est construite sur une démarche d'analyse approfondie du Technosol développé sur un bassin de décantation sur lequel une végétation forestière s'est installée depuis l'arrêt de l'activité industrielle.

Il s'agissait d'abord de montrer l'intérêt de considérer ces bassins à boues comme support d'étude de la pédogenèse des Technosols et d'identifier les enjeux liés à la gestion des bassins à boues sidérurgiques. C'est l'objet du **premier chapitre** qui présente une synthèse focalisée notamment sur les processus pédogénétiques susceptibles d'intervenir dans les Technosols.

Au plan expérimental, l'échelle d'étude privilégiée est celle du profil, depuis les analyses des matériaux présents jusqu'au suivi des flux à l'aide de dispositifs lysimétriques, en prenant en compte l'influence de la végétation. Le **second chapitre** présente le site choisi et les dispositifs d'étude ainsi que l'ensemble des techniques analytiques utilisées et des expériences réalisées.

Puis trois parties présentent les acquis en termes de formation, de fonctionnement et d'évolution du Technosol :

- Tout d'abord, l'étude du profil et l'analyse des constituants du Technosol ont été considérés en tant que traceurs de la formation du Technosol. C'est l'objet de la **partie 1** qui rassemble quatre chapitres consacrés à la structure, la composition élémentaire, les constituants minéraux et les matières organiques.
- Ensuite, à partir de la caractérisation des propriétés chimiques et physiques du Technosol, il a été possible d'établir le fonctionnement du Technosol, en relation avec le développement de la végétation, notamment en regard des fortes teneurs en métaux et selon une approche d'analogie

avec des sols naturels. La **partie 2** est organisée en deux chapitres, l'un dédié aux propriétés chimiques et à l'extractibilité des métaux et l'autre aux propriétés physiques et hydriques.

- Enfin, le travail a été consacré à l'étude de l'évolution du sol sous l'influence des facteurs climatiques et de la végétation et notamment au rôle des racines dans les changements physico-chimiques des matériaux et la mobilité des métaux. Cette **partie 3** comprend trois chapitres qui prennent en compte différentes échelles. Le premier est consacré à la dynamique des flux étudiée en lysimètres, le deuxième à l'influence des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux, en étudiant particulièrement la distribution des racines et la caractérisation du sol rhizosphérique et le troisième à la simulation des effets de l'exsudation racinaire d'acides organiques sur l'altération des matériaux étudiée en colonnes chromatographiques.

Dans la **discussion générale,** à partir de l'ensemble des résultats obtenus, sont proposés les modes de formation et de fonctionnement du Technosol et une démarche de pédologie prédictive est abordée afin de formuler des hypothèses quant à l'évolution pédogénétique future du Technosol. L'étude du profil a aussi permis de développer une démarche et de tirer des conséquences théoriques sur l'étude des Technosols et appliquées en termes de gestion de sites.

Au plan pratique, cette thèse a bénéficié du co-financement par la Région Lorraine et l'Institut Carnot Energie Environnement Lorraine ainsi que de la collaboration avec ArcelorMittal Real Estate France. Elle s'inscrit dans les travaux menés par le Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI) qui visent à comprendre le fonctionnement et l'évolution des sols des friches industrielles et à développer des solutions pour leur traitement et leur valorisation. La thèse a été réalisée, en co-direction, au Laboratoire Sols et Environnement et au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. Elle a bénéficié de la collaboration et des compétences analytiques du laboratoire GéoRessources, du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnementaux Continentaux et du Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement.

Chapitre 1 : Les bassins à boues sidérurgiques, objets privilégiés pour la compréhension de la pédogenèse des Technosols

I. Pédogenèse des Technosols

I.1. Notion de pédogenèse

Les sols se forment à partir des roches par altération de leurs constituants minéraux et apport de matières organiques, sous l'action combinée du climat et de la végétation. Cette formation ou **pédogenèse** est un **ensemble dynamique de processus** progressifs, simultanés ou successifs, caractérisés par des cinétiques variées, de la seconde à plusieurs milliers d'années (Calvet, 2003).

Les principaux **processus** impliqués dans la pédogenèse sont les transformations chimiques et physico-chimiques qui mènent à l'**altération** et à la synthèse de minéraux et de matières organiques, les phénomènes de **transport** et d'**accumulation** des substances dissoutes et particulaires et les phénomènes de fragmentation et de brassage mécaniques (Calvet, 2003).

Les **facteurs d'évolution** des sols sont le climat, les organismes, la nature des matériaux parents, la topographie et le temps (Jenny, 1941). Il est possible de les séparer en deux groupes : les facteurs bioclimatiques, à savoir le climat régional et la végétation associée, et les facteurs locaux (Duchaufour, 1991). Le **climat** intervient sur l'apport d'eau et la température, qui joue sur les cinétiques de réactions et l'activité biologique alors que les précipitations agissent sur les phénomènes de transport. La **végétation** joue un rôle important par l'apport de matières organiques et l'action des racines et de la microflore associée. A l'échelle locale, la **nature des matériaux parents** et la **topographie** ont une influence majeure sur l'évolution des sols.

A une combinaison de conditions données (matériaux parents, climat, végétation, topographie) correspondent des processus pédogénétiques spécifiques, qui vont déterminer le **développement du profil de sol** et **sa différenciation en horizons** ainsi que les propriétés du sol. Il en découle que **12 processus évolutifs majeurs** régissent la pédogenèse des sols sur la planète, à savoir la carbonatation, la brunification, le lessivage, la podzolisation, la mélanisation, la vertisolisation, la fersiallitisation, la ferrugination, la ferrallitisation, l'hydromorphie, la salinisation et l'andosolisation (Duchaufour, 1991). La différenciation en horizons résulte de l'accumulation, de la perte, des transferts et des transformations des constituants sous l'action d'une combinaison de processus simples, dont l'importance relative dépend des sols et varie avec le temps (Simonson, 1959).

Des **classifications** des sols existent à différentes échelles. Au niveau mondial, la World Reference Base for soil resources (WRB) est basée sur les propriétés des sols définies en termes d'horizons, de propriétés ou de matériaux diagnostics, qui peuvent autant que possible être mesurées et observées sur le terrain. Le choix des caractéristiques diagnostiques prennent en compte leur relation avec les processus pédogénétiques. Ainsi, 32 groupes de sol de référence ont été définis, dont la classification peut être précisée par l'ajout d'un certain nombre de préfixes et de suffixes (IUSS Working Group WRB, 2006).

I.2. Notion de Technosols

Dans les zones fortement peuplées, l'Homme devient un facteur majeur de la pédogenèse. Les activités humaines affectent la formation des sols en générant des matériaux parents et en modifiant les conditions d'évolution des sols (De Kimpe et Morel, 2000 ; Richter, 2007) (Figure 1). Les sols développés sur des substrats résultant d'activités humaines augmentent de manière considérable à l'échelle de la planète. Par conséquent, la WRB a défini en 2006 un nouveau groupe de sol de référence, **les Technosols**. Il rassemble les sols dont les propriétés et la pédogénèse sont dominées par l'**origine technogénique des matériaux parents** (Lehmann, 2006; Rossiter, 2007). Les matériaux technogéniques comprennent non seulement des matériaux manufacturés mais aussi de matériaux

naturels excavés puis transportés hors de leur contexte de formation ou d'évolution. Les Technosols sont définis comme les sols contenant 20 % ou plus de matériaux technogéniques dans les 100 premiers cm ou scellés par la présence d'une couche indurée (IUSS Working Group WRB, 2006). Ils regroupent une large variété de sols et incluent les sols se développant sur de déchets urbains ou industriels (*e.g.* décharges, boues, scories, déblais miniers et cendres). Ces sols sont souvent caractérisés par une forte hétérogénéité spatiale, résultant d'apports de matériaux variés et de leur mélange avec le sol d'origine (Morel *et al.*, 2005). Ils sont davantage susceptibles d'être pollués que les autres sols (Rossiter, 2007).

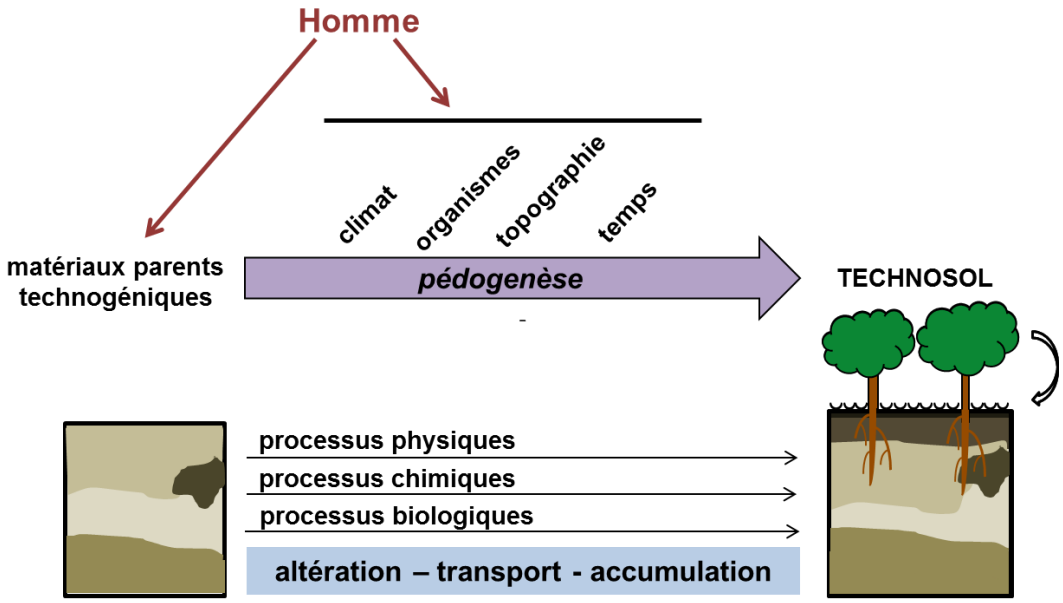


Figure 1 : Représentation schématique de l'influence de l'Homme sur la pédogenèse à travers la production de matériaux parents technogéniques et la modification des facteurs pédogénétiques, conduisant à la formation d'un Technosol

I.3. Quels processus pédogénétiques pour les Technosols ?

De manière analogue aux roches-mères naturelles, les matériaux parents technogéniques peuvent subir des processus physiques, chimiques et biologiques sous l'influence des facteurs pédogénétiques (climat, activité biologique, topographie et temps). La nature des matériaux parents (constituants, granulométrie, porosité, …) détermine de manière importante les cinétiques d'altération et contrôle la pédogenèse par l'accélération ou le ralentissement des réactions chimiques (Duchaufour, 1991). Ceci pose la question de savoir si cette nature particulière peut créer les conditions de processus pédogénétiques spécifiques par rapport à ceux à l'œuvre dans les sols naturels.

Le besoin d'informations concernant les processus pédogénétiques des Technosols est d'autant plus nécessaire dans un contexte de gestion durable des Technosols, qui peuvent contenir des composés toxiques, tels que des métaux. La compréhension de ces processus renseignerait sur l'altération des matériaux technogéniques sous l'influence des facteurs environnementaux et ses conséquences environnementales sur la biosphère et l'hydrosphère.

Bien que les Technosols soient généralement des sols plutôt jeunes, des **signes d'évolution pédogénétique** ont pu y être observés. **L'accumulation de matière organique** en surface est souvent rapportée comme étant le processus le plus évident (Schafer *et al.*, 1980; Zikeli *et al.*, 2002; Sourkova *et al.*, 2005; Howard et Olszewska, 2010; Uzarowicz et Skiba, 2011). Des **transformations minérales**, *e.g.* formation d'oxydes de Fe, de sulfates ou d'argiles par altération des phases primaires (sulfures, carbonates, argiles héritées) soulignent l'évolution des matériaux des Technosols (Uzarowicz et Skiba, 2011). Des phénomènes d'**agrégation** spécifiques impliquant des matériaux

technogéniques minéraux et organiques ont été décrits (Badin *et al.*, 2008; Monserié *et al.*, 2009; Séré *et al.*, 2010). Des **changements de structure** du sol ainsi que des propriétés physiques et hydrodynamiques ont également été montrés (Pini *et al.*, 2009; Hartmann *et al.*, 2010; Séré *et al.*, 2012). Des phénomènes de **transferts** à l'échelle du profil de sol, tels que la migration des carbonates ou du gypse, ont aussi été observés (Zikeli *et al.*, 2002; Séré *et al.*, 2010).

Si ces **processus** à l'œuvre dans les Technosols sont **similaires à ceux se déroulant dans les sols naturels**, ils y sont souvent significativement **plus rapides et plus intenses** (Zevenbergen *et al.*, 1999; Rossiter, 2007). Cette particularité de la pédogenèse des Technosols pourrait être attribuée en partie à la jeunesse de ces sols et au déséquilibre existant entre les matériaux parents, issus d'activités humaines ou excavés, et les conditions environnementales auxquelles ils sont soumis (Chadwick et Chorover, 2001; Séré *et al.*, 2010). Elle est également liée à la réactivité des matériaux et sera d'autant plus rapide avec des matériaux parents finement divisés offrant une surface spécifique élevée. Les conditions physico-chimiques du sol, telles que le pH, la saturation de la solution du sol et ses mouvements, influencent les taux d'altération (Crow, 2008). La présence de sels ou de sulfates résultant des activités humaines peuvent accélérer l'altération des matériaux par corrosion (Howard et Olszewska, 2010).

En outre, des **analogies** entre des matériaux technogéniques altérés et des matériaux de **sols naturels** ont été établies. Ainsi, Zevenbergen *et al.* (1999) mettent en évidence la similarité entre l'altération des cendres volantes de charbon et celle des cendres volcaniques naturelles. Des sols développés sur des cendres de lignite montrent des propriétés similaires à celles de certains sols volcaniques naturels mais également des caractéristiques (*e.g.* pH élevé, teneur élevée en C organique, présence de carbonates et de sulfates), qui sont liées au matériau parent technogénique (cendres de lignite) et qui sont rarement rencontrées dans les sols volcaniques mais plutôt dans des sols carbonatés (Zikeli *et al.*, 2005). Ainsi, les Technosols pourraient être le lieu de la coexistence de propriétés, qui se développent dans des sols naturels différents. Ces analogies posent la question de savoir si les matériaux technogéniques et leur mélange pourraient créer les conditions d'une combinaison de processus régissant la pédogenèse des sols naturels.

I.4. Quelles méthodes pour l'étude de la pédogenèse des Technosols ?

Certaines particularités des Technosols (*e.g.* forte hétérogénéité des matériaux, courte durée de pédogenèse) rendent difficile l'étude des processus pédogénétiques dans ces sols. Il en résulte, encore plus que pour les sols naturels, le besoin de coupler différentes approches à plusieurs échelles d'étude. Ce paragraphe n'a pas vocation à constituer une liste exhaustive des méthodes pouvant être utilisées pour étudier les Technosols et leur pédogenèse. Il reprend certaines méthodes d'étude des sols classiques qu'il confronte aux particularités des Technosols et présente d'autres méthodes, d'évaluation des risques environnementaux ou de traçage qui peuvent se révéler utiles pour étudier les Technosols. Certaines méthodes, utilisées dans le cadre de la thèse, y sont décrites plus en détail.

I.4.1. Méthodes d'étude des sols classiques et de l'évaluation environnementale

Les processus pédogénétiques peuvent être appréhendés à partir de **l'étude détaillée des profils** de sols, par comparaison avec les matériaux parents non altérés (van Breemen et Buurman, 2002). Le développement d'horizons est observable sur un Technosol construit après quelques années d'évolution (Séré *et al.*, 2010). Cependant, cette approche à partir de l'étude du profil est souvent difficile sur les Technosols en raison de leur forte hétérogénéité spatiale, *e.g.* stratification des sols miniers par apports successifs de stériles (Schafer *et al.*, 1980) et de la composition initiale des matériaux parents souvent inconnue.

La **structure** et en particulier la **micromorphologie** donnent des informations sur les processus impliqués dans la formation du sol (Bullock *et al.*, 1985). L'analyse des microstructures peut s'avérer utile pour comprendre la succession de processus impliqués dans la formation de ces sols. De même, l'étude des phénomènes d'**agrégation**, en tant que témoins de l'évolution du sol et indicateurs de son fonctionnement, se révèle pertinente pour mieux comprendre les Technosols (Monserié *et al.*, 2009).

Les **transformations minérales** sont souvent peu considérées malgré leur potentialité à être des indicateurs de pédogenèse des Technosols (Uzarowicz et Skiba, 2011). En général, l'altération des matériaux technogéniques (*e.g.* sous-produits de la métallurgie, résidus d'incinération, particules émises par des fonderies) sous l'influence des facteurs environnementaux est étudiée dans un cadre d'évaluation des risques environnementaux liés au devenir des contaminants qu'ils contiennent. Cependant, ces travaux montrent de fortes transformations des phases primaires et la formation des phases secondaires (Mahé-Le Carlier *et al.*, 2000; Ettler *et al.*, 2001; Ettler *et al.*, 2003). La caractérisation des constituants minéraux et de leurs transformations, couplée avec une approche historique, peut se révéler un outil utile pour tracer les procédés industriels et donc les sources des matériaux technogéniques (Vassilev et Vassileva, 1996; Gregurek *et al.*, 1998). L'approche minéralogique peut également être utilisée pour décrire des séquences d'altération de matériaux en conditions naturelles dans le but de prédire leur comportement à long terme (*e.g.* Yvon *et al.*, 2006; Saffarzadeh *et al.*, 2011; Lanteigne *et al.*, 2012).
La minéralogie des matériaux technogéniques se révèle complexe et requiert une combinaison de techniques. Parmi elles, l'utilisation des extractions de Tamm (oxalate(o)) (Tamm, 1922) et de Mehra-Jackson (citrate-bicarbonate-dithionite(d)) (Mehra et Jackson, 1960), classiquement utilisées en pédologie pour étudier les **formes d'Al, Si, Fe et Mn**, peuvent se révéler intéressantes pour l'étude de phases non ou mal cristallisés de ces éléments et comme indicateurs de pédogenèse. Ainsi, le rapport Fe_d/Fe_o semble être un bon indicateur des processus d'altération dans les Technosols se développant sur des stériles miniers contenant des sulfures de Fe (Uzarowicz et Skiba, 2011). Les Technosols pouvant contenir de fortes teneurs en métaux, par conséquent il pourrait être envisagé d'étudier l'état chimique d'autres éléments que le Fe.

Les **flux d'éléments**, résultant des processus d'altération et de transport, renseignent également sur la pédogenèse (Chadwick *et al.*, 1990). Ainsi, la lysimétrie couplée à l'analyse des percolats et de la solution de sol, peut être un outil pertinent pour suivre l'évolution des Technosols sous l'influence des facteurs environnementaux (Séré *et al.*, 2010).

I.4.2. Méthodes de traçage et de datation

Les méthodes de traçage des sources, d'isotopie et de datation, couplée avec une approche historique, peuvent se révéler intéressantes pour distinguer les différentes origines et processus (technogéniques versus naturels) à l'œuvre dans les Technosols.

Géochimie élémentaire

Les teneurs et la distribution des éléments dans les sols sont la conséquence de différents facteurs dont la nature de leurs matériaux parents, les processus d'altération qu'ils subissent, les cycles biogéochimiques des éléments ainsi que les apports extérieurs naturels ou issus de l'activité humaine. L'importance relative de ces facteurs dépend du degré d'évolution du sol, l'influence du matériau parent étant plus grande pour les sols jeunes ainsi que de la mobilité des éléments dans le sol et des facteurs environnementaux (Martinez-Cortizas *et al.*, 2007). L'étude de la composition et de la répartition des éléments constitue un outil pour essayer de comprendre l'origine des matériaux du sol et les processus à l'œuvre dans le sol à partir de leur signature géochimique, à l'image des méthodes utilisées pour tracer les processus géologiques (Rollinson, 1993). Le calcul d'indices d'altération le long du profil est rendu difficile par les apports de matériaux récents.

Approche de traçage des matières organiques

L'origine des composés organiques du sol peut être tracée en utilisant des marqueurs moléculaires ou biomarqueurs. Cette méthode est basée sur la potentialité de certaines molécules à être spécifiques d'une source et à se conserver dans le temps (Eganhouse, 1997). La présence, la structure ou la distribution de ces composés, caractérisée par des rapports de concentration, permet de comparer les apports de matières organiques naturelles et anthropiques et de différencier des sources anthropiques (pétrogénétique, pyrogénétique, eaux usées) (Jeanneau *et al.*, 2008; Jeanneau *et al.*, 2010). Cette approche ne peut s'appliquer qu'aux molécules qui n'ont pas une polarité ou une masse moléculaire trop forte pour être analysées par CPG-SM ou qui sont liées par liaison covalente aux macromolécules du sol (Jeanneau, 2007).

Marqueurs de matières organiques naturelles

La matière organique naturelle est caractérisée par la prédominance paire de *n*-alcanols et d'acides *n*-alcanoïques. Les composés de haut poids moléculaire (plus de 20 atomes de C) sont typiques de la matière organique d'origine végétale (Matsuda et Koyama, 1977; Simoneit, 1986) et ceux de bas poids moléculaire de matière organique d'origine microbienne et/ou aquatique (Cranwell, 1974). Cependant, les acides *n*-hexadécanoïque et *n*-octadécanoïque ($C_{16:0}$ et $C_{18:0}$) ne constituent pas des molécules spécifiques car elles peuvent être présentes à la fois dans des végétaux (composés de la cire des cuticules) (Matsuda et Koyama, 1977) et dans des matériaux anthropiques (Rogge *et al.*, 1993).

Les *n*-alcanes peuvent provenir de l'apport de matières organiques naturelles (bactéries, cyanobactéries, algues, zooplancton ou végétaux supérieurs) (Blumer *et al.*, 1971) mais aussi de matière organique pétrogénétique. Cependant, leur distribution renseigne sur leur origine puisque la prépondérance des *n*-alcanes impairs sur les *n*-alcanes pairs, caractéristique de la distribution des matières organiques naturelles, a tendance à s'atténuer au cours de la formation de la matière organique pétrogénétique) (Philp, 1985). La prédominance impaire-paire peut être appréciée par le *Carbon Preference Index* (CPI) à partir des teneurs en *n*-alcanes selon la formule suivante (Bray et Evans 1961) :

$$\mathbf{CPI} = \frac{1}{2} \times \left[\left(\frac{C25+C27+C29+C31+C33}{C24+C26+C28+C30+C32}\right) + \left(\frac{C25+C27+C29+C31+C33}{C24+C26+C28+C30+C32+C34}\right)\right] \quad \textbf{(Équation 1)}$$

Il est proche de 1 pour la matière organique pétrogénétique et supérieur à 5 pour la matière organique naturelle (Eglinton et Hamilton, 1967). Leur distribution en termes de poids moléculaire permet également de différencier les sources d'apports naturels, les distributions centrées sur des *n*-alcanes de moins de 24 C étant plutôt caractéristiques des bactéries, cyanobactéries, algues et zooplanctons et celles dominées par *n*-C_{27}, *n*-C_{29} et *n*-C_{31} des végétaux supérieurs (Caldicott et Eglinton, 1973).

La présence de stérols dont le sitostérol et le sigmastanol, composés provenant des membranes végétales (Hartmann, 1998) et de produits de dégradation de la chlorophylle tels que le phytol et ses produits de dégradation (phytone, phytadiène et néophytadienes) sont également des marqueurs de matière organique végétale.

Marqueurs de sources de matières organiques anthropiques

Les analyses moléculaires permettent de différencier certaines sources de matières organiques anthropiques et notamment les composés pétrogénétiques, qui signent la présence de matière organique fossile, des composés pyrogénétiques issus de procédés de combustion (Jeanneau, 2007 ; Jeanneau, 2008).

Certains composés aliphatiques sont des biomarqueurs pétroliers tels que les isoalcanes (dont le pristane et le phytane) et les cycloalcanes, dont la présence se traduit par une déformation de la ligne de base sur le chromatogramme, appelée *unresolved complex mixture* (UCM) (Gough et Rowland, 1990). Les stéranes, les diastéranes et les triterpanes tri-, tétra et pentacycliques (Peters et Moldowan, 1993) sont également des biomarqueurs pétroliers. Une distribution des *n*-alcanes sans prépondérance paire-impaire, reflétée par un CPI proche de 1 pour les *n*-alcanes de haut poids moléculaire, est également typique des matières organiques fossiles (Koma *et al.*, 2001; Kaplan *et al.*, 2001).

Parmi les composés aromatiques, les oxaarènes (analogues oxygénés des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou HAP) et les thiaarènes (analogues soufrés des HAP) sont des marqueurs pétrogénétiques alors que la présence de cétones aromatiques indique également une origine pyrogénétique. Les HAP peuvent être d'origine pétrogénétique ou pyrogénétique. Selon la classification proposée par Stout *et al.* (2004), les HAP de bas poids moléculaires (naphtalène, acénaphtène, acénaphtylène et fluorène) ainsi que les HAP alkylés seraient issus de matière organique fossile tandis que les HAP de haut poids moléculaire (dont anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(ghi)pérylène) seraient plutôt des marqueurs de combustion. La différence entre ces deux sources peut également être appréciée à partir de rapports de teneurs de deux HAP isomères de même masse moléculaire (phénanthrène/anthracène et benzo(a)anthracène/chrysène) en se basant sur l'hypothèse que les procédés de combustion entraînent

des réactions rapides favorisant la formation de l'isomère le moins stable par rapport aux processus longs de diagenèse et de catagenèse qui favoriseraient la formation de l'isomère le plus stable (Budzinski *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 2002) (Tableau 1). D'autres rapports d'isomères (fluoranthène/pyrène et indeno(1,2,3-cd)pyrène/ benzo(ghi)pérylène) permettent de différencier les types de combustion en se référant aux valeurs obtenues pour les sources pures (Yunker *et al.*, 2002) (Tableau 1).

Tableau 1 : Rapports de teneurs en hydrocarbures aromatiques polycyliques (HAP) utilisés pour différencier les origines pétrogénétique et pyrogénétique des HAP (Budzinski *et al.*, 1997; Yunker *et al.*, 2002)

Rapport	Valeur	Source
An/An+Ph	< 0,1	pétrogénétique
	> 0,1	combustion
Fl/Fl+py	<0,4	pétrogénétique
	0,4 à 0,5	combustion de combustible fossile liquide
	> 0,5	combustion de bois, d'herbes et de charbon
IP/IP+Bghi	<0,2	pétrogénétique
	0,2 à 0,5	combustion de combustible fossile liquide
	> 0,5	combustion de bois, d'herbes et de charbon
BaA/BaA+Chr	< 0,20	pétrogénétique
	0,20 à 0,35	pétrogénétique ou combustion
	> 0,35	combustion
Ph/An	> 10	pétrogénétique
	< 10	combustion
Fl/Py	> 1	combustion (charbon)

I.4.3. Expériences d'altération et analogie avec des sols naturels

Pour comprendre les processus pédogénétiques à l'œuvre dans les Technosols et leur évolution, des expériences d'altération accélérée des matériaux technogéniques peuvent être réalisés. Par exemple, l'altération des matériaux sous l'influence des exsudats racinaires peut être simulée par des expériences en colonne (chromatographie éluto-frontale), qui, couplée avec une approche modélisatrice, permettent de mieux appréhender les processus majeurs d'altération (Scholtus *et al.*, 2009).

L'analogie avec les sols naturels peut également contribuer à une meilleure prédiction de l'évolution des Technosols. Par exemple, pour les matériaux excavés, une approche prédictive consiste à établir une comparaison entre le matériau excavé et des sols, qui se sont développés sur des matériaux similaires (Scholtus, 2003). Le parallèle entre l'altération de matériaux technogéniques (*e.g.* cendres de charbon) et de matériaux naturels (*e.g.* cendres volcaniques) permet de bénéficier des connaissances sur les processus pédogénétiques des sols naturels pour mieux comprendre ceux des Technosols (Zevenbergen *et al.*, 1999).

II. Les bassins à boues sidérurgiques

De nombreux sous-produits sont générés au cours du procédé sidérurgique depuis la préparation des matières premières jusqu'à la fabrication des produits finis. Si certains sont réutilisés dans le procédé ou revalorisés pour d'autres usages, d'autres restent sans solution de gestion et ont souvent été mis au « crassier » (Raguin, 1992) et se retrouvent aujourd'hui sur les sites des friches sidérurgiques. C'est le cas des bassins à boues de hauts-fourneaux. Soumis aux facteurs environnementaux, ces matériaux évoluent et peuvent donner naissance à des Technosols.

II.1. Bassins à boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux

Il existe deux filières de fabrication de l'acier : la filière « fonte » et la filière « ferrailles ». Dans la première, le minerai de fer est introduit dans un haut-fourneau, à la sortie duquel est récupérée une fonte liquide riche en carbone, qui doit ensuite passer dans une aciérie de conversion pour obtenir de l'acier par réduction du taux de carbone. Dans la filière « ferrailles », l'acier résulte directement de la fusion de ferrailles dans un four. Ces deux filières aboutissent à la production d'acier liquide, qui va ensuite subir différentes étapes de laminages et de transformations à chaud et à froid selon les produits finis à réaliser. Des fontes spéciales peuvent être fabriquées au haut-fourneau, par exemple le ferromanganèse, qui est un ferro-alliage riche en manganèse.

Les **matières premières** introduites dans le haut-fourneau sont le coke, le minerai de fer (Fe) et/ou de manganèse (Mn) pour la fabrication de ferromanganèse et le fondant, généralement calcaire, qui permet une meilleure fusion de la gangue du minerai. La charge est préparée à l'agglomération, où des fines de minerai sont mélangées à divers sous-produits riches en Fe générés par le procédé.

Le **haut-fourneau** est un réacteur gaz-solide-liquide à contre-courant ayant pour but d'extraire du minerai le Fe et/ou le Mn. Les produits de sortie du haut-fourneau sont la fonte, liquide résultant de la réduction et de la fusion des oxydes de Fe et de Mn, le laitier, liquide résultant de la fusion des minéraux de la gangue du minerai et le gaz chargé de poussières, qui s'échappe en haut du fourneau (Barralis et Maeder, 1991; Burteaux, 1991). Les poussières sont constituées par : i) les fractions les plus fines de la charge (minerais, coke, fondants), entraînées par le gaz ascendant et ii) les poussières très fines formées par condensation, lors de leur traversée du haut-fourneau, des éléments volatilisés à haute température dans la partie basse (Truffaut, 1989). Dans le haut-fourneau, les constituants de la charge descendent progressivement sous l'effet de leur poids et vont subir différentes réactions sous l'action du gaz chaud et réducteur (CO principalement et H_2) ascendant, généré par la combustion du coke au niveau des tuyères puis au contact du coke dans la zone de fusion. Le temps de séjour moyen des solides y est de 8 h et celui des gaz de 3 s (Barralis et Maeder, 1991). La réduction des oxydes de Mn nécessitant un pouvoir réducteur et des températures plus élevées, les conditions de température et de chargement diffèrent lors de la marche en ferromanganèse (Figure 2).

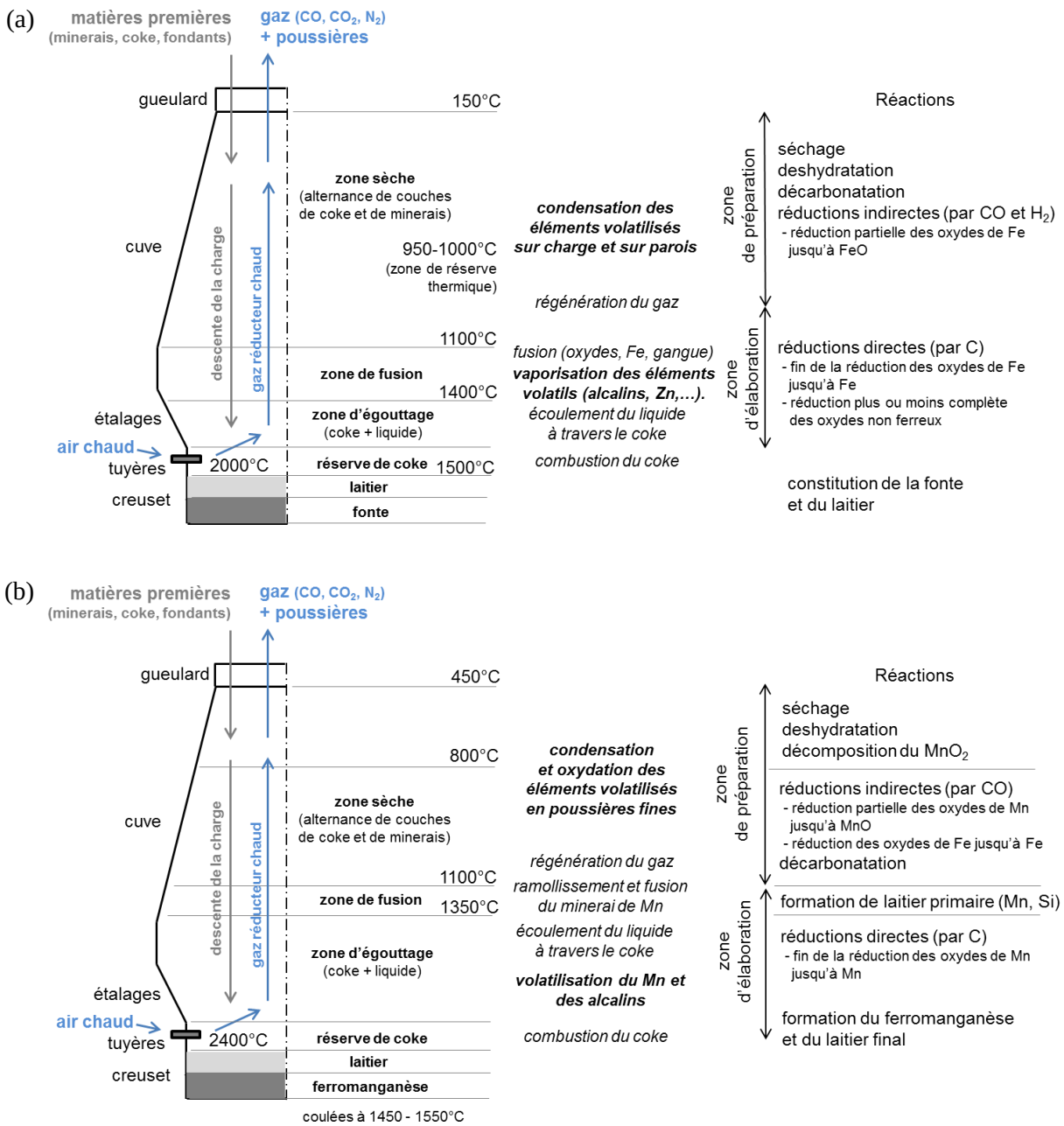


Figure 2 : Schémas de fonctionnement d'un haut-fourneau pour la production de fonte (a) et de ferromanganèse (b) présentant les aspects thermiques et chimiques (d'après Truffaut, 1989 ; Barralis et Maeder, 1991; Burteaux, 1991)

Dans la partie supérieure du haut-fourneau, la partie de la charge qui n'est pas agglomérée subit des ***réactions de décomposition*** *par simple échauffement au contact du gaz chaud qui remonte. Elles comprennent le séchage et la déshydratation du minerai entre 100 et 400°C, la décomposition de MnO_2 dès 300°C ainsi que la décarbonatation des phases carbonatées des fondants calcaires ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$) et des minerais ($FeCO_3$) sous forme d'oxydes et de CO_2. Dans la zone sèche, les* ***oxydes*** *de Fe et Mn sont partiellement* ***réduits*** *par le gaz réducteur composé de CO, généré par la combustion du coke au niveau des tuyères et de H_2 produit par réduction de l'eau par C. Dans la zone de fusion a lieu la fin de la réduction des oxydes de Fe et de Mn par C ainsi que la* ***fusion*** *des minerais, formant un liquide qui s'écoule au travers du coke surchauffé pour constituer la fonte et le laitier dans le creuset. Le laitier, résultant de la fusion de la gangue du minerai, étant moins dense que la fonte, il se forme au-dessus de la fonte et les deux produits sont récupérés en faisant deux trous de coulée à différentes hauteurs. Des* ***phénomènes de volatilisation et de condensation*** *entraînent la recirculation de certains éléments dans le haut-fourneau. Ainsi, les éléments caractérisés par une température d'ébullition relativement faible, tels que les alcalins, Zn ou Pb sont vaporisés en bas de la cuve et entraînés par le gaz vers le gueulard. Une fraction de ces éléments volatilisés se condense dans les régions plus froides du haut- fourneau sur les parois, créant des garnis, qui peuvent entraver le passage de la charge, entraîner la corrosion du garnissage réfractaire et tombés périodiquement dans la coulée. C'est pourquoi ces éléments sont indésirables au haut-fourneau. Dans la marche au ferromanganèse, le Mn est également volatilisé dans la zone d'élaboration et entraîné par le gaz.*

Afin de pouvoir utiliser le pouvoir calorifique du gaz de haut-fourneau dans le procédé, il est nécessaire de l'épurer et de le laver. L'**épuration** est généralement menée en deux étapes : i) une épuration primaire par voie sèche (par gravité, centrifugation ou filtration) permettant de récupérer les poussières les plus grossières, et ii) une épuration secondaire, souvent par voie humide (par pulvérisation d'eau ou brassage du gaz dans l'eau) pour atteindre la propreté requise (Dhelft, 1994). Cette deuxième étape génère, par décantation des eaux de lavage des gaz, des boues constituées des fractions fines des poussières (Raguin, 1992) (Figure 3).

La réutilisation de ces sous-produits dépend de leur composition. Si les poussières les plus grossières peuvent en général être réinjectées dans le procédé, les fortes teneurs en zinc (Zn), plomb (Pb) et en métaux alcalins des boues d'épuration secondaire empêchent leur recyclage, ces éléments nuisant au bon fonctionnement des hauts-fourneaux (Figure 2).

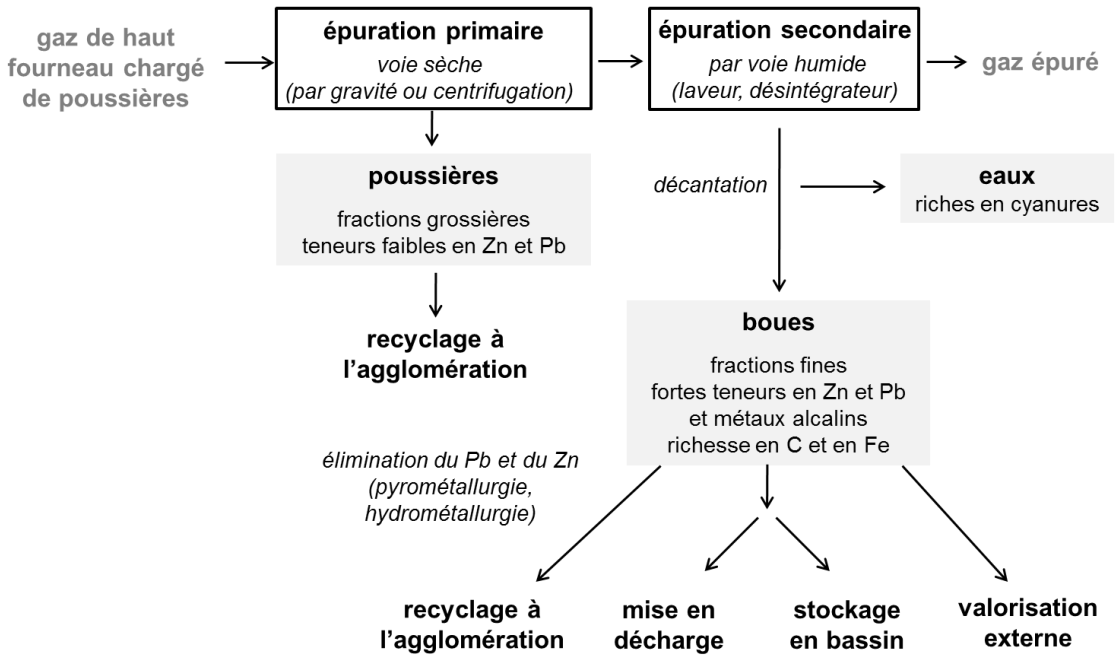


Figure 3 : Génération des poussières et des boues d'épuration des gaz de hauts-fourneaux et voies de gestion de ces sous-produits (d'après Raguin, 1992, Dhelft, 1994, Van Herck *et al.*, 2000 et Mansfeldt et Dohrman, 2004)

Ces boues ont par conséquent été souvent **déversées dans des bassin**s, où elles ont décanté et formé des dépôts stratifiés sur une dizaine de mètres (Figure 3). Des digues étaient construites graduellement avec du laitier et les boues étaient amenées par voie hydraulique. Les digues pouvaient également être fabriquées avec des fascines, qui étaient retirées après ressuyage des boues, générant ainsi des dépôts surélevés.
La gestion par stockage des boues en bassin est susceptible de poser de problèmes en raison des risques de contamination des eaux souterraines par lixiviation de certains composés des boues. De plus, la législation ne tolère plus le stockage à long terme des déchets sur les zones industrielles. Une des alternatives réside dans la mise en décharge des boues après déshydratation mais elle s'avère très onéreuse et il serait préférable de réutiliser dans le procédé ces matériaux aux teneurs élevées en C et en Fe (Van Herck *et al.*, 2000).

De nombreuses études ont été menées sur la valorisation et la réutilisation de ces boues (Das *et al.*, 2007). Différents procédés hydrométallurgiques et pyrométallurgiques ont été testés pour essayer d'en extraire certains éléments et notamment pour éliminer le Zn et le Pb et permettre ainsi leur réutilisation dans le procédé (Van Herck *et al.*, 2000). En outre, des travaux montrent que les boues d'épuration des

gaz de hauts-fourneaux constitueraient un adsorbant efficace des éléments métalliques en solution et qu'elles pourraient être utilisées pour traiter des effluents industriels (Lopez-Delgado *et al.*, 1996).

Cependant, de nos jours, la question de la gestion de ces boues n'est toujours pas résolue tandis que la production de boues s'élève en Europe à 500 000 tonnes par an (Mansfeldt et Dohrmann, 2004).

II.2. Caractéristiques des boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux

La composition élémentaire des boues de hauts fourneaux est dominée par C et Fe, ce qui reflète leur origine. Elle est également caractérisée par de fortes teneurs en Zn et en Pb ainsi qu'en Mn et en métaux alcalins (K, Na) (Tableau 2). D'autres métaux ou métalloïdes sont également présents en plus faible quantité tels que As, Cd, Cu, Cr ou Ni (Mansfeldt et Dohrmann, 2004).

La minéralogie de ces matériaux est dominée par les phases amorphes, oxydes et hydroxydes métalliques, composés siliceux (Mansfeldt et Dohrmann, 2004). Ils sont composés d'oxydes de fer (hématite, magnétite, wüstite), de carbonates (calcite, dolomite, sidérite), de quartz, de minéraux argileux (kaolinite), de silicates de Ca et d'Al, de α-fer ainsi que de minéraux néoformés tels le graphite, des hydroxydes doubles lamellaires et des complexes Fe-cyanures contenant du K et du Zn, qui semblent typiques des boues de hauts-fourneaux (Mansfeldt et Dohrmann, 2001). Ces matériaux sont riches en fines de coke (Lopez-Delgado *et al.*, 1998; Mansfeldt et Dohrmann, 2004).

Les boues ont un pH alcalin et une faible densité apparente Ils possèdent une forte capacité de rétention en eau et une surface spécifique importante probablement liée à la petite taille des particules dans les boues (Tableau 3).

Sur le plan géotechnique, les dépôts de boues possèdent une faible résistance mécanique et sont sensibles au tassement, ce qui les rend inconstructibles (Schwartz *et al.*, 2001).

Tableau 2 : Composition élémentaire de boues de hauts-fourneaux de fraîche production et des dépôts anciens dans des bassins à boues

Fe	Si	Al	Ca	Mg	K	Na	C	S	Zn	Pb	Mn	références
% (m/m)												
Boues de hauts-fourneaux (fraîche production)												
33	3,6	1,7	2,3	0,7	0,2		34	1	1,2	0,7		Lopez-Delgado *et al.*, 1996
21-32							15-35		1-3,2	0,3-1,2		Van Herck *et al.*, 2000
9 ± 1	1,92	1,0 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,02					3,9 ± 1		0,05 ± 0,003	
7-35	1 -4	0,4-2	2,5-13	2-10	0,07-0,3	0,1-0,2	15-47	2,4 – 2,5	1-10	0,8-2	0,12-0,14	European Commission, 2010
Anciens dépôts (bassins à boues)												
6-27	4-16	2-6	3-13	0,6-3,5	0,1-2	< 0,01-0,4	7-40	0,2-1,6	1,6-8,6	0,1-1,9	0,1-3,2	Mansfeldt et Dohrmann, 2004
2-33	2-31	1-6	4-34	0,3-2	0-2	0-3	5-19	0-1,2	0,01-15	0,04-5	0-2,4	bassins de Lorraine - AMREF

Tableau 3 : Paramètres chimiques et physiques des boues de hauts-fourneaux de fraîche production et des dépôts anciens dans des bassins à boues

paramètre	valeurs	références
pH	7,6 et 9,2 (moyenne : 8,4)	Mansfeldt et Dohrmann, 2004
masse volumique apparente sèche	0,19 à 0,66 $g.cm^{-3}$	Schwartz *et al.*, 2001
teneur en eau	46 à 245 % (m/m) (moyenne : 147 %)	Mansfeldt et Dohrmann, 2004
surface spécifique	15 à 89 $m^2.g^{-1}$ (moyenne : 62 $m^2.g^{-1}$)	Mansfeldt et Dohrmann, 2004
	27,4 $m^2.g^{-1}$	Lopez-Delgado *et al.*, 1996

II.3. Gestion des anciens bassins à boues

Suite au déclin de la sidérurgie à la fin du XXème siècle, de nombreuses usines ont fermé et les bassins à boues restent comme témoins de l'activité sidérurgique passée, qu'il faut aujourd'hui gérer.

En Lorraine, région marquée par un fort passé sidérurgique, au moins 14 sites avec des bassins à boues ont été recensés par ArcelorMittal Real Estate France. La quantité de boues contenues dans ces bassins, dont la surface cumulée atteint 25 ha et la profondeur varie entre 4 et 40 m, est estimée à 2 millions de tonnes. Ces bassins ont principalement été le réceptacle de boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux mais certains contiennent également des boues d'aciérie ou d'autres installations (laminoirs, train à fil,…), qui montrent des caractéristiques différentes de celles de haut-fourneau. Les boues de laminoirs sont des boues grasses (huile) et riches en Fe (60 %) (European Commission, 2010).
Les principaux risques associés à ces bassins sont i) l'envol de poussières, ii) l'ingestion de particules et iii) la contamination des eaux souterraines par lixiviation. Les principaux composés lixiviés des boues de hauts-fourneaux sont les sulfates, les fluorures, les chlorures, les alcalins et les cyanures (IRSID, 1984). Les métaux se révèlent peu solubles et les cyanures sont sous forme de complexes non toxiques avec le Fe et relativement peu mobiles au pH alcalin des boues (Mansfeldt et Dohrmann, 2001; Mansfeldt et Dohrmann, 2004).
Après l'arrêt des déversements de boues, différents types de gestion ont été appliqués sur les bassins. Certains ont été recouverts avec des matériaux inertes, de la terre argileuse, de la terre végétale, d'autres ont été confinés par la mise en place d'une géomembrane tandis que d'autres encore ont été laissés nus. Certains bassins ont été colonisés par la végétation, depuis le recouvrement par des bryophytes jusqu'à l'établissement de forêts, alors que sur d'autres, aucune végétation ne se développe (Figure 3).

Figure 4 : Exemples de bassins à boues lorrains et de leur couvert végétal
(a) crassier du Pérotin à Moyeuvre-Petite sans végétation
(b) bassin à boues à Homécourt recouvert d'une forêt dominée par les bouleaux
(c) bassin à boues à Frouard recouvert d'une forêt caducifoliée diversifiée

Ainsi, certains bassins se révèlent être le **support d'écosystèmes** forestiers. Par exemple, le bassin à boues de l'ancien complexe de Pompey-Frouard-Custines (54) est recouvert d'une forêt caducifoliée diversifiée, comptant une cinquantaine d'espèces végétales. Seules cinq espèces présentent des concentrations sublétales en métaux, indiquant le faible transfert de métaux dans les plantes (Cortet *et al.*, en préparation). Le couvert végétal dense entraîne une forte production de litière dans laquelle se développent la mésofaune et la macrofaune épigée, dominée par les diplopodes, organismes décomposeurs, qui ne montrent pas de signes de contamination par les métaux. Cependant, l'accumulation de matière organique en surface pourrait être accentuée par le manque d'espèces endogées, potentiellement lié à la toxicité et aux propriétés du milieu. Les vers de terre endogés contiennent de teneurs élevées en Zn et en Cd (Cortet *et al.*, en préparation).

Ainsi, ces bassins colonisés par la végétation constituent des objets privilégiés pour étudier l'évolution de matériaux technogéniques sous l'influence des facteurs pédogénétiques (climat, organismes) et la capacité des Technosols qui en résultent à être le support d'écosystèmes.

III. Dynamique des métaux dans les sols

Les matériaux d'origine sidérurgique étant particulièrement riches en métaux, l'étude de leur dynamique dans le sol est de tout premier intérêt. En effet, elle témoigne de la **pédogénèse** de ces matériaux technogéniques et sa compréhension et sa prédiction sont essentielles pour évaluer les **risques de transferts** de métaux vers les autres compartiments de l'écosystème (hydrosphère, biosphère).

Les risques de transfert des éléments métalliques et leur toxicité sont liés à la **biodisponibilité** de ces éléments, à savoir leur aptitude à être transféré d'un compartiment quelconque du sol vers un organisme vivant dans ce dernier (racine d'une plante, microorganisme, mésofaune,…) (Juste, 1988). La biodisponibilité dépend de la **spéciation** et des **phénomènes de transport** dans le sol et évolue sous l'influence des **facteurs climatiques et biologiques** (Figure 5).

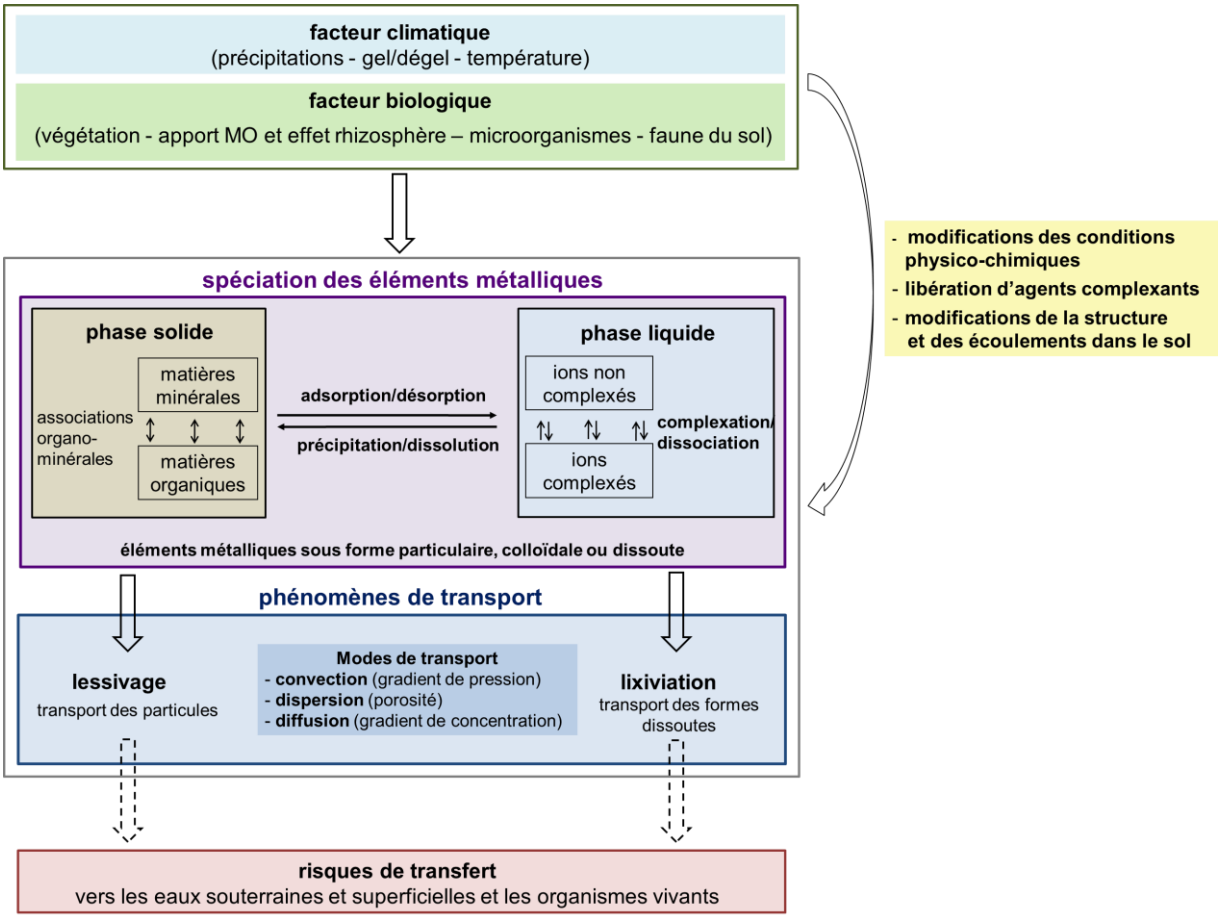


Figure 5 : Schéma des principaux processus et facteurs gouvernant la dynamique des éléments métalliques dans le sol (d'après Calvet, 2003)
Les risques de transfert des éléments métalliques dépendent principalement de la spéciation des métaux (état chimique, nature des phases porteuses,…) et des phénomènes de transport dans le sol. Les facteurs biologique et climatique, en modifiant notamment les conditions physico-chimiques et propriétés hydriques du sol, influencent les mécanismes et les réactions régissant la spéciation et les phénomènes de transport.

III.1. Spéciation des éléments métalliques dans le sol

Les éléments métalliques interagissent avec les composants du sol (minéraux, matières organiques, solution du sol,…) et se présentent sous différents états chimiques et dans différents compartiments du sol, dans lesquels ils sont plus ou moins énergétiquement retenus. Pour être biodisponible, un élément doit être sous une forme absorbable par l'organisme et dans un compartiment accessible. Par exemple, les plantes puisent les éléments dans la solution du sol.

La **spéciation** est la caractérisation de la répartition d'un élément dans les différents compartiments ou de l'état chimique dans lequel il se trouve dans ces différents compartiments (ionique, complexé, lié par covalence,…) (Lebourg *et al.*, 1996). Elle détermine la **mobilité**, c'est-à-dire la capacité d'un élément à migrer d'un point à un autre, à passer d'une forme à une autre ou à changer de phase (passage de la phase solide à la phase liquide principalement) (Juste, 1988).
Ainsi, les métaux peuvent se trouver dans le sol sous cinq états principaux, associés à une mobilité plus ou moins grande (Calvet, 2003) :

(i) les ions en solution sous forme libre ou complexée sont très mobiles et biodisponibles ;
(ii) les ions adsorbés sous forme de complexes à sphère externe passent en solution par échange ionique et sont mobiles ;
(iii) les ions adsorbés sous forme de complexes à sphère interne sont plus difficilement échangeables et moins mobiles ;
(iv) les ions précipités ont une mobilité qui dépend de l'acidification du milieu ;
(v) les ions occlus dans les réseaux cristallins ne sont pas mobiles et nécessitent l'altération des minéraux pour être libérés.

Les phénomènes d'**adsorption/désorption** (Bradl, 2004) et de **précipitation/dissolution** régissent la répartition des éléments métalliques entre les phases solide et liquide ainsi que la force des liaisons qu'ils forment avec leurs **phases porteuses**. Ces mécanismes sont notamment influencés par les conditions physico-chimiques, dont le pH et le potentiel d'oxydo-réduction, qui règnent dans le sol. De plus, la présence de ligands organiques dans le sol peut mener à la formation de **complexes organo-métalliques** solubles (Bourrelier *et al.*, 1998).

Ainsi, les métaux peuvent être présents sous différentes formes chimiques, allant de l'échelle ionique ou moléculaire (métaux dissous) à l'état solide en passant par l'état lié à des colloïdes ou des particules. La forme chimique et la localisation dans les différentes phases, mobiles ou stationnaires, vont déterminer la mobilité.

III.2. Phénomènes de transport

Le sol est un milieu poreux dans lequel les fluides s'écoulent à travers les pores. Le volume et la structure de cet espace poreux sont définis par l'organisation de la phase solide du sol, qui dépend plus ou moins directement de la nature et de la taille des constituants du sol (Musy et Soutter, 1991).

Il existe différents modes de transport tels que la **convection** et la **diffusion moléculaire**, dont les moteurs sont respectivement les gradients de pression et de concentration. A ces deux modes s'ajoute la **dispersion mécanique**, qui résulte de la diversité des distributions des vitesses d'écoulement due à la variété des dimensions et des formes des pores du sol. Des **transferts préférentiels** peuvent aussi avoir lieu à travers la macroporosité (galeries, fissures, racines,…) par écoulement gravitaire (Calvet, 2003).

Les métaux peuvent être transportés sous forme soluble par **lixiviation** et sous forme particulaire par **lessivage**. Les particules sont alors emmenées au cours de l'écoulement de l'eau par gravité jusqu'à des niveaux inférieurs où elles sont retenues. Les colloïdes et fines particules peuvent être remobilisés sous l'effet d'un fort écoulement (par contrainte mécanique) ou d'un changement des conditions chimiques, par exemple de salinité.

III.3. Influence des facteurs climatiques et biologiques

Les facteurs climatiques et biologiques influencent la mobilité des éléments métalliques et les phénomènes de transport à travers différentes actions.

Les **facteurs climatiques** interviennent principalement à travers les précipitations qui jouent sur l'état hydrique du sol et donc sur les phénomènes de transport mais aussi sur les conditions physico-chimiques du sol. Les alternances de gel/dégel ou de déshydratation/hydratation contribuent également à la structuration du sol et agissent donc indirectement sur les écoulements. Enfin, les changements de température influent les vitesses de réactions et l'activité biologique (Calvet, 2003).

L'**activité biologique** (végétation, faune, microorganismes) agit à différents niveaux sur la dynamique des éléments métalliques.

L'**apport et la transformation des matières organiques** va jouer sur la structure du sol et sa stabilité (Six *et al.*, 2002) et sur la complexation des métaux par libération de ligands organiques.

La **rhizosphère**, partie du sol soumise à l'influence des racines, est une zone de forte activité biologique dans laquelle règnent des conditions physico-chimiques souvent différentes par rapport à celles trouvées dans le reste du sol (Hinsinger *et al.*, 2009). Les racines et les microorganismes associés, à travers leurs actions (prélèvement d'eau, respiration, exsudation d'acides organiques…) modifient les conditions du milieu (pH, potentiel d'oxydo-réduction), ce qui peut entraîner une altération accélérée des minéraux (Courchesne et Gobran, 1997) et une mobilisation accrue des éléments métalliques dans la rhizosphère (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).
Le **prélèvement racinaire** agit également sur les phénomènes de transport en provoquant des mouvements de convection et des gradients de concentration, moteurs du transport par diffusion. La **faune du sol et les racines** interviennent aussi sur les écoulements par modification de la structure du sol et notamment par la création de chemins préférentiels.

Ainsi, la **dynamique des éléments métalliques** dans les sols dépend de leur **spéciation**, qui est liée à la **nature des constituants** et à leur **réactivité**, et **des phénomènes de transport**, qui sont principalement déterminés par la structure et la texture du sol, eux-mêmes dépendant des constituants présents.

La spéciation et le transport des métaux évoluent sous l'influence des facteurs pédogénétiques (climat, végétation) et, à ce titre, la dynamique des métaux peut se révéler être un **indicateur de la pédogenèse** des Technosols se développant sur des matériaux parents riches en métaux.

En termes de gestion de site, la potentielle mobilisation des métaux à plus ou moins long terme sous l'action de la végétation pose la question de l'utilisation des techniques de phytostabilisation comme solution de **gestion durable des friches** contenant des matériaux riches en métaux (Houben *et al.*, 2013).

IV. Objectifs de la thèse

La nature et l'expression des processus régissant la pédogenèse des Technosols reste peu connue alors que leur connaissance est nécessaire dans un but de prédiction de leur évolution pour mieux les gérer. Les anciens bassins à boues sidérurgiques végétalisés constituent un support d'étude idéal de l'évolution de matériaux purement technogéniques sous l'influence des facteurs pédogénétiques (climat et organismes) (Figure 6), qui suscitent un certain nombre de questions, sur le plan fondamental en relation avec la pédogenèse des Technosols et sur le plan appliqué, en relation avec la gestion de ces sites :

- Comment les Technosols se forment-t-ils à partir des matériaux parents sidérurgiques ? Quels sont les processus impliqués ? Quels sont les moteurs de pédogenèse ?
- Comment les Technosols, formés à partir de matériaux riches en métaux et en composés potentiellement polluants, fonctionnent-t-il en relation avec la biosphère et l'hydrosphère (fonctions de support de vie et de filtre) ? Quelle est la dynamique des métaux dans le sol ? Quels sont les risques de transfert vers les organismes et les eaux souterraines (biodisponibilité) ?
- Comment ces Technosols vont-t-il évoluer ? Sous l'action de quels facteurs et de quels processus ? Quelles en seront les conséquences sur la biodisponibilité des métaux ? Est-ce que la végétalisation constitue une solution de gestion durable pour ces sites ?

Les objectifs de la thèse sont i) de comprendre la formation de Technosols se développant sur des matériaux sidérurgiques et les processus impliqués, ii) d'expliquer le fonctionnement du Technosol en relation avec les autres compartiments de l'écosystème et iii) d'établir des scénarios d'évolution pédogénétique et de ses conséquences environnementales.

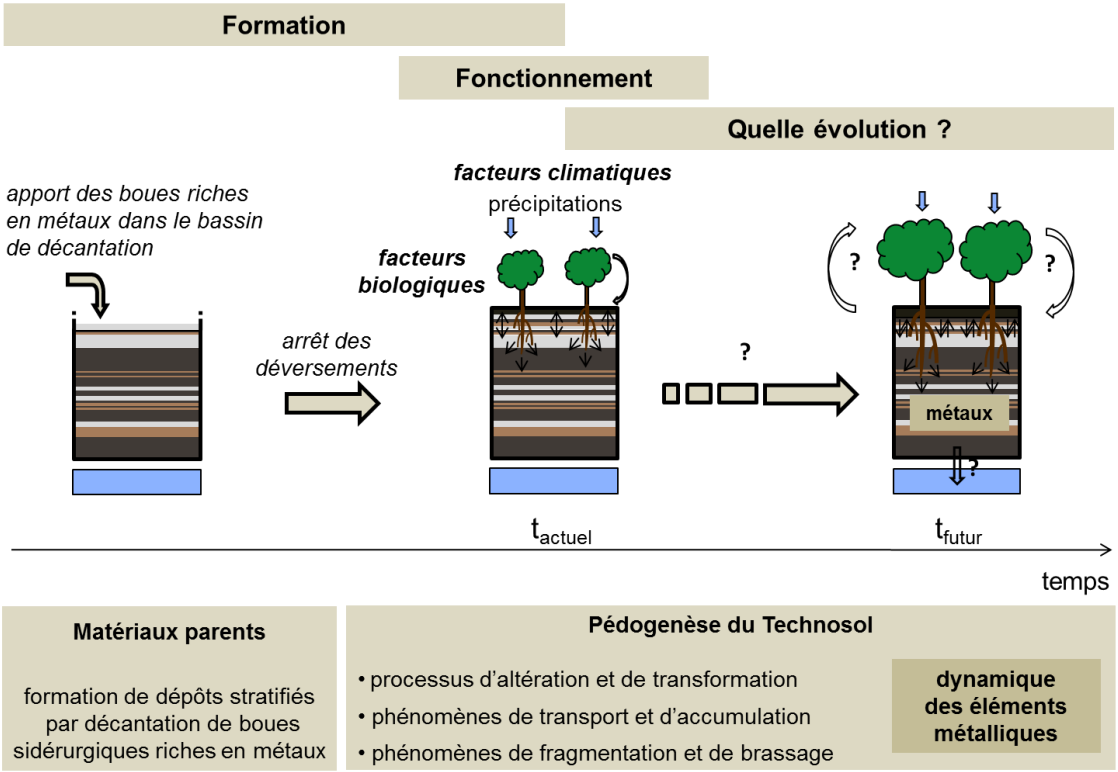


Figure 6 : Schéma théorique de la pédogenèse d'un Technosol se développant sur un dépôt de boues sidérurgiques

Pour répondre à ces questions, un Technosol se développant sur un ancien bassin à boues recouvert d'une forêt caducifoliée en milieu tempéré a été étudié en deux phases (Figure 7) :

- **Le Technosol a été caractérisé à partir de l'étude du profil**, qui résulte de la décantation d'apports successifs de boues sidérurgiques et de leur altération sous l'influence des facteurs environnementaux (climat, organismes) depuis une cinquantaine d'années (étude « statique »). La structure a été observée à différentes échelles et la composition élémentaire, les constituants minéraux et organiques ainsi que les propriétés chimiques et physiques des matériaux ont été caractérisés sur des échantillons prélevés le long du profil.

  L'étude de la structure et des constituants, couplée à une approche historique des procédés, renseigne sur la formation du Technosol et des processus impliqués. La détermination des propriétés chimiques et physiques, ainsi que de l'extractibilité des métaux, en lien avec la connaissance des constituants, permet de faire des hypothèses de fonctionnement du Technosol.

- **L'évolution du Technosol sous l'influence des facteurs climatiques et de la végétation** a été étudiée, par le suivi des flux en utilisant des dispositifs lysimétriques et par l'étude de l'influence des racines sur l'évolution des matériaux et la mobilité des métaux en caractérisant le sol rhizosphérique et en simulant l'exsudation racinaire par des expériences en colonne (étude « dynamique »).

  La dynamique des flux permet de préciser le mode de fonctionnement du Technosol et, avec l'étude des effets rhizosphériques, de formuler des hypothèses en termes d'évolution pédogénétique et ses conséquences environnementales.

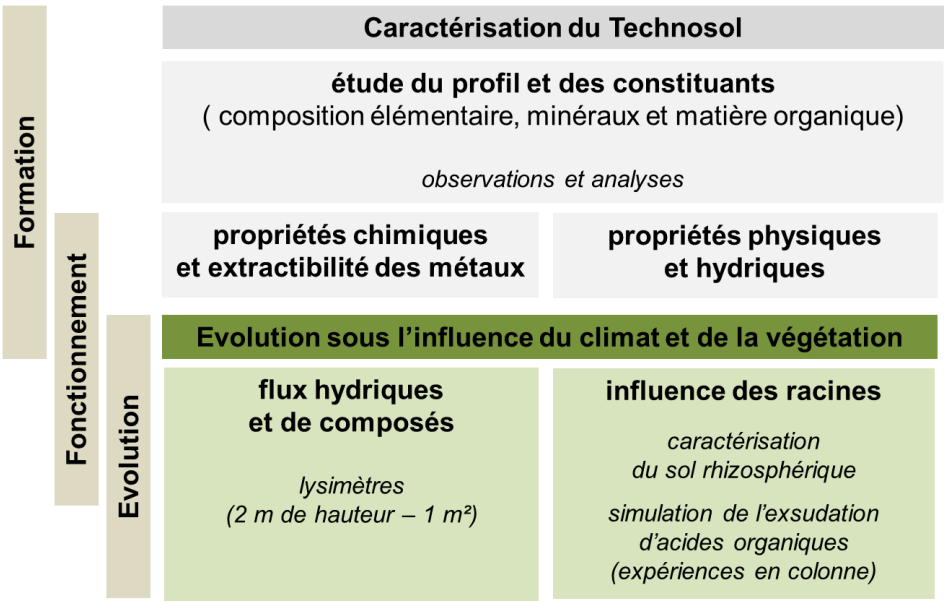


Figure 7 : Démarche générale d'étude du Technosol en deux phases : i) caractérisation de l'état du Technosol et ii) suivi de son évolution sous l'influence du climat et de la végétation dans le but de comprendre sa formation et son fonctionnement et de formuler des hypothèses d'évolution

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Démarche et cadre d'étude

I.1. Présentation du site d'étude : le bassin de décantation du Ban-la-Dame

I.1.1. Localisation du site

Le site étudié est un ancien bassin à boues du complexe sidérurgique de Pompey-Frouard-Custines (54), localisé à une dizaine de km au Nord de Nancy (Figure 1.a.). Ce complexe a fonctionné de 1870 à 1986 et le site a été reconverti dans les années 90 pour accueillir aujourd'hui un parc d'activités.

Situé au Sud-Ouest de l'île du Ban-la-Dame à la confluence de la Moselle et de la Meurthe canalisée, le bassin à boues s'étend sur 2,6 ha (Figure 1.c. et d.). Il est délimité à l'Ouest par une digue et longé par la route tandis que ses limites Nord et Est sont matérialisées par la clôture de l'usine de fabrication de papier, qui s'est installée sur le parc d'activités. La limite Sud du bassin est moins nette et présente une zone de sol bétonné.

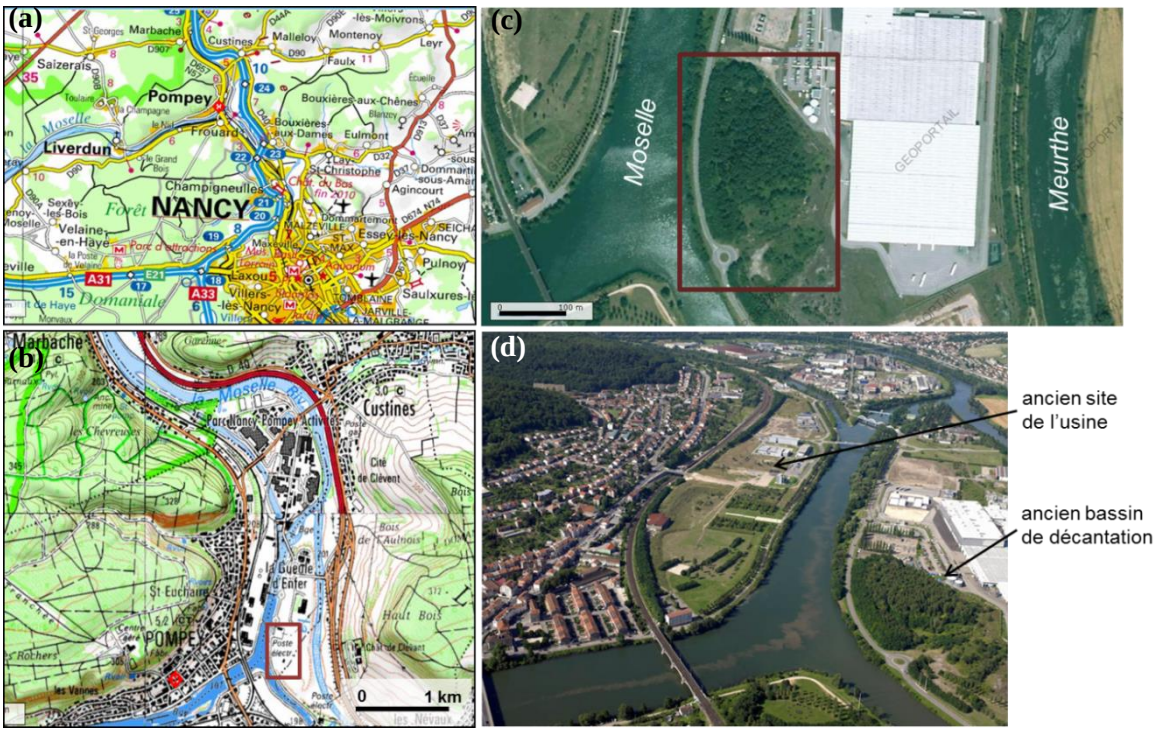


Figure 1 : Localisation (a et b) et vues aériennes (c et d) de l'ancien bassin à boues du complexe sidérurgique de Pompey-Frouard-Custines situé sur l'île du Ban-la-Dame à la confluence de la Moselle et de la Meurthe aujourd'hui occupée par le parc d'activités Eiffel Energie (sources : IGN-Géoportail et http://www.bassinpompey.fr)

I.1.2. Contexte géologique et hydrogéologique

Le substratum géologique est constitué des formations marneuses du Lias (à 181 m NGF), qui sont recouvertes par des alluvions des deux rivières, composées de matériaux grossiers siliceux (sables, graviers et galets) à la base sur 3 à 6 m surmontés de matériaux plus fins (sables, limons et argiles) sur 1 à 3 m. Ces formations alluvionnaires ont été localement exploitées et remblayées avec des stériles et sous-produits sidérurgiques. La profondeur des dépôts du bassin est estimée à une dizaine de mètres.

Les eaux de la nappe alluviale circuleraient de la Moselle canalisée vers la Meurthe, dont le niveau est plus bas. Les niveaux piézométriques mesurés en 2002 sont de 187,5 m NGF à l'amont (Sud-Ouest de l'île) et de 184 m à l'aval (Est de l'île), la surface du bassin étant à 195 m NGF (ANTEA, 2002) (annexe 3-2).

I.1.3. Contexte climatique

Le climat est de type océanique à tendance continentale, caractérisé par des précipitations régulièrement réparties sur l'année (influence océanique) et une amplitude forte des températures entre l'été et l'hiver et entre le jour et la nuit (influence continentale) ainsi qu'un nombre important de jours de gel. La pluviométrie moyenne annuelle est de 737 mm et les températures moyennes des mois de janvier et de juillet sont respectivement de 0,9°C et 17,3°C.

I.1.4. Ecosystème – Végétation

Le bassin est le support d'un écosystème forestier. La digue le délimitant a été plantée avec un rideau de robiniers faux acacias en 1997 tandis que le centre est recouvert d'une végétation caducifoliée diversifiée plus ou moins dense selon les zones, qui a progressivement occupé tout le site. Un inventaire floristique, réalisé en 2004, recense une centaine d'espèces dont 18 ligneuses et environ 70 herbacées. La répartition des arbres forme des petites clairières, qui diffèrent par les espèces qui s'y développent.

I.2. Historique du site

I.2.1. Historique du complexe sidérurgique de Pompey-Frouard-Custines

Le complexe sidérurgique de Pompey-Frouard-Custines, qui a fonctionné de 1872 à 1986, est connu pour avoir fourni les 7000 tonnes de métal nécessaires à la construction de la tour Eiffel ainsi que pour sa production de fontes et d'aciers spéciaux.

En 1872, suite à l'annexion de la Moselle par les Allemands, M. Dupond et M. Dreyfus installent l'usine d'Ars sur Moselle sur le site de Pompey, qui a l'avantage d'être près de la Moselle et de la voie ferrée. Les deux premiers hauts-fourneaux furent allumés en 1874 et 1875 et l'aciérie Martin en 1888. L'aciérie Thomas, permettant l'utilisation du minerai de fer lorrain phosphoreux, fut mise en marche en 1895 et deux autres hauts-fourneaux furent construits en 1900 et 1906.

Suite à la première guerre mondiale, durant laquelle l'usine a été momentanément arrêtée, une deuxième aciérie Martin est construite et l'usine commence à produire des fontes spéciales. La production de ferromanganèse, ferro-alliage riche en manganèse (Mn), au haut-fourneau durera de 1922 à la fermeture de l'usine en 1986 (Truffaut, 2004).

A partir de la création d'un service de recherche en 1932 et de la construction d'un four électrique en 1939, un vaste programme de modernisation et de conversion de l'usine pour la production d'aciers spéciaux se met en place après la seconde guerre mondiale. En 1963, l'usine compte 5240 salariés et s'engage dans la production d'aciers spéciaux avec la mise au point d'un nouveau procédé (Lindz Donavitz Pompey) et l'installation d'une aciérie à l'oxygène (plaquette SNAP, 1963 ; Geindre, 1966; Gerber, 2005) (Figure 2).

La crise de la sidérurgie débute à la fin des années 60 et l'utilisation du minerai de fer lorrain cesse en 1973 au profit de minerais étrangers. Malgré des records de production en 1974 et de nombreux plans sociaux signés, les installations de l'usine ferment progressivement dans les années 80 jusqu'à l'arrêt du dernier haut-fourneau en 1986.

Depuis cette date, les trois plateformes principales (le Pré à Varois, le site de l'usine et le Ban-la-Dame) ont été acquises par l'Etablissement Public Foncier Lorrain (EPFL) et un programme d'aménagement du site et de reconversion du personnel a été entrepris. Toutes les installations sidérurgiques ont été progressivement démolies et le site s'intègre au parc d'activités et à la plate-forme multimodale, qui s'étendent de Custines à Champigneulles et accueillent aujourd'hui près de 150 entreprises. Un plan d'aménagement paysager (rectification des berges de la Moselle, remblaiement des friches pour rendre les terrains constructibles, plantations) a également été mené dans les années 90 pour requalifier le site (Figure 1.d.)

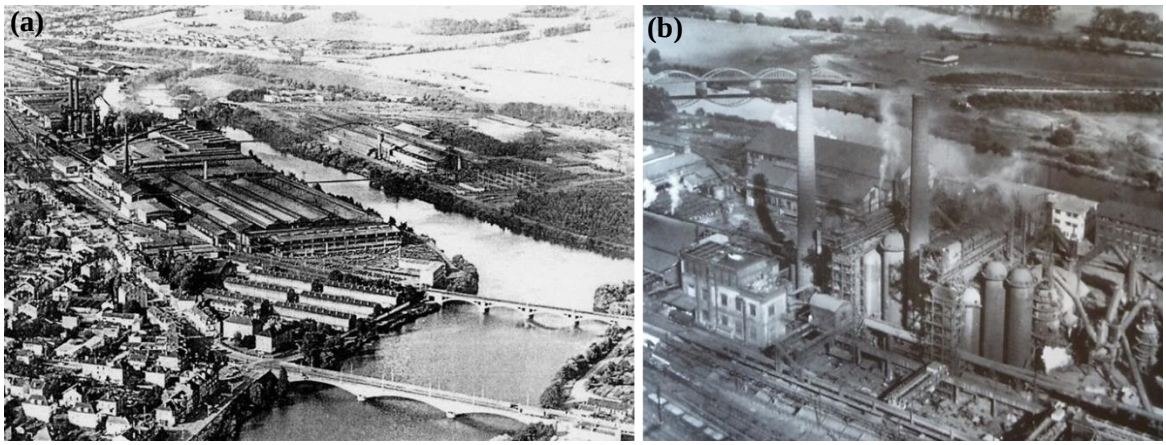


Figure 2 : Vues aériennes de l'usine sidérurgique en 1963 (a) et des hauts-fourneaux dans les années 50 (b) (tirées de Gerber, 2005)

I.2.2. Historique des approvisionnements

La charge des hauts-fourneaux était composée des minerais de Fe et de Mn dans le cas de la production de ferromanganèse, d'agglomérés, de coke en tant que combustible et de fondant, ajouté en vue d'améliorer la fusion de la gangue et des cendres et éventuellement d'autres additifs.

Minerais de Fe : l'usine de Pompey a été approvisionnée avec du minerai de fer lorrain jusqu'en 1972, date à partir de laquelle les hauts-fourneaux ont été alimentés par des minerais brésiliens, australiens et mauritaniens plus riches en Fe et en hématite et non phosphoreux (Geindre, 1966). Le bassin ferrifère lorrain, formé au Jurassique (Aalénien), s'étend de la Belgique au Sud de Nancy. Une discontinuité le sépare en deux parties : le bassin de Briey au Nord et celui de Nancy au Sud, de moindre importance. D'origine sédimentaire, le gisement présente une dizaine de couches de minerai de un à quelques mètres d'épaisseur alternées avec des lits de marnes sur plus de 60 m dans le bassin de Briey et sur 12 m seulement dans le bassin de Nancy (Rideau, 1956; Rogé, 1982 ; Atelier Mémoire Ouvrière). Plusieurs concessions du bassin de Nancy ont alimenté l'usine de Pompey : celle de Ludres de 1873 à 1932, celle de Faulx de 1900 à 1938 puis celle de Saizerais de 1957 à 1973. Le minerai de fer exploité dans les concessions de Giraumont, au Nord-Est de Conflans-Jarny et de La Mourière à Piennes, situées dans le bassin de Briey au Nord du bassin ferrifère lorrain a également été utilisé dans les usines de Pompey à partir respectivement de 1896 et 1910 (Geindre, 1966; Berrar, 2011).

Le minerai de fer lorrain est caractérisé par ses teneurs en Fe relativement faibles (30-35 %), d'où sa dénomination de « minette » et ses teneurs importantes en P, qui ont impliqué le développement de procédés sidérurgiques adaptés (procédé Thomas) pour qu'il puisse être utilisé. Il se présente sous forme d'oolithes, grains ovoïdes de 200 à 500 µm constitués de fines concrétions successives de goethite autour d'un noyau (grain de fer, fragment d'oolithe, grain de quartz ou fragment de coquille ou de test). Le ciment interoolithes est principalement constitué de calcaire et de silice, leur proportion variant selon les couches (Rideau, 1956; Rogé, 1982 ; Atelier Mémoire Ouvrière).

Minerais de Mn : la fabrication du ferromanganèse nécessite l'utilisation de minerais de Mn (à 40 % et plus) et de minerais de Fe, dans le cas où le minerai de Mn ne contiendrait pas suffisamment de Fe. Les minerais de Mn consommés par la sidérurgie française étaient importés de divers pays (Russie, Inde, Afrique de l'Ouest, Brésil, Afrique du Sud, Australie, Maroc) suivant l'évolution du marché international (Truffaut, 2004).

Agglomérés : l'usine de Pompey n'était pas complètement intégrée et ne possédait pas d'agglomération, installation qui permet de fabriquer un matériau constitutif de la charge du haut-fourneau (aggloméré) à partir des fines de minerais et de divers sous-produits de la sidérurgie riches en Fe par mélange et par cuisson. Cependant, en 1963, une installation de préparation de charge comprenant un atelier de concassage-criblage et une chaîne d'agglomération est créée à Saizerais (SNAP, 1963), où seront agglomérés les minerais hématite importés ainsi que les matières ferreuses à recycler (battitures, scories d'aciérie LD, poussières, sable de fonderie, fines de ramassage de hauts-fourneaux, ferromanganèse), qui sont récupérées à l'usine (IRSID, 1984).

Coke : l'usine de Pompey ne comportait pas de cokerie et le coke utilisé provenait des Houillères du Bassin de Lorraine (IRSID, 1984). Les méthodes permettant de générer du coke sidérurgique de bonne qualité à partir du charbon lorrain n'ayant été mises au point que dans les années 50, la sidérurgie lorraine a fait venir la plus grande partie de son coke de la Ruhr jusqu'à cette période.

Fondants : au cours de la fabrication de la fonte, la production de laitier, qui résulte de la fusion de la gangue du minerai, nécessite un indice de basicité (rapport CaO/SiO_2) de la gangue du minerai de 1,4. Or le minerai de fer lorrain présente l'avantage d'avoir des couches avec une gangue tantôt plus calcaire et tantôt plus siliceuse. Le mélange, dans des proportions appropriées, de ces deux types de minerais permet de générer « un lit de fusion auto-fondant », auquel il n'est pas nécessaire d'ajouter un fondant (Rogé, 1981). En revanche, pour la fabrication du ferromanganèse, des fondants calcaires et magnésiens (castine, dolomie), voire barytiques, pouvaient être utilisés pour neutraliser la silice présente dans les minerais de Mn et les cendres de coke et limiter les pertes de Mn dans le laitier (Truffaut, 1989 et 2004). En particulier, de la castine (fondant calcaire) était ajoutée au haut-fourneau lors de la fabrication de fonte au Mn.

I.2.3. Evolution du site du Ban-la-Dame

Dans la première moitié du XXème siècle, l'île a été occupée par un crassier avec plusieurs bassins de décantation délimités par des digues. Une conduite hydraulique traversant la Moselle amenaient les boues produites à l'usine située de l'autre côté de la rivière (Figure 3).

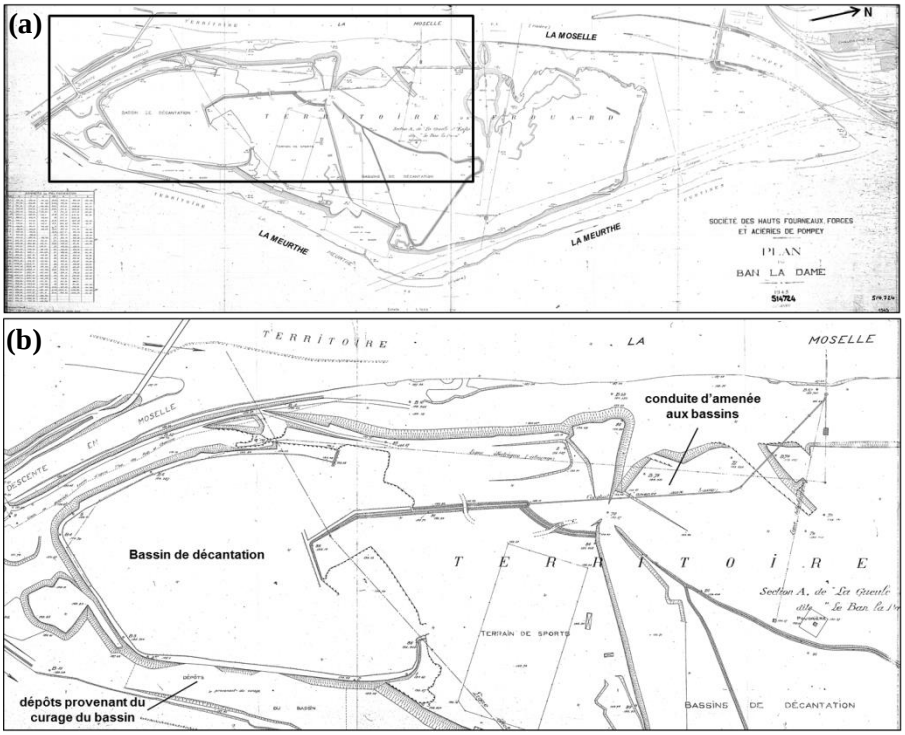


Figure 3 : Plan du site de Ban-la-Dame de 1943 (a) montrant les bassins de décantation et la conduite d'amenée aux bassins traversant la Moselle (b) (échelle 1 :1000) (SNAP, 1943 - Espace Archives ArcelorMittal (plan 514-724))

La date exacte d'arrêt de fonctionnement du bassin étudié n'est pas connue mais plusieurs indices suggèrent que le déversement des boues aurait cessé dans les années 50. L'observation des photographies aériennes du complexe sidérurgique prises depuis 1950 montre que le bassin ne semble plus fonctionner en 1958 mais ne permet pas de déterminer la date exacte de son arrêt (Schwartz *et al.*, 2001). Ceci concorde avec le programme de modernisation de l'usine et d'augmentation des moyens de production puisque des installations (laminoirs, traitements thermiques,…) sont mises en place, à partir de 1957, sur le crassier nivelé du Ban-la-Dame, qui a été relié à l'usine par un pont construit entre 1951 et 1953. De plus, des mesures prises suite à une pollution de la Moselle par le déversement de cyanures en décembre 1946 confortent l'arrêt des bassins à ces dates. En effet, il a été diagnostiqué

que le mauvais fonctionnement du bac de décantation destiné à l'épuration des eaux de lavage des gaz de hauts-fourneaux et le déversement de cyanure de potassium dans la rivière dont le débit était faible en raison de la gelée, étaient à l'origine de la pollution de la Moselle du 21/12/1946 et de la mort de nombreux poissons (Est Républicain des 28-29/12/1946 et des 27-28/12/1947). Suite à cet incident, un arrêté de la cour d'appel de Nancy concernant le déversement des eaux et des boues dans les bassins de décantation des aciéries de Pompey a été pris le 28/07/1948 et un document du directeur technique de l'usine du 10/11/1975 témoigne que cette pollution avait conduit la société à prendre des mesures concernant l'épuration des gaz de hauts-fourneaux et la décyanuration des eaux de traitement. En particulier, l'épuration à sec des gaz a été généralisée aux dépens de l'épuration par voie humide pour limiter les volumes d'eaux polluées et favoriser leur traitement et le déversement de grandes quantités de boues et d'eaux polluées dans des bassins de décantation de grandes dimensions situés à proximité de la Meurthe a été abandonné (fonds archives ArcelorMittal - dossier 167/092 pollution Moselle).
A partir de la fin des années 80, des piézomètres ont été installés pour surveiller la qualité des eaux souterraines en amont et en aval du crassier (annexe 3-2).

I.3. Echelles et dispositifs d'étude

I.3.1. Colonnes lysimétriques

Deux monolithes de sol (2 m de hauteur – 1 m² de surface) ont été prélevés *in situ* dans le bassin de décantation par carottage en juin 2009 par la société Umwelt-Geräte-Technik (UGT) (Figure 4).

Figure 4 : Prélèvement des monolithes de sol dans le bassin de décantation et installation à la station expérimentale du GISFI (d) en juin 2009 : introduction verticale du lysimètre dans le sol à l'aide du dispositif de piquage, pré-découpage de la colonne par le dispositif de fraisage installé au pied et dégagement progressif du lysimètre avec une pelle mécanique (a) jusqu'à 2 m de profondeur puis séparation de la colonne par une lame circulaire (b) et extraction de la colonne (c) (photographies GISFI)

Au cours de l'enfoncement, les monolithes ont été prédécoupés à l'aide d'un dispositif de fraisage installé au pied et dégagés progressivement avec une pelle mécanique. Une fois la profondeur maximale atteinte, le fond a été découpé avec une lame circulaire et les colonnes extraites en conservant le couvert végétal. Les lysimètres ont ensuite été retournés afin de déposer trois couches successives de 5 cm de graviers et de sables filtrants, du plus fin au plus grossier puis remis à l'endroit

avant d'être acheminés et installés à la station expérimentale du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles (GISFI) à Homécourt (54) et introduits dans une cellule enterrée.

I.3.2. Profils de sol

Les deux fosses A et B distantes de 1 à 2 m (Figure 5) correspondent respectivement aux lysimètres A et B. Situées dans la partie Nord-Est du bassin en bordure d'une petite clairière, elles sont entourées d'arbres, les plus proches se trouvant à 2 m. Les profils A et B présentent une stratification sub-horizontale avec une poche de matériaux plus grossiers entre 60 et 120 cm de profondeur pour le profil A. L'ensemble des descriptions et des caractérisations a été mené sur le profil B.

Figure 5 : Profils (c et d) laissés par le prélèvement des deux colonnes lysimétriques en juin 2009 dans la partie Nord-Est du bassin de décantation du Ban-la-Dame à Frouard (a) (vue aérienne IGN-Géoportail)

Le profil B est composé d'une succession de couches sub-horizontales de couleur, de structure et d'épaisseur variées résultant de la décantation d'apports de boues successifs et d'horizons organo-minéral et holorganique, qui se sont formés en surface. Ce profil de type A/C a été découpé en 24 niveaux principaux, dont les délimitations et les principales caractéristiques en termes de structure et de couleur appréciées sur le terrain sont récapitulées en annexe M-1. **En raison de leur origine, le terme « horizon » sera réservé à l'horizon de surface (A1), qui correspond au premier niveau délimité et le terme « couche » sera employé pour nommer les niveaux inférieurs, qui correspondent aux différentes couches de l'horizon C** (Figure 6).

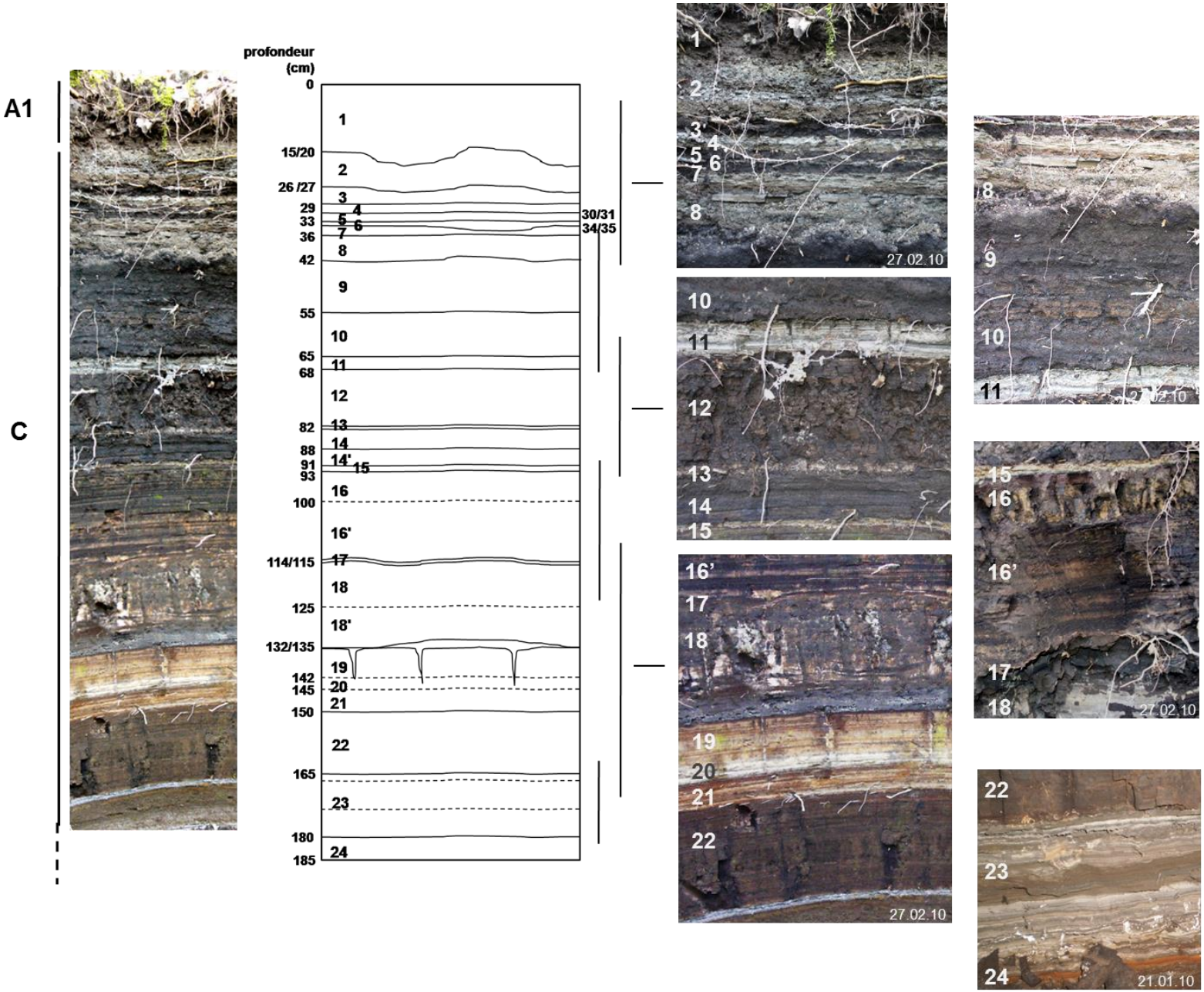


Figure 6 : Profil B de type A/C avec la délimitation de l'horizon A1 et des différentes couches de l'horizon C et leur numérotation

II. Caractérisation de l'état actuel du Technosol

II.1. Prélèvements

II.1.1. Prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés les 17 et 18 mai 2010 dans la fosse B en creusant deux encoches sur les deux côtés de la fosse (Figure 7) à partir de la surface et en descendant couche par couche le long du profil, jusqu'à 1,85 m.

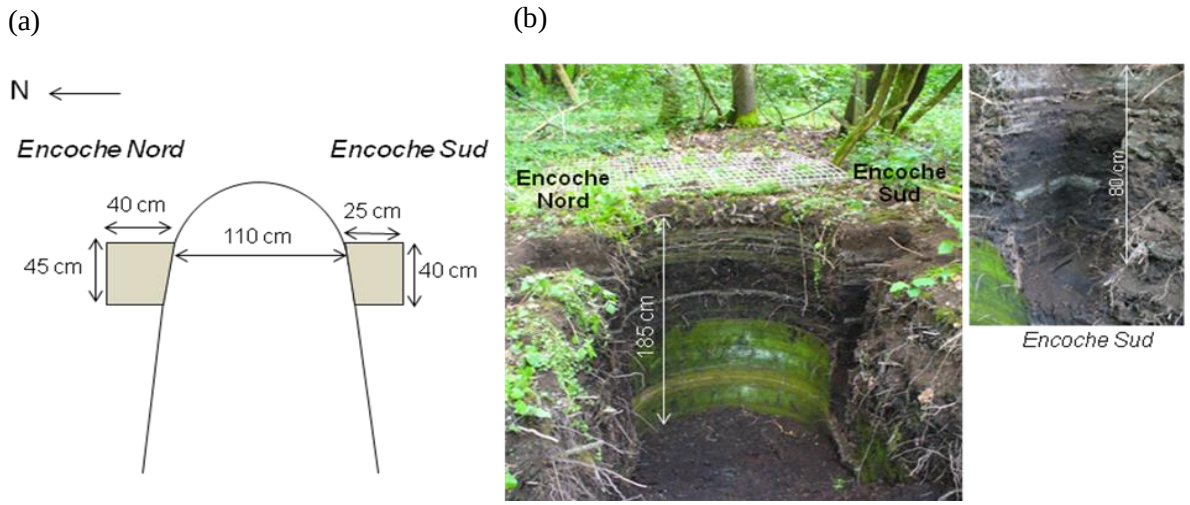


Figure 7 : Localisation des prélèvements dans la fosse B. Les différentes couches ont été prélevées sur les côtés de la fosse (a) en descendant le long du profil laissant ainsi deux encoches (b).

Au total, **27 échantillons** ont été constitués le long du profil entre 0 et 185 cm de profondeur, correspondant aux 24 couches observées et à certaines de leurs subdivisions. Pour chaque couche, 1 à 1,5 kg de sol à humidité du terrain a été prélevé, excepté pour les couches fines. La plupart des échantillons ont été obtenus par mélange des prélèvements effectués dans les deux encoches, de chaque côté de la fosse.

Les échantillons frais ont été homogénéisés après élimination des racines et réduction des agrégats de grande taille. Certaines couches se présentent sous forme de plaques dures composées de fines lamines. Elles ont été fragmentées le plus finement possible, sachant que des morceaux de taille centimétrique ont subsisté.

Les échantillons ont été ensuite séparés en trois fractions : i) pour la mesure de l'humidité de terrain, ii) pour les analyses granulométriques (fraction non séchée et stockées à +4°C) et iii) pour analyses ultérieures (fraction lyophilisée). Après lyophilisation, les échantillons secs et pulvérulents ont été homogénéisés par écrasement des agrégats subsistants et mélange et broyés selon les besoins analytiques.

Les analyses ont été réalisées sur **12 couches contrastées** et suffisamment épaisses réparties le long du profil (annexe M-1). Cette sélection regroupe l'horizon de surface et les couches 2, 9, 11, 12, 14, 16, 18, 19, 22, 23 et 24 (Figure 6).

La **teneur en eau massique** a été déterminée par séchage d'environ 15 g de sol à 105°C jusqu'à masse constante (NF ISO 11465). Pour chaque échantillon, trois répétitions ont été réalisées. Exprimée par rapport à la masse sèche, elle varie de 68 ± 2 % en surface à 377 ± 28 % dans la couche 14 (82-91 cm) avec une moyenne de 236 ± 80 % sur l'ensemble du profil. Le profil hydrique montre une augmentation de la teneur en eau depuis l'horizon de surface jusqu'aux couches 14 et 16 entre 80 et 120 cm puis une diminution avec la profondeur (Figure 8).

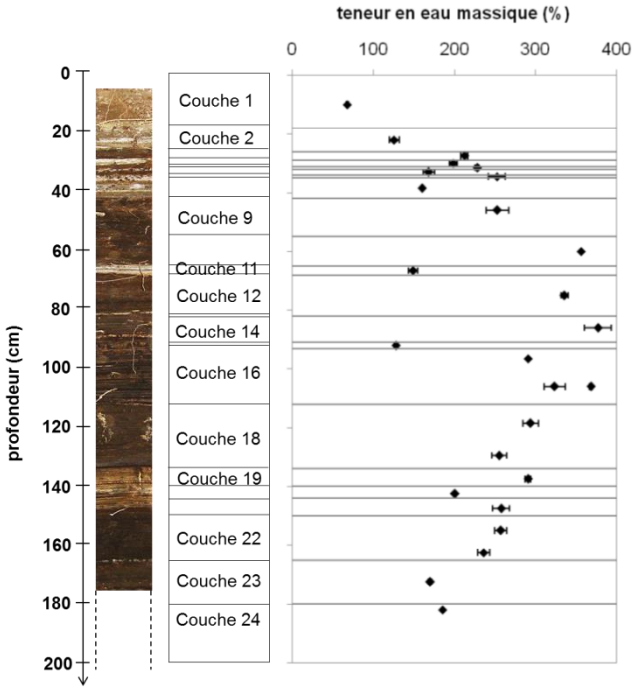


Figure 8 : Profil de distribution de la teneur en eau massique (% de la masse sèche) (mai 2010)

Des **échantillons de sol non perturbés** ont aussi été constitués pour l'étude des propriétés physiques et hydriques. Des cylindres de 251 cm^3 (8 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) de sol à humidité du terrain ont été prélevés dans 11 couches réparties le long du profil, correspondant aux 12 couches sélectionnées, à l'exception de la couche la plus profonde (Tableau 1). Pour chaque couche, cinq cylindres ont été prélevés sur une zone de 40 x 40 cm de surface. Après prélèvement, ils ont été couverts avec deux feuilles de parafilm et stockés à +4°C.

Tableau 1 : Localisation des prélèvements des cylindres de sol non perturbé de 251 cm^3 le long du profil

série de cylindres	profondeur de prélèvement (cm)	couches prélevées
1	5 - 10	1
2	16 - 21	2 (et 1 car la limite 1/2 est ondulée)
3	45 - 50	9
4	65 - 70	11 (et 12 car la couche 11 fait moins de 5 cm)
5	70 - 75	12
6	85 - 90	14 – 14' (la limite 14/14' passe au milieu du cylindre)
7	100 - 105	16'
8	120 - 125	18
9	135 - 140	19
10	155 - 160	22
11	165 - 170	23

Dix cylindres de 250 cm^3 (6,1 cm de hauteur et 7,2 cm de diamètre), conçus pour y insérer des **tensiomètres**, ont été prélevés pour les mesures de rétention en eau et de conductivité hydraulique par la méthode par évaporation (II.3.6). Trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) ont été échantillonnées, correspondant aux profondeurs des sondes dans les lysimètres (III.1.1). Pour les prélèvements à 50 cm et 100 cm de profondeur, trois cylindres ont été pris respectivement dans la couche 9 (45-50 cm) et dans la couche 16 (entre 95 et 105). La limite entre les couches 21 et 22 se situant à 150 cm, deux cylindres ont été prélevés à la limite entre les couches 21 et 22 (entre 145 et 155 cm) et un dans la couche 22 (150-155 cm).

Neuf blocs de sol non perturbé ont été prélevés avec des boîtes de Kubiena (90 x 60 x 50 mm) à huit profondeurs le long du profil, en sélectionnant, notamment, les interfaces entre les différentes couches (Tableau 2). Les boîtes vides ont été enfoncées horizontalement le long du profil puis le bloc a été découpé avec un couteau. Après extraction, les boîtes sont fermées et transportées délicatement au laboratoire.

Tableau 2 : Description des prélèvements de blocs de sol non perturbé pour la confection de lames minces

n° lame	profondeur de prélèvement (cm)	couches prélevées	description du bloc prélevé
3-7	26 - 35	3-4-5-6-7	alternance de couches noires et grises
9	45 - 50	9	couche noire avec petite racine
11	65 - 70	10-11-12	couche grise laminée (11) et les interfaces avec les couches noires et brunes supérieure et inférieure
12	70 - 90	12	couche noire/brune avec une fine couche grise au milieu de la lame
12 (racine)	70 - 90	12	couche noire/brune avec une fine couche grise au milieu de la lame – prélèvement autour d'une racine
16	95 - 110	16	couche ocre avec structures verticales noires (95-100 cm) puis alternance de lamines noires et ocres
18	115 - 125	18	couche noire avec agrégats anguleux et revêtements blanchâtres sur certaines faces
19-21	135 - 145	19-20-21	couche laminée blanc à ocre (partie supérieure plus ocre puis partie plus blanche)
21/22	145 - 155	21-22	interface entre couche blanc à ocre (partie inférieure) et couche noir sous-jacent (22)

II.2. Caractérisations des constituants

II.2.1. Composition élémentaire

Les compositions élémentaires ont été réalisées pour les 12 couches étudiées sur des aliquotes de quelques grammes de matériau lyophilisé et broyé finement avec un mortier et un pilon en agate. Les teneurs totales en éléments majeurs (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 total, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, TiO_2) et les éléments traces (As, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr) ainsi que la perte au feu ont été analysés au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CNRS). Elles ont été déterminées après fusion au $LiBO_2$ et dissolution acide dans HNO_3 des échantillons avec un ICP-OES IRIS Advantage ERS à torche radiale de Thermo pour les éléments majeurs et ICP-MS X7 de Thermo sans préconcentrations des Terres rares et actinides (U, Th) pour les éléments traces (Carignan *et al.*, 2001). Les teneurs en Ag, Li, B, Cl, F, Hg et Se ont été déterminées par dosage en ICP-OES ou par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) suite à une attaque acide ou une combustion pour le Hg.

Les teneurs totales en C, N et S ont été analysées au Laboratoire d'Analyse des Sols (INRA) sur des aliquotes d'un gramme de sol lyophilisé et broyé à 250 µm. Le C total (NF ISO 10694) et le N total (NF ISO 13878) ont été déterminés par combustion sèche en chauffant les échantillons à 1000°C en présence d'oxygène et en quantifiant, après séparation chromatographique, le CO_2 et le N_2 formés. Pour déterminer le S total, l'échantillon a été chauffé à 1400°C et la quantité de SO_2 formée a été quantifiée par un détecteur infrarouge.

La teneur en eau résiduelle à 105°C des échantillons a été mesurée selon la norme NF ISO 11465 sur une prise d'essai est d'environ 10 g des échantillons lyophilisés à Arras. Les teneurs élémentaires ont été corrigées de cette humidité et sont donc exprimées par rapport au sol séché à 105°C. Les humidités résiduelles varient selon les échantillons de 2 à 16 % au SARM et de 5 à 11 % à Arras.

L'analyse des données a été effectuée en utilisant XLSTAT 2010. La matrice de corrélation a été réalisée sur les données centrées et réduites et en prenant pour valeur la moitié de la limite de détection pour les données inférieures aux limites de détection et en utilisant la corrélation de Spearman.

II.2.2. Etude de la minéralogie

L'étude de la minéralogie a été menée en combinant différentes techniques d'observation et d'analyses à différentes échelles et sur différents supports (Tableau 3). Les analyses globales par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge ainsi que des extractions chimiques et la calcimétrie ont été menées des échantillons lyophilisés et finement broyés des 12 couches prélevées.

Tableau 3 : Récapitulatif des techniques analytiques utilisées pour étudier la minéralogie des différentes couches du Technosol

couche	**pro-fondeur**	**analyses globales**			**observations microscopiques - analyses**			**analyses chimiques**
		DRX	**IR**	**Möss.**	**MEB-EDXS**		**MET-EDXS**	**extractions et calcimétrie**
	cm	poudre			section polie	poudre	dépose	poudre
1	0-18	X	X	X	X		X	X
2	18-26	X	X	X	X		X	X
9	42-55	X	X					X
11	65-68	X	X		X		X	X
12	68-82	X	X		X		X	X
14	82-91	X	X		x	x		X
16-16'	93-112	X	X		X+x	x	X	X
18	112-134	X	X					X
19	135-150	X	X					X
22	150-165	X	X					X
23	165-180	X	X	X	X		X	X
24	> 180	X	X					X

DRX : diffraction des rayons X ; IR : spectroscopie infrarouge ; Möss. : spectroscopie Mössbauer ; MEB-EDXS : microscope électronique à balayage couplée à une sonde EDS ; MET-EDXS : microscope électronique à transmission couplée à une sonde EDS
X : échantillons prélevés en mai 2010 ; x : échantillons prélevés en janvier 2010 dans la couche 14 (80-90 cm) et dans la couche 16' (103-117 cm).

Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'identification des phases minérales cristallisées majeures (analyse qualitative). Elle donne une information massique globale sur l'échantillon. Les analyses par diffraction des rayons X ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (CNRS-UL) avec un diffractomètre Bruker D8 Advance, muni d'une source au cobalt (Co Kα1 λ = 1,789 Å). Les mesures ont été effectuées entre 3 et 64° (2θ) avec un pas de 0,035° et un pas de temps de 540 à 570 s sur une prise d'essai d'un gramme de sol finement broyé.

Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT) est une spectroscopie d'absorption permettant de détecter les vibrations caractéristiques (élongation, déformation et rotation) des liaisons chimiques des phases minérales. Cette technique permet de faire une analyse qualitative des phases minérales présentes. Les analyses par spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse ont été réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (CNRS-UL) avec un spectromètre IR-FT en réflexion diffuse (DRIFTS IFS 55 Bruker). Le mode en réflexion diffuse donne une information de surface et

amplifie les bandes de faible intensité, ce qui permet de détecter des phases minérales présentes en faible quantité. Les analyses ont été effectuées sur des aliquotes d'une centaine de milligrammes de sol finement broyé (80 µm) et mélangées avec du KBr puis pressées sous forme de pastille afin de les étaler et de mieux visualiser les composés de surface.

Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une spectroscopie d'absorption, qui s'applique aux solides et permet d'étudier notamment les composés du fer. Les analyses en spectroscopie Mössbauer ont été réalisées sur les échantillons des trois couches les plus riches en Fe total, à savoir l'horizon de surface (0-18 cm), la couche sous-jacente (18-26 cm) et la couche 23 (165-180 cm), qui contiennent respectivement 21, 13 et 12 % de Fe total. Les analyses ont été réalisées sur environ 1 g d'échantillon lyophilisé et broyé. Elles ont été opérées par transmission à température ambiante au Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (CNRS-UL) avec un spectromètre à accélération constante et un analyseur multicanal 512 (Halder Elektronic GMBH) munie d'une source 50 mCi de ^{57}Co dans une matrice maintenue à température ambiante. Les spectres ont été traités pour enlever le bruit de fond. La vitesse a été calibrée avec une feuille de 25 µm de α-Fe à température ambiante et les déplacements isomériques sont donnés par rapport à cette référence. Les échantillons ont été introduits dans le cryostat (Advanced Research Systems). Toutes les mesures ont été réalisées dans une gamme de vitesse de ±11 mm.s^{-1}. La quantité de matériaux étant optimisée (10 mg de Fe par cm²), les spectres obtenus ont été traités par ajustement en minimisant le χ^2 avec une somme des courbes lorentziennes à l'aide du logiciel Recoil de Lagarec et Rancourt (University of Ottawa, Canada).

Microscopie électronique à balayage

Les analyses en MEB couplée à un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (MEB-EDXS) ont été réalisées sur des sections polies, qui ont été réalisées à partir des échantillons lyophilisés des couches 1, 2, 11, 12, 16 et 23 au laboratoire de lithopréparation (Université de Lorraine). Une aliquote des échantillons en poudre a été mélangée avec de la résine dans un moule. Après séchage à l'étuve, la surface de la section a été polie. Des sections ont été préparées à l'Ecole Nationale Supérieure de Géologie (UL, Vandoeuvre-lès-Nancy) pour les échantillons prélevés en janvier 2010 pour des essais préliminaires dans les couches 14 et 16', de morphologie et de composition contrastées. Ces échantillons ont également été passés sous forme de poudre collée sur un scotch double-face sur un porte-échantillon, ce qui permet d'observer la morphologie des particules. Les observations et analyses en MEB-EDXS sont été réalisées au Service Commun de Microscopies Electroniques et Microanalyses X (SCMEM) (Université de Lorraine). Avant passage au MEB, les sections polies et les préparations avec de la poudre ont été métallisées par dépôt d'une fine couche de carbone. Les échantillons des couches 1, 2 et 11 ont été passés sur le MEB à effet de champ Hitachi S-4800 équipé d'une sonde EDS sous une tension d'accélération de 15 keV. Les pourcentages massiques et atomiques sont normalisés à 100. Les observations ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés. Les échantillons des couches 12, 16 et 23 ont été passés sur le MEB à effet de champ Jeol J7600F équipé d'un spectromètre EDS de type SDD couplé à un spectromètre WDS Oxford Wave. Les analyses ont été sous une tension d'accélération de 15 keV avec la sonde EDS en mode semi-quantitatif. L'oxygène est calculé par stœchiométrie et les pourcentages atomiques sont normalisés à 100. Les observations ont été réalisées en mode électrons rétrodiffusés.

Microscopie électronique à transmission

Des observations et analyses complémentaires des particules plus fines ont été réalisées en MET-EDXS sur des déposes. Une aliquote des échantillons lyophilisés a été mise en suspension dans de l'éthanol et passée aux ultrasons. Une goutte de chaque suspension a été déposée sur des films de carbone supportés par des grilles en Cu. Les observations, analyses et clichés de diffractions ont été réalisés au SCMEM sur le microscope électronique à transmission Philips CM20 à 200 kV couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie des photons X (MET-EDXS). Des observations et analyses de coupes ultrafines ont également été effectuées dans les mêmes conditions.

Analyses chimiques

La proportion de certaines phases minérales a été appréciée à partir des mesures de calcimétrie pour les carbonates (II.4.1) et les extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson pour les

aluminosilicatées et ferrifères (II.4.1). Ainsi, les teneurs en allophanes, aluminosilicates amorphes hydratés, peuvent être estimées à partir des résultats des extractions à l'oxalate (Tamm) par la formule proposée par (Parfitt et Wilson, 1985) : allophanes = 7,1 x Si_o avec Si_o la teneur en Si extraite à l'oxalate. Les teneurs en ferrihydrite ($5Fe_2O_3.9H_20$) peuvent être estimées à partir des extractions à l'oxalate (Tamm) par la formule proposée par Childs (1985) : ferrihydrite = 1,7 x Fe_o avec Fe_o la teneur en Fe extraite à l'oxalate.

II.2.3. Etude de la matière organique

La matière organique a été caractérisée de manière qualitative et quantitative en combinant différentes techniques analytiques pour les 12 couches étudiées le long du profil du Technosol(Figure 9).

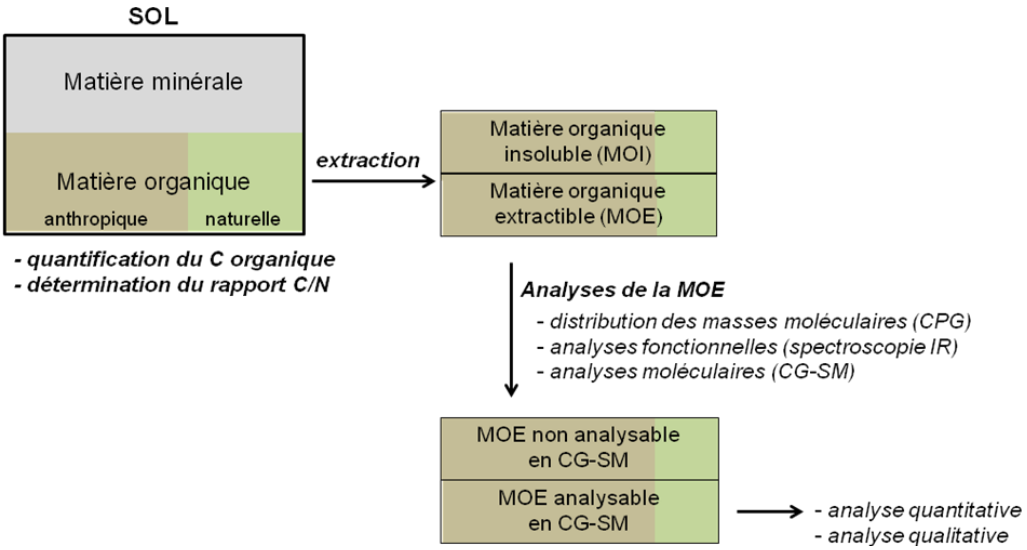


Figure 9 : Démarche de caractérisation des constituants organiques du Technosol et de leur origine

Les teneurs totales en C et N ont été déterminées selon la procédure décrite en II.2.1 et celles en carbonates selon la procédure décrite en II.4.1. La teneur en C organique a été calculée en retirant la teneur en carbone lié aux carbonates à la teneur en carbone total, selon la formule suivante :

$$\mathbf{C_{org} = C_{total} - 0{,}12 \times CaCO_{3total}} \qquad \textbf{(Équation 1)}$$

Les résultats sont exprimés en $g.kg^{-1}$ de sol lyophilisé.

L'extraction de la matière organique et les analyses de la matière organique extractible (MOE) ont été réalisées au Laboratoire Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques (G2R) (CNRS-UL, Vandoeuvre-lès-Nancy).

Extraction de la matière organique

L'extraction de la matière organique a été réalisée sur des échantillons lyophilisés, broyés et tamisés à 500 µm en utilisant un extracteur Dionex ASE 200. Les cellules d'extraction en acier ont été remplies avec deux filtres en fibre de verre de porosité 0,7 µm, 5 g de Cu activé pour éliminer le soufre moléculaire, 1 g de sulfate de sodium pour enlever l'eau résiduelle de l'échantillon et à nouveau deux filtres. Les cellules ainsi préparées ont été rincées par extraction à blanc au Dionex avec un mélange méthanol/dichlorométhane (1 :1, v/v) à 150°C et à 130 bars. Cinq à 10 g d'échantillons ont ensuite été introduits dans les cellules en fonction de leur teneur en carbone organique et de la quantité disponible. La matière organique extraite (MOE) a été obtenue par deux extractions successives avec du dichlorométhane (DCM) à 130°C et 130 bars. Les extraits récupérés ont été concentrés par évaporation du solvant sous flux d'azote dans un évaporateur automatique Turbovap LV à 35°C puis ramenés à 5 ou à 10 mL dans du DCM selon la charge des extraits. Le taux d'extrait a été déterminé par évaporation d'une aliquote des extraits (1 mL pour les extraits dilués à 5 mL et 3 mL pour ceux dilués à 10 mL) et par pesée de l'extrait sec.

Chromatographie à perméation de gel (GPC)

La chromatographie à perméation de gel est une chromatographie en phase liquide permettant de séparer les molécules selon leur masse moléculaire. Les solutions à analyser sont injectées dans une chaîne de chromatographie liquide équipée d'une colonne à perméation de gel (GPC). Les molécules de petite taille, qui sont davantage retenues dans la porosité du gel polymère, sortent plus tard. Les molécules ainsi séparées sont détectées en sortie de colonne (absorbance, fluorescence). Les extraits bruts ont été dilués à 0,69 $mg.mL^{-1}$ dans du tétrahydrofurane (THF) stabilisé avec 0,025% de BHT. Ils ont été analysés par HPLC (Hewlett Packard) équipée d'une colonne pLgel mixed E (Varian) et par un détecteur à barrettes de diodes (DAD G1315A HP Series 1100) permettant de mesurer l'absorbance à 254 nm. Le calibrage préalable de l'appareil (étalonnage de masses de 162 à 38600 Da) permet d'obtenir la distribution des masses moléculaires et la masse moléculaire moyenne à partir de l'élugramme, exprimé en fonction du temps de rétention.

Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une spectroscopie d'absorption permettant de détecter les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques des molécules présentes dans un matériau et donc ses fonctions chimiques. Les extraits secs ont été analysés en spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (CNRS-UL) sur un spectromètre infrarouge Bruker IFS 55 couplé à un microscope Multipurpose Bruker IR doté d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

Chromatographie en phase gazeuse couplée à spectroscopie de masse (CPG-SM)

La chromatographie en phase gazeuse permet de séparer les molécules en fonction de leur taille et de leur polarité. L'échantillon est injecté sous forme gazeuse et entraîné par un flux d'hélium à travers une colonne de silice très fine (0,25 mm de diamètre et 60 m de longueur), à l'intérieur de laquelle est greffée une phase solide non polaire retenant les composés. Au cours de la chromatographie, la température augmente et les composés séparés sortent successivement du tube pour être envoyé au spectromètre de masse, qui assure la détection des molécules. Dans la chambre d'ionisation, elles sont bombardées par un faisceau d'électrons de 70 eV, ce qui entraîne leur ionisation et parfois leur fragmentation, selon des règles précises. Les ions sont ensuite sélectionnés selon leur rapport masse/charge (m/z) dans l'analyseur puis vont frapper le détecteur. Le spectre de masse obtenu (ion et fragments) constitue le fragmentogramme, qui est caractéristique d'une molécule donnée. A l'aide de ces spectres et des temps de rétention des composés, il est possible d'identifier les molécules présentes sur le chromatogramme. La quantification des composés repose sur la relation linéaire existant entre l'aire d'un pic correspondant à une molécule donnée sur le chromatogramme et la concentration de ce composé dans la solution dosée. Les constantes linéaires sont déterminées par calibration de l'appareil avec des solutions de concentration croissante et connue. Cependant, pour s'affranchir des effets de matrice, des standards internes, molécules perdeutérées proches des molécules à doser, sont injectés avec les échantillons. Des analyses moléculaires de la matière organique extraite dans les 12 couches ont été réalisées par CPG-SM de manière qualitative et quantitative.

Analyse qualitative : certains composés polaires pouvant interagir avec la phase solide de la colonne, une réaction de silylation a été préalablement opérée sur les extraits, permettant de transformer les groupements alcools et carboxyliques respectivement en triméthylsilyl éthers et triméthylsilyl esters. Une quantité de 500 µL d'extrait brut dilué à 5 ou à 10 mL a été introduite dans des tubes passeurs. Les échantillons évaporés ont été repris en ajoutant 250 µL de solvant (DCM) et de 250 µL de BSTFA (N, O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide) puis chauffés à 60°C pendant 15 min pour activer la silylation. Les extraits silylés ont été analysés qualitativement sur le GC73 par un chromatographe Agilent Technology 6890 N couplé à un spectromètre de masse Agilent Technology 5973 Inert Mass Selective Detector. Les proportions des différents composés détectés sont obtenues par intégration de l'aire des pics sur le chromatogramme et rapportées à l'aire totale des composés détectés.

Analyse quantitative : les 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de la liste de l'US-EPA et certains composés aromatiques polycycliques (CAP) ainsi que les *n*-alcanes (de C_{11} à C_{40} et le pristane et le phytane) ont été dosés dans les extraits bruts sur un CG-SM Shimadzu. Les standards internes ajoutés sont les *n*-alcanes perdeutérés en C_{16}, C_{20}, C_{24} et C_{30}, le naphtalène D8, l'acénaphtène

D10, le phénanthrène D10, le chrysène D12 et le pérylène D12. Pour chaque échantillon, 50 µL de standard interne à 16 ppm ont été ajoutés à 150 µL d'extrait brut afin d'obtenir une concentration finale de 4 ppm.

II.3. Mesures de propriétés physiques et hydriques

II.3.1. Paramètres étudiés et échantillons

L'ensemble des paramètres physiques et hydriques mesurés est présenté dans le Tableau 4. Les mesures réalisées sur les cylindres de 251 cm^3 ont été effectuées sur les mêmes échantillons en trois réplicats en suivant la succession d'étapes présentée dans le Tableau 5, selon les protocoles décrits dans les parties suivantes.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des paramètres physiques et hydriques mesurés

paramètre	technique analytique	échantillons
Texture/distributions granulométriques		
texture	texture sans et avec décarbonatation	échantillons lyophilisés pulvérulents (n=12)
distribution granulométrique	granulométrie laser sans et avec ultrasonication	échantillons lyophilisés pulvérulents (n=12)
distribution granulométrique et récupération des fractions stables à l'eau	fractionnement granulodensimétrique à l'eau	échantillons frais (n=12)
Structure		
macrostructure	observations	profil (in situ)
microstructure	observations au stéréomicroscope + MEB-EDX	lames minces
Espace poral (volume et distribution)		
masse volumique apparente sèche (ρ_{as})	méthode du cylindre	cylindres de sol non perturbés frais de 251 cm^3 (n=11)
masse volumique réelle (ρ_d)	pycnométrie	aliquote de sol sec des cylindres de sol de 251 cm^3 (n=10)
porosité totale (ε)	calcul à partir de ρ_{as} et ρ_d	cylindres de sol non perturbés frais de 251 cm^3 (n=10)
porosité capillaire (ε_{cap})	mesure de la teneur en eau volumique après remontée capillaire	cylindres de sol non perturbés frais de 251 cm^3 (n=11)
distribution de la porosité	exploitation de la courbe de rétention en eau	
Surface spécifique		
surface spécifique (SSA)	adsorption de gaz	échantillons lyophilisés pulvérulents (n=12)
Rétention en eau		
courbe de rétention en eau h(θ)	presses à membranes (6 pressions successives) et séchage	cylindres de sol non perturbés de 251 cm^3 (n=11)
courbe de rétention en eau h(θ)	ku-pF (méthode par évaporation) + modélisation	cylindres de sol non perturbés de 250 cm^3 (n=3)
Conductivité hydraulique		
conductivité hydraulique à saturation K_s	perméamètre à charge constante	cylindres de sol non perturbés de 251 cm^3 (n=11)
conductivité en conditions insaturées K(θ)	ku-pF (méthode par évaporation) + modélisation	cylindres de sol non perturbés de 250 cm^3 (n=3)
conductivité proche de la saturation K(θ)	infiltromètre à disques	*in situ* (bassin et lysimètres)

Tableau 5 : Récapitulatif chronologique des paramètres physiques mesurés sur les cylindres de sol non perturbé de 251 cm^3

mesure	paramètre étudié
pesée à humidité du terrain	humidité du terrain
remontée capillaire	porosité capillaire
perméamètre à charge constante	conductivité hydraulique à saturation
presse à membrane (6 pressions successives)	humidités caractéristiques et courbe de rétention d'eau
séchage à 30°C	courbe de rétention d'eau influence de la dessiccation sur la structure (retrait)
séchage à 105°C	détermination des teneurs en eau pour humidité du terrain, porosité capillaire, courbe de rétention d'eau et de la densité apparente
remontée capillaire	réhydratation – influence du séchage sur la capacité de rétention en eau
pycnométrie à He (sur matériau séché à 105°C et broyé)	densité solide

II.3.2. Observations structurales

La structure a été observée à différentes échelles, sur le terrain le long du profil (macrostructure) et sur les lames minces à l'aide de microscopes optique et électronique (microstructure).

Les blocs de sol non perturbés prélevés sur le terrain à huit profondeurs (II.1.1.) ont été d'abord séchés à l'acétone, puis imprégnés dans de la résine et séchés à 35°C. Après durcissement de la résine, ils ont été ensuite sciés pour les individualiser et les boîtes de prélèvement retirées. Une ou deux lames minces de cinq sur huit cm ont été réalisées pour chaque bloc. Une face du bloc a été polie et collée sur une lame de verre puis le bloc a été aminci avec une rectifieuse pour atteindre une épaisseur de 30 µm. Il est à noter que le fort retrait des matériaux lors du séchage des blocs a engendré la formation de fissures visibles sur les lames minces.

Les lames minces ont été observées avec un stéréomicroscope Leica MZ FLIII (grandissement x8 à x100). Dans le but de préciser la nature de certains traits morphologiques, certaines lames minces ont été découpées (4,5x3 cm) et métallisées (dépôt d'une fine couche de carbone). Elles ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB-EDXS) au SCMEM sur le MEB à effet de champ JEOL J7600F sous une tension d'accélération de 15 keV et en mode semi-quantitatif avec l'oxygène calculé par stœchiométrie.

II.3.3. Analyses granulométriques

La répartition en taille des particules et des associations de particules des matériaux ont été étudiées en combinant différentes techniques d'analyses granulométriques précédées ou non de traitements des échantillons afin d'éliminer certains agents liants (matière organique, carbonates) et/ou en leur faisant subir différentes forces de dispersion (agitation dans l'eau, ultrasonication) dans le but d'étudier la stabilité des associations organo-minérales et de mettre en avant le rôle de certains constituants (matière organique, carbonates) dans ces associations.

Distribution granulométrique des particules élémentaires (texture)

La détermination de la distribution pondérale des cinq fractions granulométriques sans et avec décarbonatation préalable (NF X 31-107) a été réalisée sur les 12 échantillons prélevés le long du profil de sol, par le Laboratoire d'Analyse des Sols (INRA Arras). Ces matériaux ne présentent pas d'éléments grossiers (supérieur à 2 mm).

Texture sans décarbonatation : la granulométrie (cinq fractions) sans décarbonatation a été réalisée sur une prise d'essai de 10 g. Les sables grossiers ont été séparés par tamisage à 200 µm après destruction préalable de la matière organique par ajout d'eau oxygénée. Une dispersion par un court passage aux ultrasons en présence d'un dispersant [$(NaPO_3)_6$ + Na_2CO_3] a été opérée avant la séparation des autres

fractions. Pour les fractions inférieures à 50 µm, des prélèvements successifs à la pipette de Robinson ont été effectués dans la suspension de sol au cours de la sédimentation. Les proportions ont été déterminées par pesée des fractions prélevées après séchage. Les sables fins ont été récupérés par tamisage humide à 50 µm. Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale, la somme des cinq fractions étant égale à 100 %.

Texture avec décarbonatation : pour la granulométrie après décarbonatation, le même protocole a été appliqué après une étape de détermination de la teneur en carbonates et leur destruction par ajout d'acide chlorhydrique. Les sels solubilisés par l'attaque acide ont été éliminés par décantations successives avant destruction de la matière organique par l'eau oxygénée. La dispersion finale a été réalisée avec des résines sodiques. Les résultats sont exprimés par rapport à la phase minérale sans les carbonates de calcium, la somme des cinq fractions et de la teneur en carbonates de Ca est égale à 100 %.

Distribution granulométrique par granulométrie laser

La distribution granulométrique a également été établie sur les 12 couches sans destruction préalable des agents liants par granulométrie laser en faisant varier la force de dispersion mécanique (avec ou sans ultrasonication). Les analyses par granulométrie laser ont été effectuées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) avec un granulomètre laser Sympatech Helos pour une gamme de mesure de 4,5 µm à 875 µm.

Pour chaque couche, une aliquote de 50 à 200 mg d'échantillon lyophilisé a été introduite dans la cuve du système de dispersion avec 450 mL d'eau déminéralisée. Un agitateur intégré à double palles permet de créer une suspension homogène, sur laquelle est envoyé le faisceau laser. Deux séries de deux mesures de 10 s ont été réalisées : une sur la suspension simplement agitée mécaniquement et une après application d'ultrasons pendant 120 s (puissance 25 W et fréquence 35 KHz) afin de briser les associations organo-minérales. Les calculs ont été opérés en utilisant le mode diffraction laser haute résolution et la théorie de Fraunhofer, qui ne prend en compte que la diffraction du rayon laser par les particules. Ils permettent d'obtenir la distribution volumique cumulée de la taille des particules et associations de particules. A partir de cette courbe cumulée est déduite la distribution volumique, en traçant la différence de volume (%) entre deux valeurs de taille de particule (diamètre équivalent). Cette représentation permet de mettre en évidence les modes de distribution de la taille des particules et de déterminer les fractions sensibles à l'action des ultrasons. Les courbes tracées représentent la moyenne des deux mesures réalisées.

Fractionnement granulodensimétrique à l'eau

Le fractionnement granulodensimétrique à l'eau permet de conserver les associations organo-minérales et les forces de dispersion appliquées (agitation dans l'eau pendant 1 h pour les fractions grossières et de 16 h supplémentaires pour les fractions fines) sont faibles. Cette technique permet ainsi de déterminer la distribution pondérale des cinq fractions stables à l'eau et de les récupérer en vue de leur observation et analyse.

Le fractionnement a été réalisé sur des échantillons stockés au frais des 12 couches préalablement tamisés à 2 mm en laissant ressuyer et en tamisant progressivement. Certaines couches se présentent sous forme de plaques consolidées, elles ont été fragmentées de façon à passer au travers du tamis. Le protocole a été appliqué sur quatre répétitions pour chaque couche (Figure 10). La teneur en eau massique a été déterminée sur une aliquote (trois répétitions) par séchage à 50-60°C pendant 48h. Une aliquote de 30 g d'échantillon frais tamisé à 2 mm a été mise en contact avec 200 mL d'eau déminéralisée et agitée par retournement pendant une heure à 15 $tr.min^{-1}$. La suspension a été versée à travers deux tamis superposés de 200 µm et 50 µm permettant de récupérer les sables grossiers (200-2000 µm) et les sables fins (50-200 µm) par rinçage. Les deux fractions ont été séchées à 50-60°C et pesées. La suspension contenant les fractions fines a été agitée pendant 16 h par retournement à 15 $tr.min^{-1}$ puis versée dans une allonge de 1L. La distribution des fractions a été opérée selon la méthode dite à la pipette de Robinson. La suspension a été agitée manuellement pendant 1 min puis trois prélèvements de 25 mL successifs ont été réalisés à une profondeur de l'allonge et à un temps donnés au cours de la sédimentation (dépendant de la taille des particules et de la température) pour

récupérer successivement une aliquote des fractions inférieures à 50 µm, à 20 µm et à 2 µm. Les prélèvements ont été séchés à 50-60°C et pesés. Les résultats sont exprimés en fonction de la masse sèche, la somme des cinq fractions étant ramenée à 100%. Les résultats des argiles prennent en comptent les sels solubles. Enfin, pour récupérer les fractions fines, la suspension a été agitée manuellement dans l'allonge pendant 1 min puis laissée sédimenter. Les 30 premiers cm de la suspension ont été récupérés par siphonage. L'opération a été réitérée jusqu'à récupération complète des argiles. Le même principe a été appliqué ensuite pour la récupération des limons fins (2-20 µm). Les limons grossiers constituent le fond de l'allonge après récupération des autres fractions. Les fractions fines ont été ensuite concentrées par centrifugation à 4000 tr.min^{-1} pendant 30 minutes pour les argiles, 5 à 15 min pour les limons fins et 15 min pour les limons grossiers et stockées à +4°C. Le matériel a été décontaminé au bain acide nitrique avant utilisation pour éviter les contaminations de métaux.

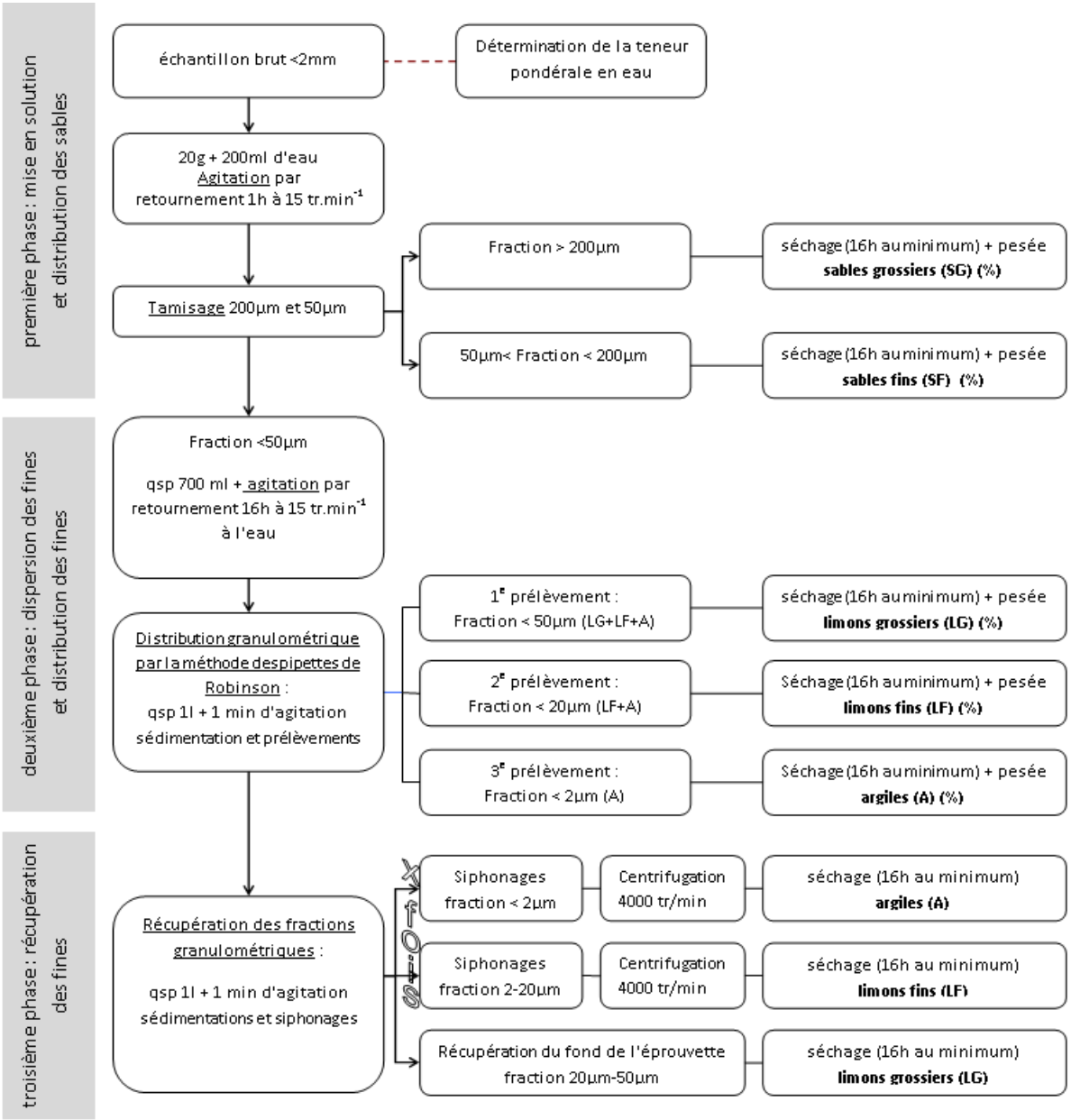


Figure 10 : Protocole du fractionnement granulodensimétrique à l'eau sans traitement préalable pour déterminer la distribution pondérale et de la récupération de cinq fractions : argiles (0-2 µm), limons fins (2-20 µm), limons grossiers (20-50 µm), sables fins (50-200 µm) et sables grossiers (200-2000 µm) (protocole réalisé par A.Bouchard, LSE)

II.3.4. Masses volumiques et porosités

La porosité totale, qui représente le volume des vides sur le volume total du sol, a été appréciée à partir de la masse volumique apparente sèche et de la masse volumique réelle.

Masse volumique apparente sèche

La masse volumique apparente sèche (ρ_{as}) est définie comme le rapport de la masse solide sur le volume apparent total à l'humidité du terrain au moment du prélèvement ($\rho_{as}=M_s/V_t$). Elle a été déterminée, selon la méthode des cylindres, par pesée des cylindres de 251 cm^3 prélevés sur le terrain après séchage à 105°C jusqu'à masse constante. Les mesures ont été réalisées sur trois répétitions.

Masse volumique réelle (ou masse volumique du solide)

La masse volumique réelle (ρ_d) représente la masse volumique des particules (minérales et organiques) et est définie comme le rapport de la masse du solide sur le volume du solide ($\rho_d=M_s/V_s$). Le volume du solide a été déterminé par pycnométrie à He (Micromeritics AccuPyc 1330) au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. Les mesures ont été réalisées sur une aliquote de 2 à 3 g des échantillons prélevés dans les cylindres de 251 cm^3 et préalablement séchés à 105°C, broyés au mortier en agate et tamisés à 100 µm. Pour chaque couche, trois échantillons ont été analysés (provenant de trois cylindres) et pour chaque échantillon, deux séries de mesures de volumes (soit 30 mesures au total) ont été effectuées.

Porosité totale

La porosité totale (ε) a été déduite des mesures de la masse volumique apparente sèche (ρ_{as}) et de la masse volumique réelle (ρ_d) selon la formule suivante : $\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{as}}{\rho_d}$ **(Équation 2)**

Porosité capillaire

La porosité capillaire a été estimée par la teneur en eau après saturation par remontée capillaire dans les cylindres de 251 cm^3 à humidité du terrain conservés à 4°C. Les feuilles de parafilm de chaque côté des cylindres ont été enlevées et deux membranes, une grossière (maille 1,5 x 2 mm) et une fine maintenues à l'aide d'un élastique sur la partie inférieure du cylindre ont été installées afin de retenir la terre lors des différentes mesures. Les cylindres ainsi préparés ont été placés dans une boîte en PVC sur une plaque de PVC de maille de 2x20 mm située à quelques cm du fond de la boîte. La boîte a été remplie d'eau déminéralisée jusqu'à 1-2 mm au-dessus du plan de contact entre les cylindres et la grille en PVC puis fermée. La remontée capillaire a duré au moins 48 h, excepté pour les cylindres de la couche 18 (21 et 22 h). Cependant, des mesures intermédiaires réalisées pour certains cylindres montrent que la différence de masse après une remontée capillaire de 24h et de 48h est inférieure à 0,5 %. Enfin, les cylindres de sol saturé ont été pesés afin de déterminer la teneur en eau par différence entre la masse des cylindres séchés à 105°C.

II.3.5. Adsorption de gaz (surface spécifique)

Les mesures d'adsorption de gaz ont été effectuées sur les 12 échantillons préalablement lyophilisés et réduits granulométriquement pour éliminer les agrégats les plus grossiers. Les isothermes d'adsorption et de désorption du diazote à la température de l'azote liquide (77 K) ont été obtenues avec un appareil Sorptomatic 1990 (Thermo Scientific) au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés. Afin de dégazer les échantillons, ils ont été préalablement chauffés à 110°C pendant 16h, avec une rampe de 0,1°C.min^{-1}. La surface spécifique a été déterminée à partir de l'équation BET.

II.3.6. Etats et mouvements de l'eau

Deux relations permettent de caractériser le comportement hydrodynamique d'un sol, à savoir la courbe de rétention en eau ($h(\theta)$) et la fonction conductivité hydraulique ($K(h)$).

Détermination de la courbe de rétention en eau par presses à membrane et séchage

La courbe de rétention en eau a été obtenue en mesurant la teneur en eau à plusieurs potentiels de pression matricielle fixés en imposant des contraintes hydriques à l'aide de presses à membrane

(pression pneumatique) puis par séchage. Les mesures ont été effectuées sur les cylindres de 251 cm^3 après détermination de la conductivité hydraulique à saturation et enlèvement de la membrane grossière.

Presses à membrane : les cylindres de sol entourés par la membrane fine ont été saturés par remontée capillaire pendant 48 h sur une plaque poreuse puis introduits dans des presses à membrane (Labotest), dans lesquelles ont été appliquées successivement six pressions croissantes (10, 33, 100, 300, 700 et 1500 kPa) par application d'air comprimé. Pour chaque potentiel de pression imposé, la durée dans la presse a été d'une semaine soit de 170 h environ (sauf pour les couches 22 et 23 pour lesquelles les durées de passage varient de 48 à 164 h selon les pressions et pour la couche 9, la pression à 1500 kPa a été maintenue au minimum 48 h). Les couches 22 et 23 n'ont pas subi de mesure à 700 kPa.

Les échantillons ont été pesés entre chaque passage à une pression donnée et n'ont pas été resaturés entre les mesures, excepté si des problèmes rencontrés au cours de la mesure (par exemple chute de pression) nécessitaient de recommencer la mesure. Les plaques poreuses ont été saturées 48 h avec eau déminéralisée avant usage et ont été changées afin d'utiliser les plaques adaptées aux pressions exercées (mesures à 10 et 33 kPa sur une plaque 100 kPa, à 100 et 300 kPa sur une plaque 300 kPa et à 700 et 1500 kPa sur une plaque 1500 kPa).

Séchage : les cylindres de sol ont ensuite été pesés après 48 h de séchage à l'étuve à 30-35°C, contrainte qui peut être considérée comme équivalente à pF 6 (-100 000 kPa) (Poulenard, 2000). Le séchage à cette température a été poursuivi jusqu'à atteinte de la masse constante, ce qui correspond à une durée de 250-350 h. Certains échantillons se rétractant lors du séchage, le changement de volume a été estimé par mesure avec une règle graduée. Enfin les échantillons ont été séchés à 105°C jusqu'à obtention de la masse constante afin d'obtenir la masse sèche et le volume sec de référence pour le calcul des teneurs en eau. Ce séchage peut être assimilé à pF 6,6 (-400 000 kPa) (Poulenard, 2000). Les couches 22 et 23 n'ont pas été préalablement séchées à 30°C.

Influence du séchage : dans le but d'évaluer l'influence du séchage sur la capacité de rétention d'eau, les cylindres de sol ont été remis à saturer pendant 48h par remontée capillaire, selon le protocole décrit en II.3.4., excepté pour les couches 22 et 23 dont les échantillons ont été resaturés sur une plaque poreuse. La mesure n'a pas été réalisée pour les couches 8 et 9. L'influence du séchage sur la structure et la capacité de rétention en eau a été apprécié au travers du calcul de la différence de volume ($\Delta V_{séchage}$) et de teneur en eau ($\Delta\theta_{séchage}$) des échantillons de sol saturés par remontée capillaire avant et après séchage à 105°C selon les formules suivantes :

$$\mathbf{\Delta Vséchage} = \frac{(Vcap - Vresat)}{Vcap} \times 100 \qquad \textbf{(Équation 3)}$$

$$\mathbf{\Delta\theta séchage} = \frac{(\theta cap - \theta resat)}{\theta cap} \times 100 \qquad \textbf{(Équation 4)}$$

avec V_{cap} et V_{resat} respectivement les volumes de sol après remontée capillaire avant et après séchage à 105°C et θ_{cap} et θ_{resat} les teneurs en eau volumiques après remontée capillaire avant et après séchage à 105°C.

Méthode par évaporation (ku-pF)

Basé sur la méthode d'évaporation simplifiée (Schindler, 1980), l'appareil ku-pF (UGT) permet d'obtenir la conductivité hydraulique en conditions insaturées K(h) et la courbe de rétention en eau θ(h). Les mesures ont été réalisées sur les cylindres de sol non perturbés de 250 cm^3 (6,1 cm de hauteur et 7,2 cm de diamètre) prélevés à 50, 100 et 150 cm avec trois réplicats par couche. Après saturation par capillarité pendant au moins 24 h, deux tensiomètres ont été installés dans chaque cylindre à 1,5 et 4,5 cm de hauteur. La masse des cylindres au cours de l'évaporation à température ambiante et le potentiel de pression matricielle mesuré par les deux tensiomètres ont été enregistrés avec un pas de temps de 20 min pendant 7 à 10 jours.

Les cylindres ont été séchés à 105°C jusqu'à masse constante afin de déterminer les teneurs en eau. La courbe de rétention en eau θ(h) a été calculée à partir de la moyenne des deux mesures de potentiel de pression matricielle (h) et de la teneur en eau moyenne (θ) dérivée des mesures de masse à chaque pas de temps. Les données pour construire la courbe K(h) ont été générées en inversant la loi de Darcy

(Peters et Durner, 2008). La gamme de potentiel matriciel explorée lors des mesures est comprise entre pF 0,5 et 3, soit -2,5 et -1250 cm. Les courbes θ(h) et K(h) ont été modélisées en se basant sur l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) pour la courbe de rétention en eau (éq.5) et le modèle de Mualem (Mualem, 1976) pour la conductivité (éq.6) (Peters et Durner, 2008; Peters *et al.*, 2011).

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{[1+|\alpha h|^n]^m}, h < 0 \\ \theta_s \end{cases} \quad \textbf{(Équation 5)}$$

$$K(\theta) = K_s S_e^{\tau}\left[1 - \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}}\right)^m\right]^2 \text{ avec } S_e = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad \textbf{(Équation 6)}$$

où θ_s représente la teneur en eau à saturation et θ_r la teneur en eau résiduelle. α (cm^{-1}), n et m sont des paramètres de forme. 1/α correspond approximativement à la valeur de pression d'entrée d'air et n et m sont liés à la pente de la courbe. Ici, l'équation a été appliquée sans fixer m. K_s est la conductivité hydraulique à saturation et τ un paramètre qui prend en compte la dépendance à la tortuosité.

L'erreur sur la teneur en eau et la conductivité a été appréciée à travers le calcul de l'erreur au sens des moindres carrés (*root-mean-square error* RMSE) et l'adéquation entre les courbes modélisées et les points expérimentaux par le *Akaike information criterion* (AIC). Le modèle le plus adapté est celui présentant la valeur de AIC minimale.

Disponibilité de l'eau (réserve en eau utile)

Ces mesures de la teneur en eau à différents potentiels de pression permettent d'estimer la réserve en eau utile (RU), qui représente la quantité d'eau maximale retenue par le sol et disponible pour l'alimentation hydrique des plantes. Elle correspond à la différence de teneurs en eau entre deux états hydriques particuliers, la capacité au champ et le point de flétrissement permanent (éq. 7), qui ont été estimées par les mesures au laboratoire respectivement à pF 2 et à pF 4,2 (Tableau 6).

$$RU = \frac{(\theta cc - \theta pf)}{100} \quad \textbf{(Équation 7)}$$

avec RU la réserve en eau utile (mm par cm de sol), θ_{cc} et θ_{pf} respectivement les teneurs en eau volumiques à la capacité au champ et au point de flétrissement (%).

Distribution de la taille des pores

La courbe de rétention en eau θ(h) peut également être interprétée en termes de distribution de taille de pores par application de la loi de Jurin-Laplace, qui relie le potentiel de pression matricielle (h) au rayon de pore équivalent (r) selon la formule suivante :

$$h = \frac{-2\sigma \cos\alpha}{\rho w\, g\, r} \text{ soit } r = \frac{2\sigma \cos\alpha}{P} \quad \textbf{(Équation 8)}$$

avec σ la tension interfaciale liquide-vapeur (75.10^{-3} $N.m^{-1}$ de l'eau pure dans l'air à 20°C), α l'angle de raccordement de l'eau sur la paroi du pore, g l'accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$), ρ_w la masse volumique de l'eau ($g.cm^{-3}$) et P la pression imposée (Pa).

L'application de la loi se fait en considérant le matériau rigide et des pores cylindriques parfaitement rectilignes et en prenant un angle de contact nul (mouillabilité parfaite). Ces hypothèses fortes ne permettent d'avoir qu'une distribution approximative de la taille des pores. Les correspondances entre pression imposée et taille de pore équivalent sont indiquées dans le Tableau 6. La distribution a été calculée à partir de l'équation donnée par van Genuchten (1980) :

$$\frac{d\theta}{d(\log h)} = (\ln 10)\, h\, \frac{d\theta}{dh} = 2,303\,(\theta_s - \theta_r)\frac{m}{1-m}\, S_e \left(1 - S_e^{\frac{1}{m}}\right) \quad \textbf{(Équation 9)}$$

Le rayon de pore équivalent moyen a été calculé comme le rayon équivalent correspondant au potentiel de pression matricielle maximum (h_{max}) de la courbe de distribution de pores, défini par l'équation suivante (Dexter et Bird, 2001) :

$$h_{max} = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{1}{m}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \textbf{(Équation 10)}$$

Tableau 6 : Relation entre le potentiel de pression matriciel (h), la distribution de la taille des pores et les formes d'eau (d'après Duchaufour, 1995)

potentiel matriciel	porosité					formes d'eau
pF < 1,8	d > 50 µm macropores	porosité totale			capacité en air	eau de gravité à écoulement rapide
1,8 < pF < 2 ou 2,5	10 ou 30 < d < 50 µm mésopores		porosité à la capacité au champ			eau de gravité à écoulement lent
2 ou 2,5 < pF < 4,2	0,2 < d < 10 ou 30 µm mésopores					eau capillaire (eau utile – absorbable par les plantes)
pF > 4,2	d < 0,2 µm micropores			porosité au point de flétrissement		eau liée (eau d'absorption – non utilisable par les plantes)

Mesure de la conductivité hydraulique à saturation au laboratoire (K_s)

La conductivité hydraulique à saturation (K_s) a été déterminée au laboratoire avec la technique du perméamètre à charge constante (Klute et Dirksen, 1986), qui repose sur l'application de la loi de Darcy à un flux d'eau traversant une colonne de sol.

La mesure a été réalisée sur les cylindres de 251 cm^3 conservés à humidité du terrain après saturation par remontée capillaire selon le protocole suivant. Le cylindre de sol saturé a été introduit avec la membrane grossière dans un dispositif en PVC, fermé hermétiquement avec des joints toriques pour éviter l'évaporation. Une pompe péristaltique assure la circulation d'eau déminéralisée et un trop plein situé dans le vase de Mariotte permet de fixer un niveau constant de référence. La hauteur du système contenant le cylindre a été réglée de manière à créer une différence de charge (ΔH) par rapport au niveau de référence et à générer ainsi un flux d'eau ascendant à travers le cylindre.

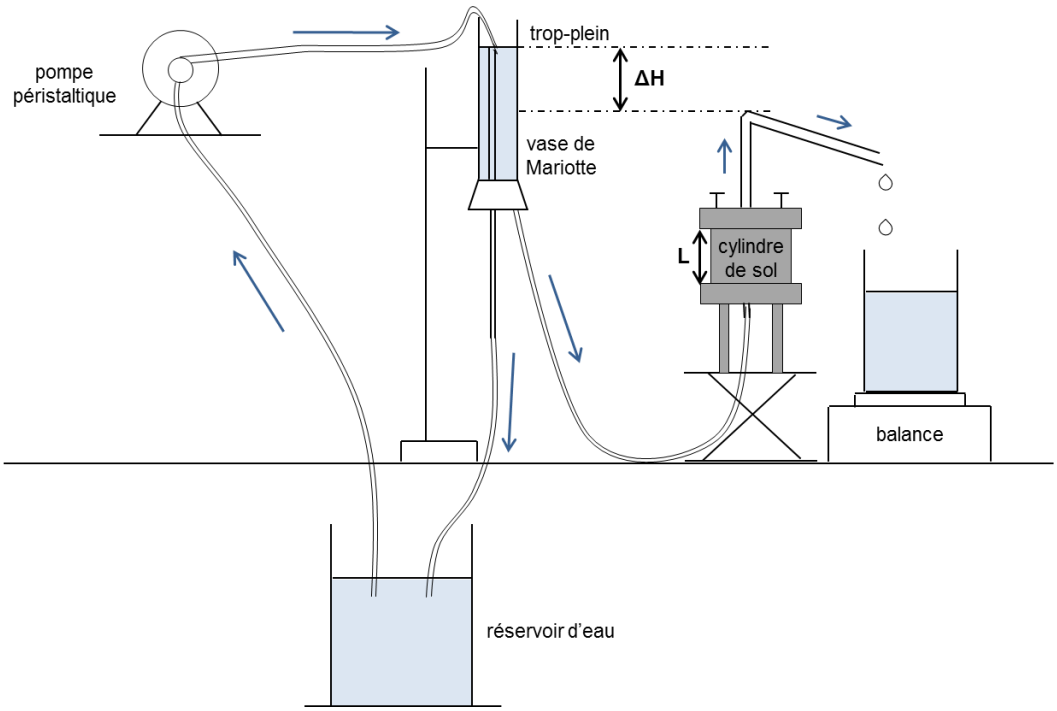


Figure 11 : Schéma du dispositif de mesure de la conductivité hydraulique à saturation K_s

La solution ayant traversé le cylindre a été collectée dans un bécher posé sur une balance (précision de 0,01 g) (Figure 11). Afin de déterminer le débit, la masse d'eau a été notée à intervalle régulier (30 secondes à 1 minute) pendant une durée de 10 à 15 mn afin d'avoir au moins une dizaine de mesures et d'atteindre le régime permanent. Pour chaque cylindre, les mesures ont été effectuées pour trois différences de hauteur (ΔH) différentes (variant de 0,5 à 6 cm selon la perméabilité des échantillons) afin de vérifier la reproductibilité des mesures. Pour chaque couche, les mesures ont été réalisées sur une série de trois cylindres.

Pour une différence de hauteur (ΔH) fixée, le débit du flux d'eau a été calculé à partir de la pente de la droite représentant l'évolution de la masse d'eau écoulée en fonction du temps. La conductivité hydraulique à saturation a été déterminée par application de la loi de Darcy :

$$\boldsymbol{Q = K_s S \frac{\Delta H}{L}} \qquad \textbf{(Équation 11)}$$

avec Q le débit volumique ($m^3.s^{-1}$), K_s la conductivité hydraulique à saturation ($m.s^{-1}$), S la section de l'échantillon cylindrique (m²), ΔH la différence de hauteurs piézométriques entre l'aval et l'amont de l'échantillon (m) et L la hauteur du cylindre (m).

La valeur de conductivité hydraulique à saturation pour un échantillon est donnée par la moyenne des mesures à trois ΔH différents et celle pour une couche par la moyenne des mesures effectuées sur les trois cylindres.

Infiltrométrie

L'infiltromètre à disques permet de mesurer *in situ* la conductivité hydraulique du sol K(h) au voisinage de la saturation. Le principe consiste à mesurer le flux d'infiltration axisymétrique de l'eau dans le sol à travers un disque, le potentiel de pression (h) à l'interface disque/sol étant fixé par l'utilisateur et restant constant au cours de la mesure (Figure 12) (Coquet *et al.*, 2000).

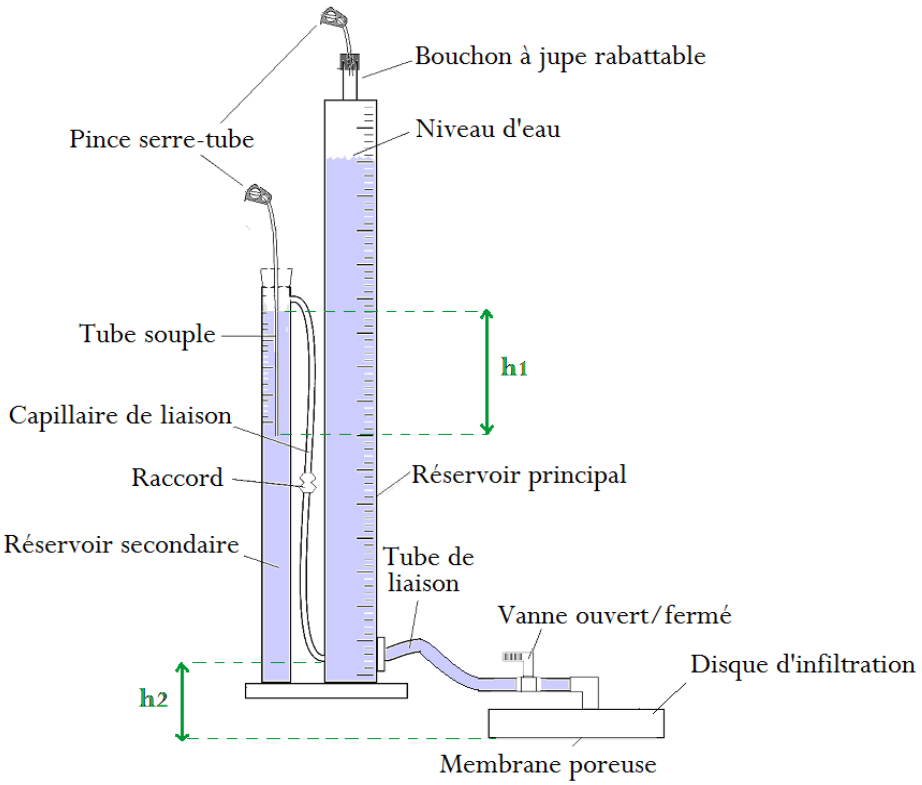


Figure 12 : Schéma de fonctionnement d'un infiltromètre à disques (source SDEC)

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un infiltromètre à membrane déportée SWB 080 B (SDEC). Pour améliorer le contact entre le sol et le disque, les 2 à 3 premiers cm de sol et la végétation ont été enlevés et une couche de sable de Fontainebleau a été mise en place à l'aide d'un gabarit sur une zone de diamètre 40 cm pour avoir une surface plane. Le disque d'infiltration a été trempé dans l'eau au

minimum 4 h avant la mesure afin de saturer la membrane. Les mesures ont été effectuées selon la méthode multipotentiel (Ankeny *et al.*, 1991), qui consiste à réaliser plusieurs mesures successives à des potentiels différents au même endroit. Ainsi, l'infiltration a été mesurée pour une dizaine de potentiels décroissants jusqu'à atteinte de la saturation voire pour de légères surpressions. La gamme de potentiels explorés s'étend de -15 cm à + 3cm, ce qui correspond à des pF inférieurs à 1,2 et à des pores de diamètre équivalent supérieur à 200 µm (macropores). Pour chaque potentiel (h_0), le flux d'infiltration a été apprécié par lecture du niveau d'eau dans le réservoir à intervalle régulier (10 à 60 s selon la vitesse d'infiltration) pendant 100 à 300 s afin d'atteindre le régime permanent d'infiltration.

L'infiltromètre est constitué d'un disque d'infiltration muni d'une membrane poreuse à sa base en contact avec le sol. Le disque est alimenté par un réservoir principal gradué fermé. L'entrée d'air dans le réservoir lors de l'infiltration de l'eau dans le sol se fait par le tube capillaire relié au réservoir secondaire, permettant de régler le potentiel de pression (h_0) à la surface du sol puisque $h_0=h_2-h_1$ où h_1 est la hauteur entre la base du tube rempli d'air et le niveau d'eau dans le réservoir secondaire et h_2 la hauteur entre le niveau d'entrée d'air dans le réservoir principal et le niveau du sol.

Les mesures ont été exploitées en utilisant la méthode multipotentiel (Ankeny *et al.*, 1991), qui repose sur la solution approchée du flux d'infiltration en régime permanent de Wooding (1968) (éq.13) en supposant la relation K(h) de type exponentielle (éq.12) (Gardner, 1958) :

$$\mathbf{K(h) = K_s exp(\alpha h)} \qquad \textbf{(Équation 12)}$$

avec K_s la conductivité hydraulique à saturation ($m.s^{-1}$) et α une constante caractéristique du sol (m^{-1}).

$$\mathbf{ln(q_\infty(h_0)) = ln\left(K_s\left(1+\frac{4}{\pi r \alpha}\right)\right) + \alpha h_0} \qquad \textbf{(Équation 13)}$$

avec $q_\infty(h_0)$ la densité de flux d'infiltration en régime permanent à la surface du sol ($m.s^{-1}$) pour un potentiel de pression h_0 (m) et un disque d'infiltration de rayon r (m).

La densité de flux d'infiltration ($q_\infty(h_0)$) a été déterminée pour chaque potentiel h_0 à partir de la diminution du niveau d'eau dans le réservoir en fonction du temps, connaissant le rayon du réservoir et du disque d'infiltration. Les paramètres K_s et α ont été déduits de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe $ln(q_\infty(h_0))=f(h_0)$. Cependant, comme α varie avec h_0, ils ont été déterminés par intervalle [h_j ; h_k] du potentiel et une conductivité moyenne a été calculée pour chaque potentiel h_k, comme la moyenne arithmétique des estimations à droite ($K_d(h_k)=K_{kl}\ exp(\alpha_{kl}\ h_k)$) et à gauche($K_g(h_k)=K_{jk}\ exp(\alpha_{jk}\ h_k)$) (Ankeny *et al.*, 1991). La courbe reliant les conductivités moyennes ainsi calculées au potentiel a été modélisée par une fonction exponentielle afin d'estimer les paramètres moyens K_s et α.

Deux séries de tests d'infiltrométrie ont été réalisés sur le bassin de décantation et sur les dispositifs lysimétriques, en octobre 2010 et en mai 2011. Les conditions climatiques lors des mesures sont indiquées dans le Tableau 7.

En 2010, trois essais d'infiltrométrie ont été réalisés sur le bassin de décantation derrière les fosses A et B le 7 octobre 2010 (Figure 13). Après les mesures, trois à quatre cylindres de 251 cm^3 (8 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) ont été prélevés sur 15 à 20 cm de profondeur au niveau de la zone d'infiltration afin de déterminer le profil hydrique après infiltration. Des prélèvements ont également été effectués à environ 1 m des zones d'infiltration pour avoir la teneur en eau initiale. Les cylindres de sol ont aussi servi à obtenir la masse volumique apparente sèche. Un essai a été réalisé sur le lysimètre A le 13 octobre 2010.

En 2011, trois essais d'infiltrométrie ont été réalisés dans le bassin, derrière les fosses A et B, le 5 mai 2011(Figure 14). La teneur en eau a été suivie régulièrement au cours de l'infiltration grâce à une sonde *Time Domain Reflectometry* (TDR) enfoncée à 45° dans le sol sous le disque d'infiltration. Deux cylindres ont été prélevés sur 5 à 10 cm à côté et au niveau des zones d'infiltration afin de déterminer les teneurs en eau avant et après infiltration. La porosité capillaire et la conductivité hydraulique à saturation ont été déterminées sur les cylindres prélevés sous les zones d'infiltration selon les méthodes décrites respectivement en II.3.4 et en II.3.6. Un essai d'infiltrométrie a été réalisé sur chaque lysimètre le 3 mai 2011 avec un suivi de la teneur en eau par sonde TDR.

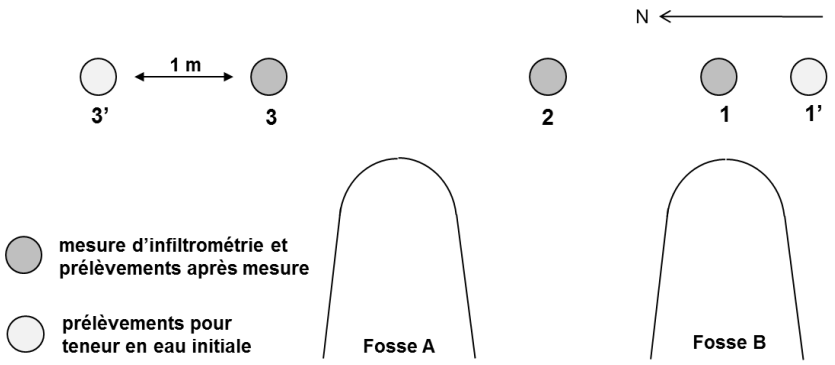


Figure 13 : Localisation des essais d'infiltrométrie et des prélèvements de cylindres pour la détermination de la teneur en eau sur le bassin de décantation en octobre 2010

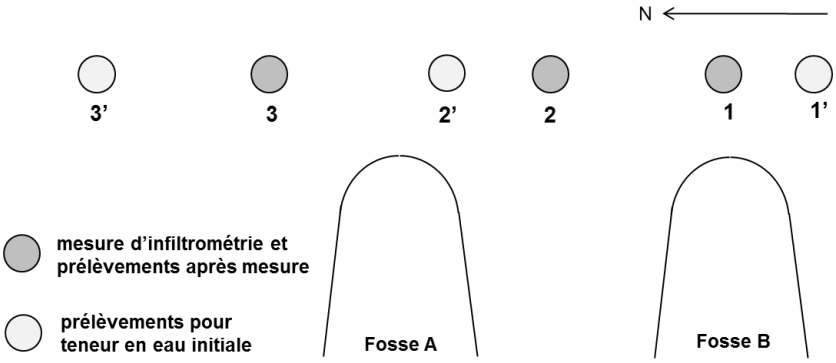


Figure 14 : Localisation des essais d'infiltrométrie et des prélèvements de cylindres pour la détermination de la teneur en eau sur le bassin de décantation en mai 2011

Tableau 7 : Conditions météorologiques lors des tests d'infiltrométrie

date de mesure	zone de mesure	température de l'air	température du sol	date de la dernière pluie	pluviométrie cumulée sur 7 j
		°C			mm
07/10/2010	bassin	17,5		05/10/10	15,9
13/10/2010	lysimètres	9,7	12,2		0
03/05/2011	lysimètres	12,4	15,9	30/04/11	15,8
05/05/2011	bassin	12,6			15,8

Les conditions climatiques sont celles mesurées par la station météorologique de la station expérimentale à Homécourt. Les températures sont des moyennes calculées à partir des relevés horaires entre 10 et 19h. La pluviométrie cumulée a été calculée sur la semaine précédant la mesure.

II.4. Mesures des paramètres agronomiques et extractions des métaux

Les analyses des paramètres agronomiques et la majorité des extractions des éléments métalliques ont été réalisées au Laboratoire d'Analyse des Sols (INRA) sur des échantillons lyophilisés et réduits granulométriquement des 12 couches étudiées.

II.4.1. Paramètres agronomiques

Le *pH eau* (NF ISO 10390) a été déterminé par mesure du pH après mise en suspension du sol sec dans l'eau avec un rapport 1/5 (v/v) et le *pH KCl* (NF ISO 10390) par mesure du pH après mise en suspension du sol sec avec une solution de KCl à 1 mol/L avec un rapport 1/5 (v/v) .

Le *calcaire total* (NF ISO 10693) a été déterminé par mesure du volume de CO_2 dégagé lors de l'acidification de l'échantillon par une solution d'HCl en milieu fermé. Le volume de CO_2 est converti en $CaCO_3$ (en $g.kg^{-1}$).

Le *calcaire actif* (NF X 31-106), qui renseigne sur la réactivité des carbonates, a été mesuré par la méthode Drouineau-Galet, consistant en la détermination de la fraction de Ca insolubilisée après agitation du sol avec une solution d'oxalate d'ammonium.

La *capacité d'échange cationique* (*CEC) et les cations échangeables* (Ca, Mg, Na, K, Fe, Mn et Al) ont été déterminés sur des extraits au trichlorure de cobaltihexammine (NF ISO 31-130). Une aliquote de 2,5 g d'échantillon a été mise en contact avec 50 mL de solution de chlorure de cobaltihexammine ($Co(NH_3)_6Cl_3$) à 50 $mmol^+.L^{-1}$. La concentration en ions cobaltihexammine restés en solution après échange a été mesurée par spectrocolorimétrie (absorbance à 475 nm), permettant de calculer la quantité d'ions fixés et d'en déduire la CEC. Les cations échangeables ont été dosés par ICP-AES dans les extraits. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir travailler au pH du sol.

Le *phosphore assimilable* a été déterminé par la méthode Olsen (NF ISO 11263), qui consiste à agiter l'échantillon en présence d'une solution de $NaHCO_3$ à 0,5 $mol.L^{-1}$ tamponnée à pH 8,5 par NaOH dans un rapport d'extraction de 1/20 (m/v). Le dosage du phosphore extrait est effectué par spectrocolorimétrie à 825 nm après développement de la coloration d'un complexe phosphomolybdique.

Les *formes de Al, Si, Fe et Mn* ont été déterminées par les extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson.

La méthode proposée par *Tamm* (1922) consiste en une extraction par une solution complexante et acide constituée d'acide oxalique (0,0866 $mol.L^{-1}$) et d'oxalate d'ammonium (0,1134 $mol.L^{-1}$) et tamponnée à pH 3. Une aliquote de 1,25 g d'échantillon a été mise en contact avec 50 mL de ce réactif et agitée pendant quatre heures à 20°C et dans l'obscurité, à l'abri des rayons ultra-violets réducteurs. Les éléments (Al, Si, Fe, Mn) ont été dosés par ICP-AES sur les extraits filtrés.

La méthode proposée par *Mehra et Jackson* (1960) ou méthode CBD (citrate-bicarbonate-dithionite) consiste en une extraction à chaud par une solution constituée de tri-citrate de sodium (0,267 $mol.L^{-1}$) comme complexant, d'hydrogénocarbonate de sodium (0,111 $mol.L^{-1}$) comme tampon du pH et de dithionite de sodium (200 $g.L^{-1}$) comme réducteur. Une aliquote de 0,5 g d'échantillon a été mise en contact avec 25 mL de la solution d'extraction (citrate et hydrogénocarbonate) et portée à 80°C dans un bain-marie puis 1,5 mL de la solution réductrice (dithionite) a été ajoutée. La suspension a été agitée par intermittence pendant 30 min puis le volume a été ajusté à 50 mL après refroidissement et la solution homogénéisée et filtrée. Les éléments (Al, Si, Fe, Mn) ont été dosés par ICP-AES sur les extraits filtrés.

II.4.2. Extractions des métaux

Les métaux ont été extraits de manière sélective avec quatre extractants de force différentes.

Le *compartiment échangeable* a été apprécié par la méthode *d'extraction au trichlorure de cobaltihexammine* (norme NF X31) ; cette méthode ayant l'avantage de permettre de travailler au pH du sol (Ciesielski *et al*., 1997). Les prises d'essai ont été de 2,5 g de sol sec pour les couches 1 et 2 et de 1,25 g pour les autres. Ces aliquotes de sol ont été mises en contact avec 50 mL de solution de trichlorure de cobaltihexammine à 0,166 $mol.L^{-1}$. Les suspensions ont été agitées pendant 1 h à température ambiante puis filtrées sur des filtres sans cendres. Les concentrations en Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si et Zn ont été dosées en ICP-AES. Pour chacune des 12 couches étudiées, trois répétitions ont été réalisées.

La *méthode d'extraction des éléments métalliques au $CaCl_2$ 0,01 M* est normalisée au Pays Bas depuis 1996 (NEN 5704). Les échantillons de sol ont été mis en contact avec une solution de chlorure de calcium ($CaCl_2$) à 0,01 M dans un rapport solide/liquide de 1/10 (m/V) ; la prise d'essai étant de 2,5 g de sol sec. Les concentrations en Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn ont été dosées en émission plasma couplée à de la spectrométrie de masse (ICP-MS) ou en l'absorption atomique avec atomisation électrothermique (AAET) pour le Cr et le Ni et en par émission plasma en mode photonique pour le Mn.

L'*extraction à l'acide diéthylène triamine pentacétique (DTPA)* a été réalisée selon la norme NF X 31-121. Les échantillons ont été mis en contact dans un rapport 1/2 (m/v) avec une solution à pH 7,3 de triéthanolamine à 0,1 mol/L, de chlorure de Ca à 0,01 $mol.L^{-1}$ et de DTPA à 0,005 $mol.L^{-1}$. Les éléments extraits (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) ont été dosés par ICP-AES.

Le Pb et le Zn ont été dosés par ICP-AES dans les *extraits à l'oxalate et au CBD*.

III. Fonctionnement du Technosol à l'échelle du lysimètre

Les dispositifs lysimétriques ont permis le suivi sur trois années des flux d'éléments à travers le sol et des phénomènes de transport se déroulant dans ces matériaux sous l'influence des conditions climatiques et de la végétation.

III.1. Description des colonnes lysimétriques

Les colonnes lysimétriques installées dans la station lysimétrique du GISFI en juin 2009 sont disposées sur un système de pesée d'une précision de 100 g. A la base des lysimètres, les eaux de percolation passent dans un compteur à bascule, permettant de déterminer le débit d'écoulement, avant d'être collectées dans des bouteilles de 20 L (Figure 15). L'acquisition des masses et des débits se fait à une fréquence horaire.

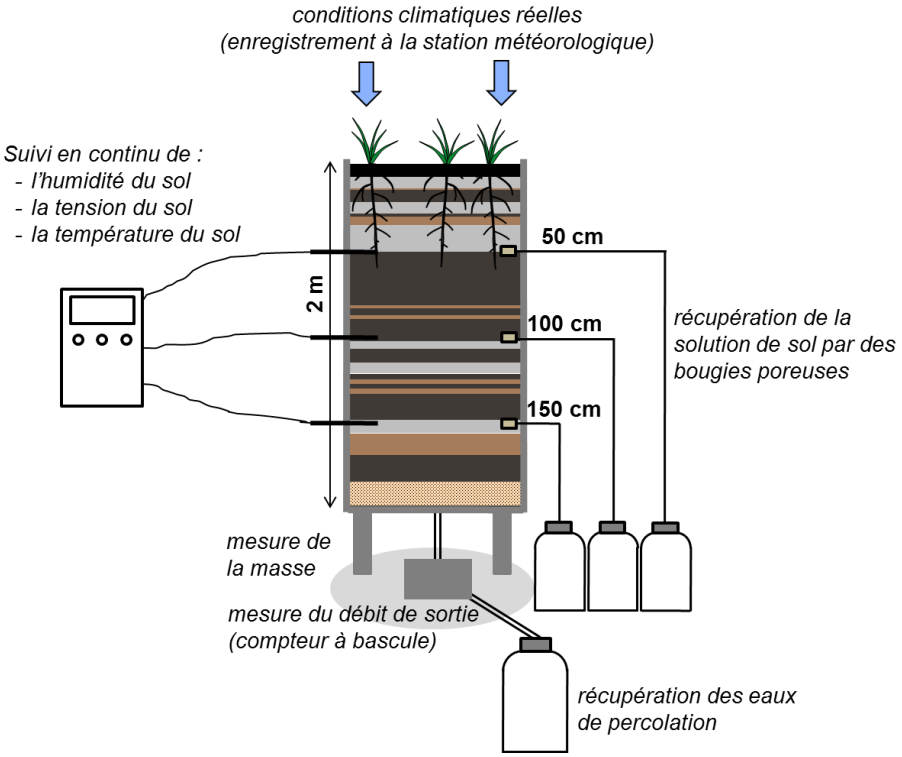


Figure 15 : Coupe d'une colonne lysimétrique (2 m de hauteur et 1 m² de surface) équipée de sondes et de bougies poreuses à différentes profondeurs (50, 100 et 150 cm) permettant le suivi de paramètres physiques et hydriques du sol (humidité, tension et température) et le prélèvement de la solution du sol

III.1.1. Instrumentation des colonnes et suivi des paramètres physiques

Les colonnes sont équipées à trois profondeurs, 50, 100 et 150 cm, de sondes permettant de suivre en continu l'évolution de l'humidité volumique, de la tension ainsi que de la température du sol (Figure 15). Ces paramètres sont acquis avec une fréquence horaire grâce à une unité de saisie de données, reliée à un ordinateur central.

L'humidité volumique (%) a été mesurée grâce à des sondes *Time Domain Reflectometry* (TDR) de modèle TRIME-IT (IMKO).

La tension du sol décrit l'état de sous-pression par rapport à la pression atmosphérique résultant des forces de capillarité et d'adsorption dans la zone non saturée du sol (Musy et Soutter, 1991). Elle est ici exprimée par une grandeur positive (succion matricielle) en kPa, croissante avec l'augmentation de l'intensité des forces de capillarité et d'adsorption. La tension du sol a été suivie avec des équi-tensiomètres, basés sur la technique de mesure *Frequency Domain Reflectometry* (FDR) (Tensio 300, UGT) à 50 cm et des tensiomètres à convertisseur de pression (Tensio 151, UGT) à 100 et 150 cm. Ces derniers permettent l'acquisition de la température. A 50 cm, des thermomètres de type Pt 100 (précision 0,1 °C) ont été installés et placés à la pointe des équi-tensiomètres.

III.1.2. Station météorologique

La station météorologique (WS STD1 de Delta-T Devices), située à 50 m des lysimètres, comprend un pluviomètre, un anémomètre, une girouette, des thermomètres et un capteur de luminosité. Elle fournit des mesures horaires de la pluviométrie (mm), de la vitesse ($m.s^{-1}$) et de la direction (°) du vent, de la pression atmosphérique (hPa), de la température de l'air et de la température à la surface du sol (°C), de l'humidité de l'air (%) et du taux d'ensoleillement ($kW.m^{-2}$).

III.1.3. Modalités de couvert végétal

Trois modalités de couvert végétal des lysimètres se sont succédées au cours des trois années de suivi : « végétation spontanée », « terre nue » et « luzerne » (Figure 16). Les mêmes modalités ont été appliquées aux deux lysimètres.

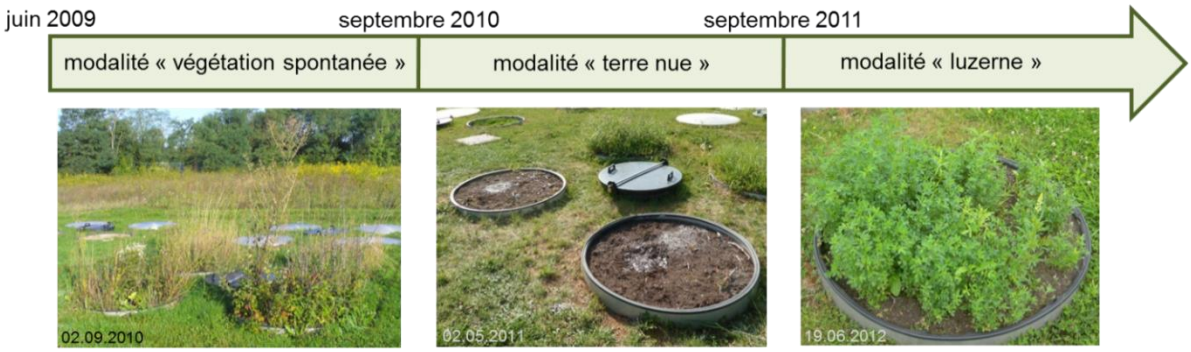


Figure 16 : Evolution du couvert végétal sur les lysimètres selon trois modalités successives : développement de la végétation spontanée (VS), absence de couvert végétal (TN) et plantation de luzerne (MF)

Du 03.06.09 au 02.09.10, aucune contrainte n'a été appliquée sur le couvert végétal. La végétation présente lors du prélèvement ainsi que d'autres espèces arrivées ultérieurement ou dont les graines étaient présentes dans le sol se sont développées. Plus d'une quinzaine d'espèces ont été recensées sur chaque lysimètre en septembre 2010 et certaines plantes ont atteint 1 à 2 m de haut.

Devant les faibles quantités d'eaux ayant percolé durant la première année et afin de s'affranchir de l'effet du couvert végétal sur les paramètres suivis, celui-ci a été supprimé le 02.09.10. Cette modalité « terre nue » a été maintenue jusqu'en septembre 2011 par des désherbages manuels.

Le 07.09.11, de la luzerne (*Medicago falcata*) a été semée (densité de 2,5 $g.m^{-2}$) sur les deux lysimètres. L'objectif était d'avoir un couvert végétal contrôlé et d'étudier l'influence des racines et de l'effet « rhizosphérique » à la fois sur les écoulements et les paramètres physiques et hydriques et sur la mobilité des métaux. Trois arrosages de quelques litres ont été faits dans les quinze premiers jours. Suite au passage de l'hiver, le couvert s'étant peu développé et de façon hétérogène sur la surface, un deuxième semis a été réalisé le 15.05.12 avec la même densité. La luzerne a été coupée à 5 cm du sol le 04.10.12 dans le but de déterminer la biomasse et d'analyser les métaux dans la plante. La biomasse fraîche et la hauteur des plantes ont été déterminées ainsi que la biomasse sèche après lavage à l'eau et rinçage à l'eau déminéralisée puis séchage à l'étuve à 70°C pendant 66h (Tableau 8).

Tableau 8 : Biomasse et hauteur de la luzerne sur les deux lysimètres en octobre 2012 lors de la coupe

lysimètre	biomasse fraîche g	biomasse sèche g	hauteur cm
L13	1817	849	80 à 120
L14	2257	1031	70 à 100

III.2. Prélèvements et analyses des solutions

La solution du sol peut être extraite aux trois niveaux de mesure (50, 100 et 150 cm) par l'intermédiaire de bougies poreuses en céramique. L'intensité de la dépression exercée par les bougies poreuses est déterminée à partir de la mesure de la tension du sol. Les solutions du sol sont collectées

dans des bouteilles en verre de 500 mL. Lors des périodes de percolation, des échantillons de percolats et de solutions du sol (2x180 mL) ont été prélevés dans les bouteilles de collecte quand les bouteilles étaient suffisamment remplies, soit environ une à deux fois par mois (Tableau 9).

Tableau 9 : Récapitulatif des prélèvements de la solution du sol aux trois profondeurs 50, 100 et 150 cm dans les bougies poreuses (BP) et des percolats dans les deux lysimètres (A et B) en fonction des modalités de couvert végétal

date prélèvement	Lysimètre A				Lysimètre B			
	BP 50 cm	BP 100 cm	BP 150 cm	percolat	BP 50 cm	BP 100 cm	BP 150 cm	percolat
période de percolation 1 - modalité "végétation spontanée" (VS)								
30/03/2010	X	X			X			
02/04/2010			X					
28/04/2010				X				
11/05/2010				X	X			
période de percolation 2 - modalité "terre nue" (TN)								
13/12/2010				X				
20/12/2010				X				
03/01/2011				X				
10/01/2011				X				X
18/01/2011	X	X	X	X	X	X	X	X
02/02/2011	X	X	X	X	X		X	X
22/02/2011	X	X	X	X	X	X	X	X
11/04/2011	X	X	X	X	X		X	X
18/05/2011	X		X	X	X		X	X
période de percolation 3 - modalité "luzerne" (MF)								
01/12/2011	X	X	X					
06/12/2011	X	X	X		X	X	X	
12/12/2011	X	X	X	X	X	X	X	X
04/01/2012				X				X
16/01/2012	X	X	X	X	X	X	X	X
31/01/2012	X	X	X	X	X	X	X	X
27/02/2012	X	X	X	X	X	X	X	X
16/03/2012	X	X	X	X	X	X	X	X
30/03/2012	X	X	X		X	X	X	
10/04/2012	X	X	X	X	X	X	X	X
20/04/2012	X	X	X		X	X	X	
16/05/2012				X				X

Mesures réalisées sur les solutions prélevées

Lors de chaque prélèvement, le volume de solution du sol et de percolats collectés ainsi que la température et la conductivité des percolats ont été mesurés directement dans la station lysimétrique. Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction et la conductivité des solutions de sol récupérées dans les bougies poreuses ont été mesurés en laboratoire à Homécourt. Le potentiel d'oxydo-réduction a été mesuré avec une électrode de platine avec pour électrolyte de référence 3 $mol.L^{-1}$ KCl sans Ag^{+} (Sentix ORP). Le potentiel redox en référence à l'électrode normale à hydrogène a été calculé en ajoutant à la mesure la valeur du potentiel de référence (+214 mV à 15°C).

Analyses des solutions

Les solutions ont ensuite été stockées à +4°C. Sur 180 mL, 60 mL ont été filtrés à 0,45 µm à l'aide d'un filtre à seringue (Sterile Acrodisc avec une membrane en polyéthersulfone hydrophile, Pall) dont 2 mL pour les analyses en chromatographie ionique, 25 mL pour celles en COT-mètre et 30 mL pour

le dosage des éléments en ICP-OES après acidification à 1% avec HNO_3 (65%). Les analyses effectuées sur les prélèvements liquides ont été les suivantes :

- dosage du C en solution (C total, organique et inorganique) à l'aide d'un COT-mètre (TOC-V_{CSN}, Shimadzu);
- dosage de métaux, de métalloïdes et de non-métaux (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, Si et Zn) par ICP-OES (iCAP 6000 Series, Thermoscientific);
- dosage des cations majeurs (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} et Na^+) chromatographie ionique ou ICP-OES ;
- dosage des anions majeurs (NO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- et PO_4^{3-}) par chromatographie ionique (Dionex).

Effet de la filtration : certaines techniques analytiques, telles que l'ICP-OES ou la chromatographie ionique, nécessitant la filtration préalable des échantillons, tous les échantillons ont été filtrés à 0,45 µm, ce qui ne permet pas de prendre en compte le compartiment particulaire. Afin d'estimer l'influence des particules sur les concentrations en métaux et en C organique et inorganique, certains échantillons de solutions du sol et de percolats ont été passés sans et avec filtration à 0,45 µm.

Pour le C, la différence entre les concentrations dans les échantillons filtrés et non filtrés n'est pas significative au seuil de 5 % (test de Mann-Whitney) pour les solutions du sol (n=13) et pour les percolats (n=6). De plus, les concentrations en C organique et inorganique sont, en moyenne, plus élevées dans les échantillons filtrés sauf pour le C inorganique dans les percolats.

Pour les métaux et la silice, seuls Al, Fe, Zn ainsi que Si ont été détectés dans les échantillons de solutions du sol testées (n=6). La différence entre les échantillons filtrés et non filtrés n'est pas significative au seuil de 5 % (test de Mann-Whitney). En moyenne, les concentrations sont légèrement plus fortes dans les échantillons non filtrés. Pour les percolats (un échantillon testé), les concentrations sont proches avec ou sans filtration et elles ne sont pas forcément plus fortes dans l'échantillon non filtré. Cela dépend des éléments (plus riche en Fe, Zn et Al et moins riche en Ni, Mn et Si).

Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas eu de transport particulaire des métaux et de la matière organique. Cependant, les échantillons de solutions du sol passent à travers des céramiques poreuses et les percolats des lits de sables filtrants avant d'être collectés, ce qui peut contribuer à la rétention des particules les plus grossières.

Exploitation des données

Bilan hydrique : un bilan hydrique a été établi à partir des paramètres suivis au niveau de chaque lysimètre (variation de masse et débit de drainage) et de de la station météorologique (pluviométrie) en prenant en compte les termes présentés en Figure 17. La surface des lysimètres étant de 1 m², le débit de drainage a été exprimé en $L.m^{-2}$ ou mm d'eau, pour être comparable avec l'unité de mesure des précipitations. L'évapotranspiration réelle (ETR) a été calculée à partir de la formule suivante pour chaque pas de temps horaire puis cumulée :

$$\mathbf{ETR = P - D - \Delta S\ (L.m^{-2})} \qquad \textbf{(Équation 14)}$$

avec P la pluviométrie ($L.m^{-2}$), D le débit de drainage ($L.m^{-2}$) et ΔS ($L.m^{-2}$) la variation de stock de l'eau, qui est estimé par la variation de masse du lysimètre (kg).

Figure 17 : Termes principaux du bilan hydrique pris en compte à l'échelle du lysimètre

L'évolution globale de la masse des lysimètres ΔM a été appréciée en prenant comme référence la masse des lysimètres lors de leur installation à la station expérimentale en juin 2009 (t_0), soit :

$$\mathbf{\Delta M(t) = M(t) - M(t_0)\ \ (kg)} \qquad \textbf{(Équation 15)}$$

Quantification des flux d'éléments : le flux représente une quantité s'étant écoulée à travers le lysimètre de section 1 m² pendant une durée donnée. Les quantités d'éléments lixiviés ont été calculées en multipliant les concentrations dosées par le volume de percolat présent dans le flacon de récupération au moment du prélèvement puis en les cumulant. Les flux étant variables sur les trois années, seuls les flux journaliers sur les périodes de drainage ont été estimés. Pour chaque période de drainage, le flux hydrique a été calculé en divisant la quantité de percolats par la durée de la période et les flux d'éléments en divisant la quantité lixiviée totale sur la période par la durée de la période. Le stock total d'éléments dans le lysimètre B a été estimé à partir de la moyenne des teneurs et la masse volumique apparente sèche mesurées sur les 12 couches prélevées le long du profil et en prenant un volume de 1,85 m^3 (1,85 m de sol x 1 m²). La part d'éléments lixiviés par rapport au stock total ainsi estimé a été calculée.

IV. Influence de la végétation et des racines sur l'évolution des matériaux et la mobilisation des éléments

IV.1. Distribution et développement des racines

IV.1.1. Profils racinaires

L'observation de l'enracinement utilisée repose sur la méthode de cartographie *in situ* décrite par (Tardieu et Manichon, 1986) consistant à repérer la position des impacts de racines sur des plans verticaux et horizontaux, coupant le volume enraciné d'une placette. Elle a été réalisée sur les trois encoches creusées jusqu'à 1,50-1,60 m dans la fosse B afin d'avoir des surfaces planes verticales (Figure 18).

La fosse est entourée d'arbres, le plus proche se situant à 1,5 m de l'encoche Sud. Les racines ont été dégagées au couteau puis coupées au sécateur au ras du profil afin d'avoir les intersections des racines avec les plans verticaux.

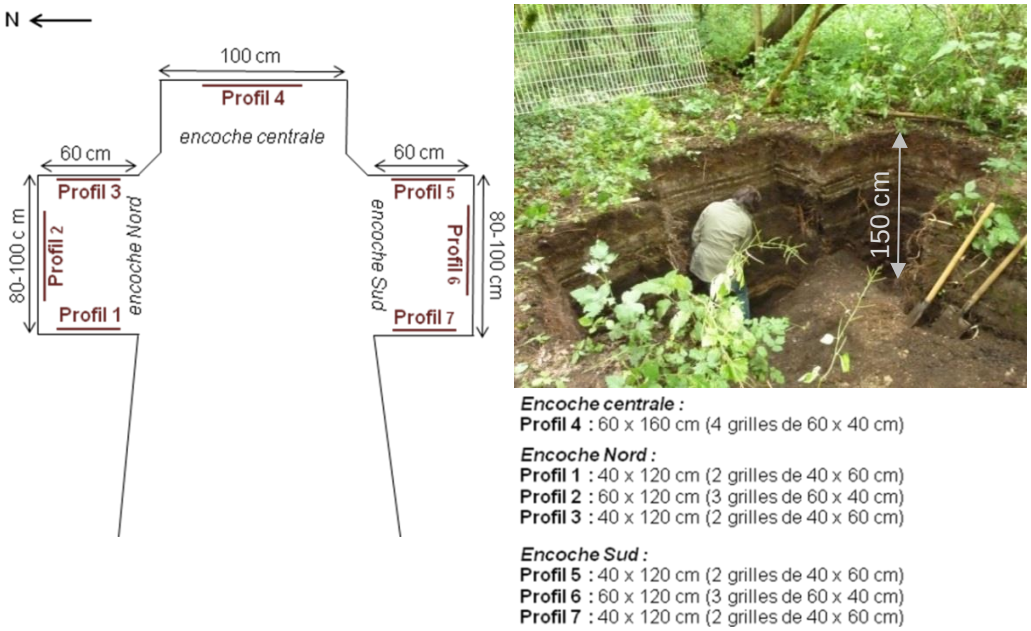


Figure 18 : Localisation des sept profils racinaires réalisés dans la fosse B sur 120 à 160 cm de profondeur et photographie de la fosse B avec les trois encoches

La cartographie de la distribution spatiale des impacts de racines a été réalisée à l'aide d'une grille de 60x40 cm de maille carrée de 2x2 cm fixée contre le profil. Pour chaque case, les impacts de racines ont été notés selon les quatre classes suivantes, établies en fonction du nombre et du diamètre des racines :

classe 0 : absence d'impact de racines

classe 1 : présence d'impacts de racines de diamètre inférieur à 1 mm
(au moins une racine)

classe 2 : présence d'impact d'au moins une racine de diamètre supérieur à 1 mm
(présence de racines pouvant atteindre 2 cm de diamètre)

classe 3 : présence d'impacts de plusieurs racines de diamètre supérieure à 1 mm
(au moins deux racines)

Sept profils racinaires de 40 à 60 cm de largeur sur 120 à 160 cm de profondeur ont été réalisés (Figure 18). La profondeur maximale d'enracinement n'a pas été atteinte, même si la densité racinaire est plus faible en profondeur. La distribution spatiale des racines a été cartographiée en coloriant les cases de la grille selon un code couleur correspondant aux quatre classes définies selon le nombre et le diamètre des racines. Pour chaque profil, la fréquence de contacts racinaires (en %), c'est-à-dire le nombre de cases comptant au moins une racine dans une ligne sur le nombre total de cases de la ligne, a été calculée pour chaque ligne du maillage de 2 cm puis tracée en fonction de la profondeur. La fréquence de contacts racinaires a été estimée :

1) sans prendre en compte le diamètre des racines (présence d'au moins une racine dans la case – classes 1, 2 et 3) ;
2) en ne prenant en compte que les racines les plus grosses (présence d'au moins une racine de diamètre supérieur à 1 mm dans la case – classes 2 et 3).

La fréquence des contacts racinaires pour chaque couche a également été déterminée, en ramenant le nombre de cases comptant au moins une racine dans la couche sur le nombre total de cases dans la couche. Les couches de moins de 2 cm d'épaisseur n'ont pas été prises en considération. Les fréquences moyennes et les écart-types associés ont été ensuite calculés pour chaque ligne et pour chaque couche à partir des fréquences estimées sur les sept profils réalisés.

IV.1.2. Observations microscopiques

La localisation, la morphologie et la composition des racines ont été observées sur des lames minces au stéréomicroscope et en MEB-EDXS sur certaines zones. Des échantillons de racines et de sol rhizosphérique associé des couches 1 et 16' ont été préparés dans le but d'être observés en MET-EDX sous forme de coupes ultrafines. Ils ont subis une fixation chimique dans le tetroxyde d'Osmium et une fixation physique par enrobage dans de la gélose. Ils ont ensuite été déshydratés par passage dans des bains de concentration croissante en acétone puis enrobés dans de la résine époxy (Epon 812) jusqu'à polymérisation complète. Des coupes ultrafines (80-100 nm d'épaisseur) ont été réalisées dans les blocs de résine avec un couteau en diamant Leica Ultracut S ultramicrotome. Les coupes contrastées avec de l'acétate d'uranyle et du citrate de Pb ont été observés au Service commun des matériaux friables avec un microscope électronique à transmission (Jeol EXII) sous une tension de 80 kV. Les coupes non contrastées ont été utilisées pour les analyses élémentaires en MET-EDXS. Les coupes ont été déposées sur des grilles en Cu ou en Ni. Des observations et analyses complémentaires ont été réalisées au SCMEM.

IV.2. Caractérisation du sol rhizosphérique

Des prélèvements ont été menés dans le but de caractériser les racines et le sol rhizosphérique, sol sous influence des racines, en comparaison au sol distant des racines.

IV.2.1. Prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés le 03.11.11 dans la fosse B préalablement rafraîchie à trois niveaux distincts choisis pour leurs compositions respectives :

- horizon 1 (0-18 cm) : horizon de surface caractérisé par une composition riche en fer et comptant de nombreuses racines ;
- couche 12 (68-82 cm) : couche de couleur noire à ocre riche en Mn ;
- couches 16 (93-100 cm) et 16' (partie supérieure 100-105 cm) : couches caractérisées par une alternance de couches noires et ocres riche en Pb, Sn et Cu ainsi qu'en Mn.

Pour chaque couche, des échantillons ont été prélevés dans quatre zones de la fosse afin de constituer quatre échantillons indépendants (P1, P2, P3 et P4) (Figure 19) :

- prélèvement 1 (P1) : prélèvement de trois blocs de 25x10 cm de surface et de l'épaisseur de la couche dans l'encoche Nord, qui ont été mélangés pour former un échantillon ;
- prélèvements 2 et 3 (P2 et P3) : prélèvement d'un bloc de 30x15 cm de surface et de l'épaisseur de la couche ;
- prélèvement 4 (P4) : agrandissement de l'encoche Sud, créée lors des prélèvements de mai 2010, sur 20x30 cm de surface et creusement en enlevant couche par couche et en prélevant au fur et à mesure les trois couches d'intérêt.

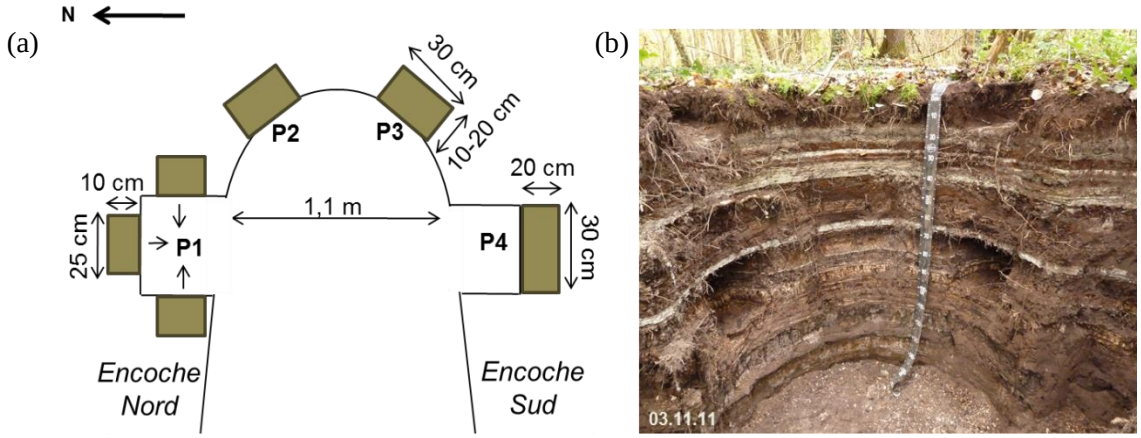


Figure 19 : Localisation des prélèvements de sols rhizosphériques et non rhizosphériques dans quatre zone de la fosse B (P1, P2, P3 et P4) et sur trois couches : horizon 1 (0-18 cm), couche 12 (68-82 cm) et couches 16-16' (93-105 cm) (a) et photographie des prélèvements P2 et P3 (b)

Chaque échantillon représente 3 à 10 kg de matériau friable. L'extrémité de certaines racines a été coupée afin de ne pas prendre les parties exposées à l'air. Les prélèvements ont été stockés à +8°C.

IV.2.2. Préparation des échantillons

Les échantillons ont été traités de manière à séparer les racines et le sol rhizosphérique du sol non rhizosphérique en vue d'analyser ces trois compartiments (Figure 20).

Séparation des racines et du sol rhizosphérique associé du sol non rhizosphérique

La séparation du sol rhizosphérique du sol non rhizosphérique a été opérée selon la méthode décrite par Courchesne et Gobran (1997) pour les 12 échantillons. Les racines sont séparées à la main et secouées légèrement afin de ne garder que le sol adhérant aux racines (sol adhérant). Le sol tombé ainsi que le reste du prélèvement constituent le sol non rhizosphérique (sol distant). La séparation a été opérée sur le terrain pour les racines les plus grossières puis finie au laboratoire. La récupération du sol adhérant a été réalisée par brossages successifs des racines à l'aide d'un pinceau. Les différents échantillons ont été stockés à +4°C.

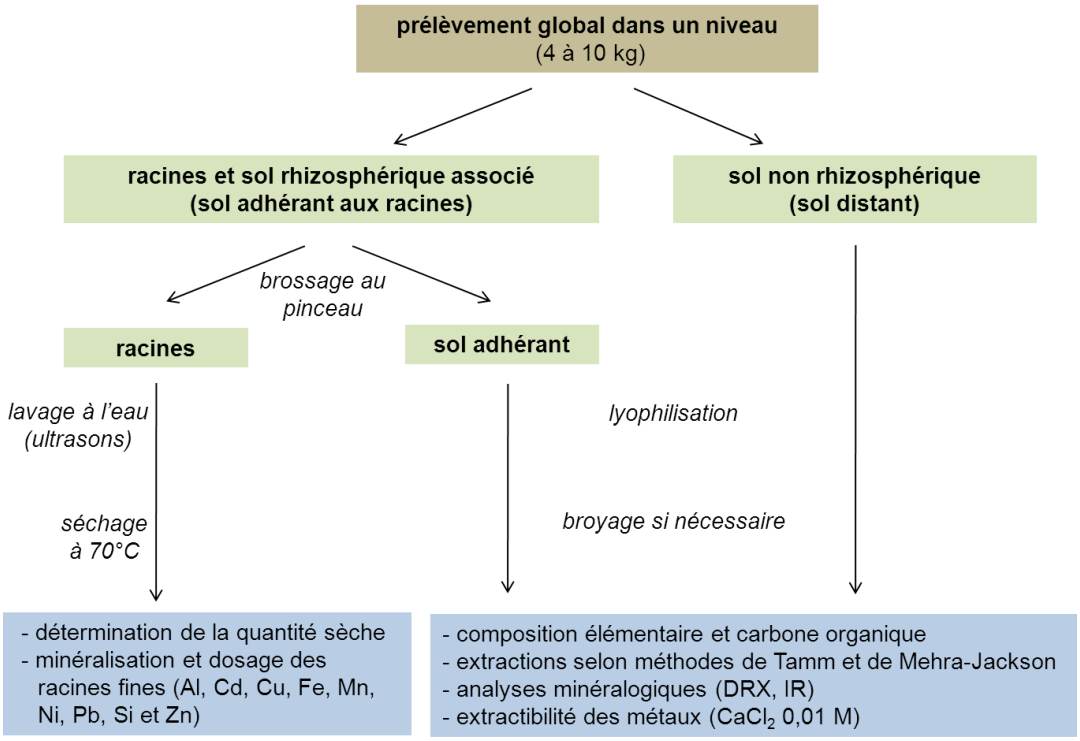


Figure 20 : Schéma global de la préparation des échantillons et des analyses en vue de la caractérisation du sol rhizosphérique (sol adhérant) en comparaison au sol non rhizosphérique (sol distant) et des racines pour les couches 1, 12 et 16

Les racines passent parfois à l'intérieur d'agrégats, qui subsistent même après avoir secoué les racines. Les agrégats de taille centimétrique à décimétrique ont été effrités pour ne garder que la partie la plus proche des racines. Les petits agrégats ont le plus souvent été enlevés du sol rhizosphérique récupéré.

Pour l'horizon de surface, les quantités de sol rhizosphérique récupérées varient entre 10 et 15 g de sol humide. Les racines y sont relativement nombreuses et la quantité de sol adhérant peut être conséquente, notamment pour les racines fines et densément ramifiées. En revanche, pour les couches 12 et 16, les quantités de sol rhizosphérique récupérées sont faibles (200 à 700 mg de sol humide) en raison du faible nombre de racines récoltées dans ces couches et de la faible quantité de sol adhérant à ces racines. En effet, seule une fine couche de sol adhère aux racines et elle s'avère difficile à récupérer à l'état humide.

Préparation des échantillons de sols non rhizosphériques (sol distant)

Les échantillons de sol non rhizosphérique ont été homogénéisés par effritement des agrégats et mélange à la main. La teneur en eau massique à 105°C a été déterminée sur trois aliquotes de 10 à 15 g de sol à humidité du terrain. Elle vaut respectivement 48 ± 9 % pour l'horizon de surface, 198 ± 3 % pour la couche 12 et 208 ± 13 % pour la couche 16.

Des sous-échantillons de 800 à 1 kg de sol ont été séparés par quartage manuel afin d'être lyophilisé. Les échantillons de 200 à 400 g récupérés après lyophilisation ont été homogénéisés (réduction des agrégats les plus gros). Quelques grammes de sol ont été broyés avec un mortier et un pilon en agate pour les analyses minéralogiques.

Préparation des échantillons de sols rhizosphériques (sol adhérant)

Les échantillons de sols rhizosphériques ont été lyophilisés pendant 68 h. En vue des analyses minéralogiques, la totalité des échantillons de sols rhizosphériques lyophilisés des couches 12 et 16 a été broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate, après avoir enlevé la majeure partie des débris végétaux. Pour l'horizon de surface, une aliquote de 1 à 2 g a été broyée.

Préparation des racines

Suite à la récupération du sol adhérant aux racines par brossage, les racines ont été lavées en vue d'y analyser la composition élémentaire. Le lavage des racines s'est déroulé en plusieurs étapes : décollement du sol avec un jet de pissette d'eau déminéralisée, deux trempages successifs des racines dans l'eau déminéralisée puis passage aux ultrasons pendant 10 minutes. Cependant, suite à ce lavage, il reste encore une couche de sol adhérant aux racines, notamment pour les couches 12 et 16. Les racines ont ensuite été séchées pendant 49h à 70°C.

IV.2.3. Analyses

Afin d'étudier l'influence éventuelle des racines sur la nature du sol, différentes analyses ont été réalisées sur le sol rhizosphérique selon la quantité d'échantillons récupérée ainsi que sur le sol non rhizosphérique à titre comparatif (Tableau 10).

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des analyses réalisées sur les différents échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques

échantillon			**analyses**				
			compo. élém.	**extractions**			**DRX IR**
				oxalate	**CBD**	**$CaCl_2$**	
horizon 1 (0-18 cm)	Sol rhizosphérique (4 échantillons)	Hz1 P1 rhizo Hz1 P2 rhizo Hz1 P3 rhizo Hz1 P4 rhizo	X	X	X	X	X
	Sol non rhizosphérique (4 échantillons)	Hz1 P1 bulk Hz1 P2 bulk Hz1 P3 bulk Hz1 P4 bulk	X	X	X	X	X
couche 12 (68-82 cm)	Sol rhizosphérique (4 échantillons)	Hz12 P1 rhizo Hz12 P2 rhizo Hz12 P3 rhizo Hz12 P4 rhizo					X
	Sol non rhizosphérique (4 échantillons)	Hz12 P1 bulk Hz12 P2 bulk Hz12 P3 bulk Hz12 P4 bulk					X
couche 16 (93-105 cm)	Sol rhizosphérique (4 échantillons)	Hz16 P1 rhizo Hz16 P2 rhizo Hz16 P3 rhizo Hz16 P4 rhizo					X
	Sol non rhizosphérique (4 échantillons)	Hz16 P1 bulk Hz16 P2 bulk Hz16 P3 bulk Hz16 P4 bulk					X

Les analyses réalisées dans le sol sont la composition élémentaire, les extractions selon les méthodes de Tamm (oxalate) et de Mehra-Jackson (CBD) et au $CaCl_2$ (0,01 M), la minéralogie par DRX et spectroscopie IR et le dosage des métaux dans les racines.

Composition élémentaire

La composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface a été déterminée Service d'Analyse des Roches et des Minéraux selon le protocole décrit en II.2.1. Les teneurs sont exprimées par rapport au sol séché à 105°C.

Détermination des teneurs en C, N, S et C_{org}

Les teneurs totales en C, N et S des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface ont été déterminées par combustion sèche à l'aide d'un analyseur élémentaire CNS (Vario MICRO Cube, Elementar). Pour chaque échantillon, trois aliquotes de 30 mg de sol finement broyé ont été pesées et introduites dans des capsules en étain. Plusieurs échantillons de sulfanilamide et de sol de référence ont été passés au cours de l'analyse.

Les teneurs en C_{org} ont été mesurées à partir des teneurs totales en C par combustion sèche, dans les mêmes conditions d'analyse, sur des échantillons de sol préalablement décarbonatés. Pour chaque échantillon, trois aliquotes de 20 mg de sol finement broyé ont été pesées et introduites dans des capsules en argent placées dans une microplaque (90 puits). Au vu des teneurs en carbonates des matériaux analysés, 25 à 70 µL d'HCl à 1M sont nécessaires pour éliminer les carbonates. La décarbonatation a été opérée dans les capsules par quatre ajouts successifs de 50 µL de HCl à 1M. L'acide a été ajouté doucement pour éviter les débordements en cas de forte effervescence et pour bien mouiller l'ensemble de l'échantillon. Entre chaque ajout, les échantillons sont laissés à agir à froid pendant au moins 1 h. L'atteinte d'un niveau d'acide suffisamment bas avant le rajout suivant a été obtenue par évaporation sous une sorbonne pendant plusieurs heures ou par séchage à l'étuve à 60°C pendant 1h puis refroidissement à température ambiante. A la fin de la décarbonatation, les échantillons ont été séchés à l'étuve à 60°C pendant 44 h puis les capsules ont été refermées pour l'analyse. Les teneurs sont exprimées en fonction du sol lyophilisé.

Extractions

Plusieurs extractions sélectives, extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson et extraction des métaux au $CaCl_2$ (0,01 M), ont été effectuées sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface au Laboratoire d'Analyse des Sols selon les protocoles exposés II.4. Les teneurs sont exprimées par rapport au sol séché à 105°C.

Analyses minéralogiques

Les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques des trois couches ont été analysés par DRX et spectroscopie IR au Laboratoire Environnement et Métallurgie selon les protocoles décrits en II.2.2. Un porte-échantillon adapté pour les petites quantités a été utilisé pour passer les échantillons de sol rhizosphériques en DRX. Afin de comparer la minéralogie des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques, l'aire de certains pics bien définis a été intégrée entre deux bornes fixées pour l'ensemble des échantillons (Tableau 11).

Tableau 11 : Paramètres d'intégration des diffractogrammes pour comparer les aires des pics de certaines phases minérales entre les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques

échantillon	pic	phase minérale	borne inférieure d'intégration	borne supérieure d'intégration
	d en Å		2θ en °	
couche 1	3,03	calcite	33,9 - 34,1	34,7 - 34,8
	3,34	quartz	30,6 - 30,9	31,2 - 31,4
	4,17	goethite	24,3 - 24,5	25,1
	7,15	kaolinite	13,6 - 13,9	14,9 - 15
couche 12	3,03	calcite	34,18	34,5 - 34,6
	4,67	oxyde de Mn	21,9	22,2 - 22,3
couche 16	3,03	calcite	33,9 - 34,1	34,5 - 34,7

IV.2.4. Traitement des données

Pour chaque paramètre mesuré, les données mesurées dans les échantillons de sols rhizosphériques (n=4) et non rhizosphériques (n=4) ont été comparées.

La normalité et l'homoscédasticité des données ont été préalablement vérifiées grâce au test de normalité de Shapiro-Wilk et au test de Bartlett, en considérant un seuil de signification de 5%. Lorsque ces deux critères sont remplis, une ANOVA à un facteur a été utilisée pour analyser les

différences entre les deux modalités (sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique) avec un Tukey (HSD) avec un intervalle de confiance de 95%. La normalité des résidus standardisés de l'ANOVA a été vérifiée par un test de Shapiro-Wilk.

Un test non paramétrique de Mann-Whitney avec un seuil de signification de 5% a été utilisé pour les paramètres ne remplissant pas les critères de normalité et/ou d'homoscédasticité. Ces tests ont été réalisés sous XLSTAT 2010.

Une ANOVA à 2 facteurs (sol et éléments) a été réalisée sur certains paramètres (factorial ANOVA sous R) avec un seuil de significativité de 5%.

IV.3. Simulation de l'exsudation racinaire d'acides organiques (expériences en batch et en colonne)

L'effet potentiel de l'exsudation racinaire d'acides organiques sur la mobilisation des éléments, et en particulier des métaux, a été approché par des expériences en batch et en colonne de laboratoire.

IV.3.1. Echantillon de sol

L'ensemble des essais en batch et en colonne a été réalisé sur l'échantillon de sol prélevé dans les couches 16 et 16' (93-105 cm) en novembre 2011 (prélèvement P4) et conservé au frais à +4°C après séparation des racines (IV.2.2). Le sol a été préalablement homogénéisé dans un sac en plastique et réduit granulométriquement pour enlever les agrégats les plus grossiers. Cependant, il est resté quelques agrégats de taille supérieure à 2 mm. Avant chaque expérience en batch et en colonne, la teneur en eau a été déterminée par la différence de masse de trois aliquotes de quelques grammes avant et après séchage à 105°C jusqu'à masse constante. Elle est en moyenne de 225 %.

Un sous-échantillon de 1 kg a été lyophilisé, homogénéisé et réduit granulométriquement pour la caractérisation du sol et certaines expériences en batch. La teneur en eau résiduelle à 105°C a été déterminée, elle est en moyenne de 5%.

La composition élémentaire a été réalisée au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux selon le protocole décrit en II.2.1 et les paramètres agronomiques (pH_{eau}, calcaire total, C et N, CEC et cations échangeables à la cobaltihexammine, Al, Si, Fe, Mn, Pb et Zn extraits selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson et Cd, Cu, Pb, Zn, Mn et Ni extraits au $CaCl_2$ à 0,01 M) ont été déterminés au Laboratoire d'Analyse des Sols selon les protocoles décrits en II.4.1. Les résultats sont exprimés par rapport au sol séché à 105°C.

IV.3.2. Expériences en batch

Deux séries d'expériences en batch ont été effectuées pour évaluer i) l'effet de ligand organique et de sa concentration sur l'extraction des métaux et ii) l'effet du pH de la solution d'extraction sur la mobilisation des métaux. La première série a été réalisée sur sol frais et sur sol lyophilisé pour évaluer l'effet éventuel du séchage sur la mobilisation des éléments.

Solutions d'extraction : deux ligands organiques ont été utilisés : le citrate et l'EDTA, avec pour chacun quatre concentrations : 0,1 ; 0,5 ; 1 et 5 mM. Un fond salin de $CaCl_2$ à 1 mM a été ajouté aux solutions d'extraction pour éviter la déstabilisation colloïdale. Les extractions par le fond salin seul et par de l'eau déminéralisée ont également été réalisées à titre comparatif.

Les solutions d'extraction ont été préparées avec :

- l'EDTA disodique dihydraté ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8,2H_2O$) ;
- le citrate trisodique dihydraté ($C_6H_5Na_3O_7,2H_2O$) ;
- le chlorure de calcium dihydraté ($CaCl_2,2H_2O$).

Les valeurs de pH des solutions d'extraction sont présentées dans le Tableau 12. Pour la seconde série, la solution a été utilisée sans et avec ajustement du pH. Dans ce cas, le pH a été ajusté à pH 7 ± 0,1 par ajout de NaOH à 1 M.

Protocole d'extraction : le protocole d'extraction est inspiré de celui des extractions à l'EDTA (Mathieu et Pieltain, 2003). Pour les échantillons de sol lyophilisé, une aliquote de 2,5 ± 0,1 g de sol a

été mise en contact avec 25 mL de la solution d'extraction. Pour les échantillons de sol frais, une aliquote de 7,5 ± 0,01 g de sol a été mise en contact avec 25 mL de la solution d'extraction pour garder le même ratio solide/liquide. Les suspensions ont été agitées pendant 2 h dans un agitateur-culbuteur à 16 $tr.min^{-1}$ à température ambiante. Elles ont été ensuite centrifugées pendant 10 min à 4000 $tr.min^{-1}$ à 20°C puis filtrées à 0,45 µm avec des filtres à seringues (Pall Acrodisc 25 mm en polyéthersulfone). Quinze mL ont été acidifiés à 1% d'HNO_3 à 65 % pour le dosage des éléments en ICP-AES.

Tableau 12 : Valeurs de pH des solutions d'extraction utilisées pour les expériences en batch

solution	pH
série 1	
EDTA 0,1 mM - $CalCl_2$ 1 mM	4,1
EDTA 0,5 mM - $CalCl_2$ 1 mM	3,8
EDTA 1 mM - $CalCl_2$ 1 mM	3,8
EDTA 5 mM - $CalCl_2$ 1 mM	3,8
citrate 0,1 mM - $CalCl_2$ 1 mM	5,8
citrate 0,5 mM - $CalCl_2$ 1 mM	6,4
citrate 1 mM - $CalCl_2$ 1 mM	6,8
citrate 5 mM - $CalCl_2$ 1 mM	7,6
série 2	
EDTA 1 mM - $CalCl_2$ 1 mM – pH non ajusté	3,7
EDTA 1 mM - $CalCl_2$ 1 mM – pH ajusté	7,0
EDTA 5 mM - $CalCl_2$ 1 mM – pH non ajusté	3,7
EDTA 5 mM - $CalCl_2$ 1 mM – pH ajusté	6,9
$CalCl_2$ 1 mM	5,5
eau déminéralisée	~5

Dans la deuxième série, le pH a été ajusté par ajout de NaOH à 1 M.La première série a été mesurée entre 18,5 et 19°C et la seconde à 20°C (par défaut).

Pour chaque modalité (solution d'extraction, échantillon de sol frais ou sec), les expériences ont été répétées trois fois et un blanc a été réalisé dans les mêmes conditions.

Analyses : les métaux (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) et le Si ont été dosés par ICP-OES (iCAP 6000 Series, Thermoscientific) dans les extraits. Pour chaque matrice, une série d'étalons a été préparée, excepté pour la solution d'EDTA avec pH ajusté. Les teneurs sont exprimées par rapport à la masse de sol séché à 105°C. La différence entre les résultats des extractions obtenues sur les échantillons de sol frais et lyophilisés n'étant pas significative d'après le test non paramétrique de Mann-Whitney au seuil de significativité de 5%, seuls les résultats des extractions réalisées sur sol frais seront présentés.

IV.3.3. Expériences en colonnes

Afin d'étudier l'effet de la libération de complexants organiques et de l'acidification, deux séries d'expérience en colonne ont été menées en faisant circuler à travers une colonne de sol :

1) une solution d'EDTA à 5 mM avec un fond salin de $CaCl_2$ 1 mM sans ajuster le pH (pH 3,8) ;

2) une solution d'EDTA à 5 mM avec un fond salin de $CaCl_2$ 1 mM en ajustant le pH à 7 par NaOH.

Dispositif expérimental : les expériences ont été menées avec une colonne (Pharmacia Biotech XK26) reliée à un système compact de chromatographie liquide comprenant une pompe et un système d'injection, une série de détecteurs (cellules de mesure optique UV, du pH et de la conductivité) ainsi qu'un collecteur de fractions (ÄKTAprime plus, GE Healthcare). La colonne en verre a un diamètre intérieur de 26 mm et peut contenir une hauteur maximale de 40 cm de terre. La hauteur de terre a été réglée à l'aide de deux pistons, dont les embouts sont recouverts d'une grille et d'un filtre de 10 µm pour l'entraînement particulaire. Les colonnes ont été alimentées par le bas selon le circuit décrit en Figure 21 et à chaque changement de solution, le circuit a été rincé en court-circuitant la colonne. En sortie de colonne, l'absorbance UV, le pH et la conductivité des lixiviats ont été suivis en continu. L'acquisition des données et leur exportation a été effectuée avec le logiciel PrimeView. Les lixiviats ont ensuite été collectés pour analyses.

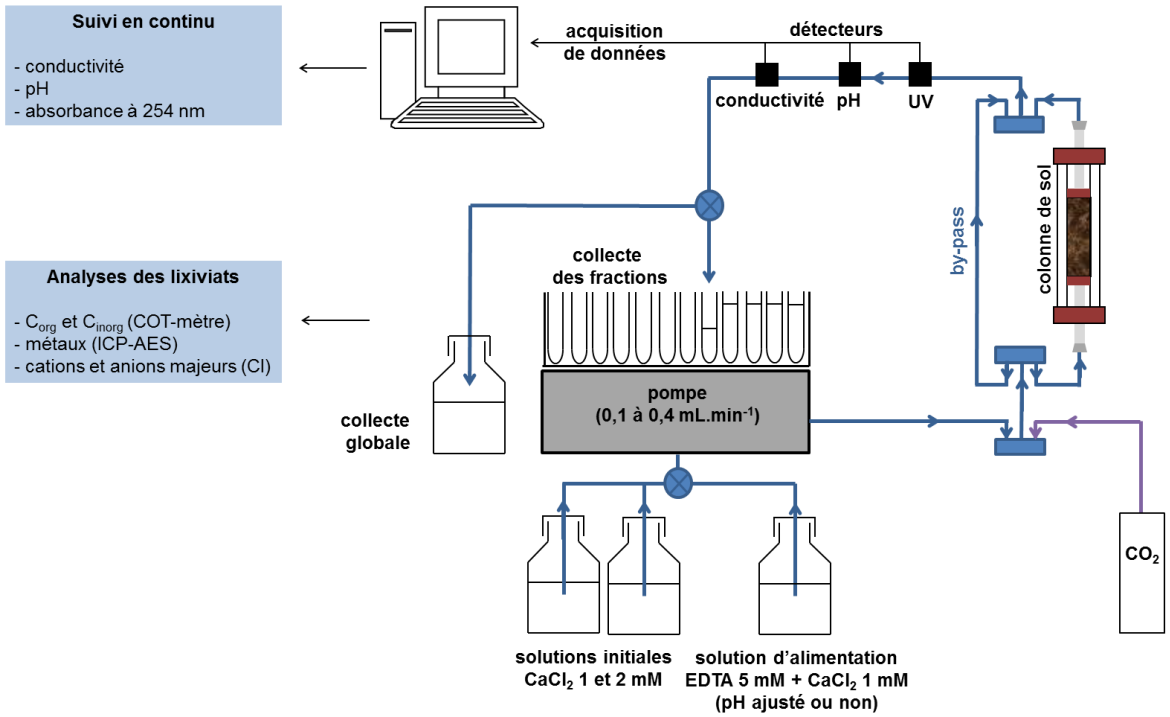


Figure 21 : Schéma du dispositif des expériences en colonne

Le circuit (en bleu), composé de tubes capillaires (de diamètre intérieur 0,75 mm) à la sortie de la pompe et de vannes 3 voies, permet de faire circuler la solution d'alimentation souhaitée à travers la colonne de sol de bas en haut ou d'injecter du CO_2 et de court-circuiter la colonne (by-pass) afin de rincer le circuit lors des changements de solutions. En sortie de colonne, la solution passe à travers une série de détecteurs reliés à un ordinateur permettant l'acquisition en continu de l'absorbance UV, du pH et de la conductivité. Les lixiviats sont soit collectés par fraction de 12 mL dans des tubes soit de manière globale dans un flacon pour analyses.

L'ensemble des paramètres des phases des expériences est synthétisé dans le Tableau 13. Les durées sont exprimées par rapport au volume poreux (Vp) déterminé par pesée. Il vaut 58 mL pour l'expérience 1 et 57 mL pour l'expérience 2.

Tableau 13 : Récapitulatif des différentes phases des expériences en colonne 1 (a) et 2 (b)

(a)

début V/V_p	phase	solutions	débit mL.min^{-1}	quantité mL	durée V_p	récupération des lixiviats
0,0	saturation	$CaCl_2$ 1 mM	0,1	119,9	2,1	globale (1)
2,1	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	1187,9	20,4	globale (5)
22,5	DTS 1	$CaCl_2$ 2 mM	0,4	223,4	3,8	globale (1)
26,4		$CaCl_2$ 1 mM	0,4	359,2	6,2	globale (1)
32,5	DTS 2	$CaCl_2$ 2 mM	0,4	225,4	3,9	globale (1)
36,4		$CaCl_2$ 1 mM	0,4	448,6	7,7	globale (1)
44,1	DTS 3	$CaCl_2$ 2 mM	0,2	584,8	10,1	globale (1)
54,2		$CaCl_2$ 1 mM	0,2	323,6	5,6	globale (1)
59,8	DTS 4	$CaCl_2$ 2 mM	1	533,5	9,2	globale (1)
69,0		$CaCl_2$ 1 mM	1	997,2	17,2	globale (1)
85,1	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	60,1	1,0	globale (1)
86,1	traitement	EDTA 5 mM- $CaCl_2$ 1 mM – pH non ajusté	0,4	4543,4	78,2	fractions 12 mL (344)
164,3	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	1237,6	21,3	fractions 12 mL (130)
185,6	DTS 5	$CaCl_2$ 2 mM	0,2	534,0	9,2	globale (1)
194,8		$CaCl_2$ 1 mM	0,2	383,2	6,6	globale (1)
201,4	fin					
			Total	11761,9	202,4	

(b)

début V/V_p	phase	solutions	débit $mL.min^{-1}$	quantité mL	durée V_p	récupération des lixiviats
0,0	saturation	$CaCl_2$ 1 mM	0,1	276,2	4,8	globale (1)
4,8	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	1336,3	23,4	globale (5)
28,7	DTS 1	$CaCl_2$ 2 mM	0,4	440,2	7,7	globale (1)
36,6		$CaCl_2$ 1 mM	0,4	1033,0	18,1	globale (1)
54,8	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	54,6	1,0	globale (1)
56,1	traitement	EDTA 5 mM - $CaCl_2$ 1 mM - pH ajusté à 7	0,4	4723,3	82,9	fractions 12 mL (393)
139,4	équilibration	$CaCl_2$ 1 mM	0,4	1165,4	20,4	fractions 12 mL (97)
160,2	DTS 2	$CaCl_2$ 2 mM	0,4	307,0	5,4	globale (1)
166,0		$CaCl_2$ 1 mM	0,4	217,9	3,8	globale (1)
169,8	fin					
			Total	9554,0	167,6	

Les lixiviats ont été récupérés de manière globale ou par fractions de 12 mL, le nombre d'échantillons étant indiqué entre parenthèses.

Remplissage des colonnes : les colonnes ont été remplies avec du sol conservé à +4°C prélevé dans les couches 16 et 16' (93-105cm) de manière à avoir une masse volumique apparente proche de celle du terrain. Le sol frais a été versé petit à petit dans la colonne à l'aide d'un cône en papier. Tous les 3-4 cm, des mouvements latéraux ont été effectués pour aider à la répartition homogène du matériau dans la colonne. Un léger coup de piston a été appliqué pour aplanir la surface supérieure de la colonne de sol. La colonne a été pesée vide et remplie afin de déterminer la masse de sol introduite et la masse volumique apparente sèche, celle du terrain étant de 0,23 $g.cm^{-3}$. Cependant, tout au long de l'expérience, les matériaux se sont tassés et la masse volumique apparente a augmenté (Tableau 14).

Tableau 14 : Paramètre de remplissage de la colonne et évolution au cours de l'expérience pour les expériences 1 et 2

expérience		M_{sol} g	w_{sol} % (m/m)	$h_{colonne}$ cm	$V_{colonne}$ cm^3	ρ_{ah} $g.cm^{-3}$	ρ_{as} $g.cm^{-3}$
1	début	44,2	225	14,3	75,9	0,58	0,18
	fin			11,6	61,6	0,72	0,22
2	début	48,3	225	15	79,6	0,61	0,19
	fin			12	63,7	0,76	0,23

M_{sol} : masse de sol frais introduit dans la colonne ; w_{sol} : teneur en eau massique du sol frais ; ρ_{ah} : masse volumique apparente du sol humide ; ρ_{as} : masse volumique apparente sèche

Injection de CO_2 et saturation du milieu poreux : afin de chasser l'air de la colonne pour favoriser le mouillage du milieu poreux, la colonne a été balayée avec du CO_2 de bas en haut pendant 5 min sous une pression de 1 bar relatif avec le circuit ouvert à l'air en sortie de colonne. Ensuite, la colonne a été saturée en eau en circuit fermé avec un fond salin ($CaCl_2$ 1 mM) à un débit de 0,1 $mL.min^{-1}$ (débit le plus faible délivrable par la pompe). Durant cette phase, un échantillon global de 120 à 275 mL a été récolté (Tableau 13). Lors de la phase de saturation, la colonne de terre s'est tassée. Pour éviter de créer des zones de mélange en haut de colonne, la pompe a été arrêtée et la colonne ouverte afin d'enlever la solution accumulée au-dessus de la colonne de sol. Le piston a ensuite été rabaissé de manière à être en contact avec la surface supérieure de la colonne. L'opération a été répétée plusieurs fois si nécessaire au cours de l'expérience.

Equilibration par un fond salin : après saturation, la colonne a été équilibrée en faisant circuler le fond salin $CaCl_2$ à 1 mM à un débit de 0,4 $mL.min^{-1}$ jusqu'à stabilisation du pH, de la conductivité et de l'absorbance UV à 254 nm, ce qui correspond à une durée d'environ 20 V_p. Pendant la phase d'équilibration, les lixiviats ont été récupérés de manière globale (5 échantillons de 50 à 350 mL).

Distribution des temps de séjour : l'homogénéité du remplissage a été étudiée par traçage en déterminant les distributions des temps de séjour (DTS). Le traceur ($CaCl_2$) a été injecté sous forme d'échelon, en faisant passer brusquement la concentration du traceur en solution de 1 mM (C_0) à 2 mM

(C_1). La concentration en $CaCl_2$ à la sortie de la colonne a été suivie par mesure de conductivité. L'injection-échelon a duré jusqu'à atteinte d'un plateau pour la conductivité, soit 4 à 10 V_p (Tableau 13). Ensuite, une solution de $CaCl_2$ à 1 mM a été injectée jusqu'à stabilisation des signaux d'absorbance UV, de pH et de conductivité. Pour l'expérience 1, quatre injections-échelons ont été effectuées avant le traitement en faisant varier le débit et une après le traitement. Pour l'expérience 2, deux injections-échelons ont été réalisées, avant et après traitement.

Traitement et post-traitement : la phase de traitement a consisté à faire circuler une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH non ajusté (expérience 1) et à pH ajusté à 7 (expérience 2) à un débit de 0,4 $mL.min^{-1}$ jusqu'à la stabilisation des signaux de conductivité, pH et d'absorbance à 254 nm, soit environ 80 V_p (Tableau 13). Après traitement, la colonne a été balayée avec le fond salin ($CaCl_2$ 1 mM) jusqu'à la stabilisation des signaux de conductivité, pH et d'absorbance à 254 nm. Durant ces deux phases, les lixiviats ont été récupérés dans des tubes par fraction de 12 mL soit environ 1/5 de V_p.

Récupération de la phase solide : à la fin des expériences, les colonnes ont été pesées afin de déterminer la masse de solution nécessaire à la saturation du sol. Puis le sol a été laissé à sécher dans la colonne en verre avant d'être sorti et mis à sécher à l'air pendant 66h. La colonne de sol sec a été découpée en tronçons de 1,5 cm et stockée au congélateur.

Suivi des paramètres en continu : la conductivité, le pH et l'absorbance à 254 nm des lixiviats ont été suivis en continu. La sonde de pH n'a été installée qu'à partir de la phase d'équilibration et a été calibrée quotidiennement après arrêt momentané de la pompe. Les données enregistrées ont été récupérées régulièrement.

Traitement des prélèvements : les échantillons globaux ont été traités de la manière suivante :

- 15 à 25 mL (selon la quantité totale d'échantillon récupéré) ont été gardés brut pour le dosage du C au COT-mètre (+ 15 à 25 mL filtrés à 0,45 µm pour tester s'il y a une influence de la filtration) ;
- 2 mL filtrés à 0,45 µm pour le dosage des cations et anions majeurs en chromatographie ionique ;
- 20 à 30 mL filtrés à 0,45 µm et acidifiés à 1 % d'HNO_3 (65%) pour le dosage des métaux en ICP-AES ;
- 60 mL d'échantillon brut ont été gardés pour archives.

Pour les fractions de 12 mL, une fraction sur deux a été gardée brute pour dosage COT-mètre et les autres ont été filtrées à 0,45 µm. Sur les fractions filtrées, 2 mL ont été stockées dans des vials pour passage en chromatographie ionique (CI) et 9 mL ont été acidifiés à 1 % d'HNO_3 (65%) pour le dosage des métaux en ICP-AES.

Etant donné le nombre élevé de fractions récupérées, une fraction sur deux a été traitée : une sur quatre pour le COT-mètre et une sur quatre pour l'ICP et la CI, à partir d'une certaine durée de traitement (100 V_p pour l'expérience 1 et 70 V_p pour l'expérience 2) et de post-traitement (167 V_p pour l'expérience 1 et 160 V_p pour l'expérience 2).

Analyses : le C total, C organique et C inorganique ont été dosés à l'aide d'un COT-mètre. Afin de voir l'influence éventuelle de la filtration sur les mesures de carbone en solution, un échantillon filtré à 0,45 µm et un échantillon non filtré ont été passés pour les échantillons globaux (15 échantillons). Les différences entre les échantillons filtrés et non filtrés ne sont pas significatives avec un test non paramétrique de Mann-Whitney avec seuil de significativité à 0,05, les données ne suivant pas une distribution normale, (TOC : $p=0,597>0,05$; TC : $p=0,982>0,05$; IC : $p=0,765>0,05$). Au vu de ces résultats, les lixiviats n'ont pas été filtrés avant passage au COT-mètre.

Les métaux et le Si (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Zn) ont été dosés par ICP-AES. Deux gammes étalons ont été réalisées, une avec la solution de traitement (EDTA 5 mM - $CaCl_2$ 1 mM) et une avec le fond salin ($CaCl_2$ 1 mM).

Les cations majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+) ont été dosés en ICP-AES ou en chromatographie ionique (CI). Les anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-} et NO_3^-) ainsi que l'EDTA ont été analysés en CI.

Le *volume poreux* (V_p) a été déterminé par pesée en ajoutant à la masse d'eau contenue dans l'échantillon au départ la masse d'eau nécessaire à la saturation de la colonne. Cette dernière a été déterminée par différence des masses de la colonne avant et après saturation. L'ensemble des résultats des expériences en colonne sont présentés par rapport au V_p ainsi calculé. La porosité accessible à l'eau (ε) a été estimée à partir de V_p et du volume total de la colonne de sol en fin d'expérience.

Les *paramètres hydrodynamiques* ont été estimés graphiquement à partir de la courbe F, obtenue en traçant l'évolution de la conductivité en sortie de colonne en fonction du temps à partir du début de l'injection-échelon après avoir enlevé la ligne de base (C_0) et normée la conductivité par la valeur de la conductivité atteinte lors du plateau (C_1).

Le *temps de séjour moyen* dans la colonne (t_m) est obtenu par lecture graphique (Figure 22) et le volume poreux (V_p), la porosité (ε) et la dispersion du temps de séjour autour de la moyenne (σ^2) peuvent être estimés à partir des relations suivantes :

$\mathbf{V_p = Q \times t_m}$ en mL avec Q le débit ($mL.min^{-1}$) **(Équation 16)**

$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{\mathbf{V_p}}{\mathbf{V_t}}$ en $cm^3.cm^{-3}$ avec V_t le volume total de la colonne de sol **(Équation 17)**

$\boldsymbol{\sigma}^2 = \frac{(\Delta \mathbf{t})^2}{\mathbf{2\pi}}$ en min^2 **(Équation 18)**

Les écoulements peuvent être modélisés en utilisant le modèle des mélangeurs en cascade, consistant à assimiler la colonne à une série de J cellules de volume V/J avec le même ratio solide/liquide que la colonne et de composition uniforme (Villermaux, 1993). Le nombre théorique de mélangeurs en cascade (J) peut être estimé graphiquement selon la formule suivante :

$\mathbf{J = 2\pi \left(\frac{t_m}{\Delta t}\right)^2}$ **(Équation 19)**

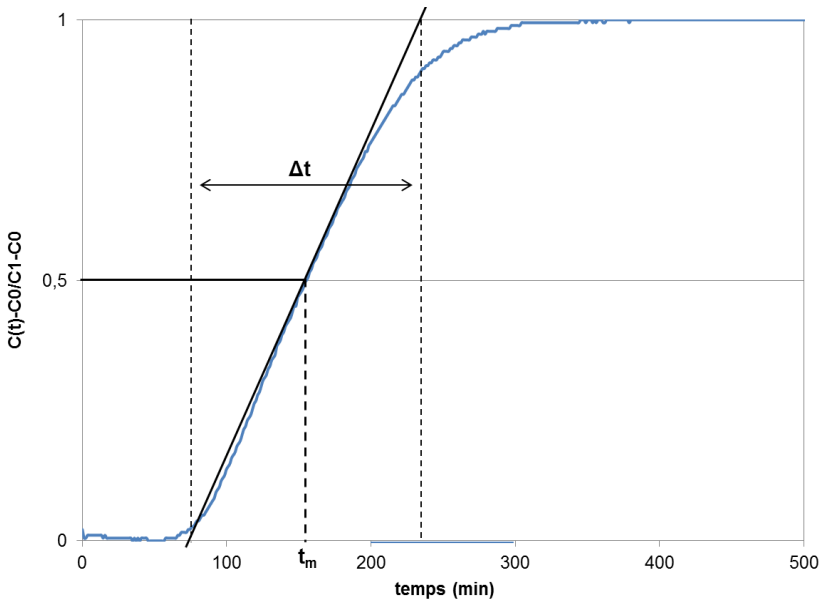


Figure 22 : Détermination des paramètres hydrodynamiques par la méthode graphique (exemple sur la DTS 1 de l'essai 2)

La courbe F représente $(C(t)-C_0)/(C_1-C_0)$, soit l'évolution de la conductivité en sortie de colonne en fonction du temps à partir du début de l'injection-échelon après avoir enlevé la ligne de base (C_0) et normée la conductivité par la valeur de la conductivité atteinte lors du plateau (C_1). Le temps de séjour moyen (t_m) est l'abscisse à mi-hauteur et le Δt est obtenu par la méthode des tangentes d'inflexion.

Des *bilans de matière* ont été réalisés pour évaluer la quantité lixiviée au cours de l'expérience pour chaque élément en intégrant l'aire sous les courbes de percée des éléments selon la formule suivante :

$\mathbf{n = \frac{1}{2}\sum_i (C_i + C_{i+1}) \times (V_{i+1} - V_i)}$ $n = \frac{1}{2}\sum_i (C_i + C_{i+1}) \times (V_{i+1} - V_i)$ **(Équation 20)**

avec n la quantité d'élément lixiviée, C_i la concentration au temps i et V_i le volume lixivié au temps i.

Partie 1

Le profil comme traceur de la formation du Technosol (structure et constituants)

Introduction de la partie 1

Le profil du Technosol résulte de la décantation d'apports successifs de boues sidérurgiques, formant un dépôt stratifié, qui est soumis aux facteurs environnementaux (climat, végétation) depuis une soixantaine d'années. Sa structure, à différentes échelles, est le reflet des différents processus, liés à l'activité sidérurgique puis à l'évolution en conditions naturelles, que les matériaux ont subis. De même, la composition élémentaire et les constituants minéraux et organiques proviennent des constituants des matières premières introduites dans le haut fourneau plus ou moins transformés par le procédé sidérurgique puis soumis à l'altération et/ou d'apports extérieurs. Ainsi, leur étude, en confrontation avec des données sur les procédés, contribue à mieux comprendre la formation du Technosol et les processus impliqués. La détermination des constituants du Technosol est également primordiale pour comprendre ses propriétés et son fonctionnement. Une attention particulière a été portée à la localisation des métaux (Pb, Zn) et à la nature de leurs phases porteuses. La structure a été étudiée à différentes échelles, du profil à la microstructure tandis que la composition, les constituants minéraux et organiques ont été déterminés dans des couches contrastées prélevées le long du profil.

Cette partie est structurée en quatre chapitres :

- Chapitre 1-1 : Structure
- Chapitre 1-2 : Composition élémentaire
- Chapitre 1-3 : Constituants minéraux
- Chapitre 1-4 : Matières organiques

Chapitre 1-1 : Structure

I. Introduction

Le profil du Technosol est la résultante de la formation des matériaux parents par décantation de boues sidérurgiques et de leur évolution sous l'influence des facteurs pédogénétiques depuis une soixantaine d'années. Cette durée est relativement courte par rapport à celles qui président à la mise en place de certains processus pédogénétiques dans les sols naturels et l'état initial des matériaux n'est pas connu. Cependant, l'étude du profil et de la structure, et en particulier de la micromorphologie, renseigne sur les processus impliqués dans la formation du sol (Bullock *et al.*, 1985). Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de considérer la structure comme un traceur de la formation du Technosol.

Démarche : selon la démarche classique en pédologie, la structuration du profil a été décrite sur le terrain. Elle a été complétée par des observations à une échelle plus fine sur des lames minces confectionnées à partir de blocs prélevés à huit profondeurs en sélectionnant les interfaces entre deux couches. La microstructure a été observée au stéréomicroscope et certains fragments des lames minces ont été passés en MEB-EDXS afin de préciser la nature de certains traits morphologiques.

II. Structure des matériaux de l'échelle du profil à la microstructure

II.1. Structuration du profil

Le profil, de type A/C, montre une succession de couches sub-horizontales de couleur, d'épaisseur et de structure contrastées (annexe M-1). L'horizon de surface (A) se démarque par sa structure grumeleuse tandis que le reste du profil présente une alternance de couches subhorizontales avec des structures laminaires, résultant de la formation des matériaux parents par décantation (Figure 1).

En général, les limites sont nettes. Elles peuvent être ondulées, comme entre les couches 1 et 2 ou 17 et 18. Des **fissures**, de 2 à 5 mm de largeur et de quelques cm de profondeur, sont observables à l'interface entre deux couches, par exemple entre les couches 18 et 19. Des racines sont présentes tout au long du profil (2 m) avec une densité variable selon les couches (chapitre 3-2).

L**'horizon de surface** atteint une vingtaine de cm d'épaisseur. Il se caractérise par une **structure grumeleuse** et une couleur brune (5 YR 2,5/2). Il se compose d'un horizon holorganique (A0), de 1 à 5 cm d'épaisseur selon les zones du bassin et d'un horizon organo-minéral (A1). L'horizon holorganique présente une structure aérée contenant des matières organiques de nature diverse et à différents stades de dégradation, telles que des racines vivantes, des fragments de feuilles de taille variable ou des boulettes fécales. L'horizon organo-minéral sous-jacent a une structure plus dense et contient des particules minérales (communication personnelle, F.Watteau).

La **partie inférieure du profil**, correspondant à l'horizon C, montre une alternance de couches claires avec une structure laminaire compacte et de couches foncées présentant une structure plus friable. Ainsi, ces critères morphologiques et structuraux permettent de définir deux groupes de couches :

- Le **groupe 1** (couches 2, 4, 6, 8, 11, 13, 15, 17, 19, 20, 21 et 23) comprend les couches **compactes**, composés de lamines parallèles consolidées de 100 à 5000 µm. Ces couches atteignent une épaisseur de quelques mm à 15 cm et sont souvent de couleur **claire** dans les nuances de gris (10 YR 7/1 à 7,5 YR 4/0), d'ocre (10 YR 5/6 à 5 YR 3/3) et de beige (10 YR 8/1-8/2 à 7,5 YR 8/0-8/2). La couche 24 présente une structure laminaire mais peut être rattachée au groupe 1 malgré son caractère friable.
- Le **groupe 2** (couches 3, 5, 7, 9, 10, 12, 14, 16, 18, et 22) rassemble les couches de structure plus **friable** et de couleurs plus **foncées**. Elles atteignent 1 à 20 cm d'épaisseur. La plupart (3, 5, 7, 9, 10 et 22) sont caractérisées par une couleur noire (5 YR 3/1 à 10 YR 2/1) quand elles sont humides et une structure massive homogène. D'autres montrent une alternance de couches noires et ocres (de 0,5 à 10 mm d'épaisseur) (16') ou sont composés de lamines millimétriques de couleurs variées, ocre (7,5 YR 3/4 à 10 YR 6/4) dans la couche 12 ou beige (10 YR 5/3 à 10 YR 7/2) dans la couche 18. Certaines couches d'apparence homogène montrent une microstructure laminaire, par exemple la couche 22 (Figure 12.e). L'observation de la microstructure révèle également la présence de

zones plus aérées avec une structure particulaire, constituées de particules distinctes de 50 à 1 500 µm (10, 14 et 22) (Figure 3.c dans la couche 10 et Figure 4.h dans la couche 14).

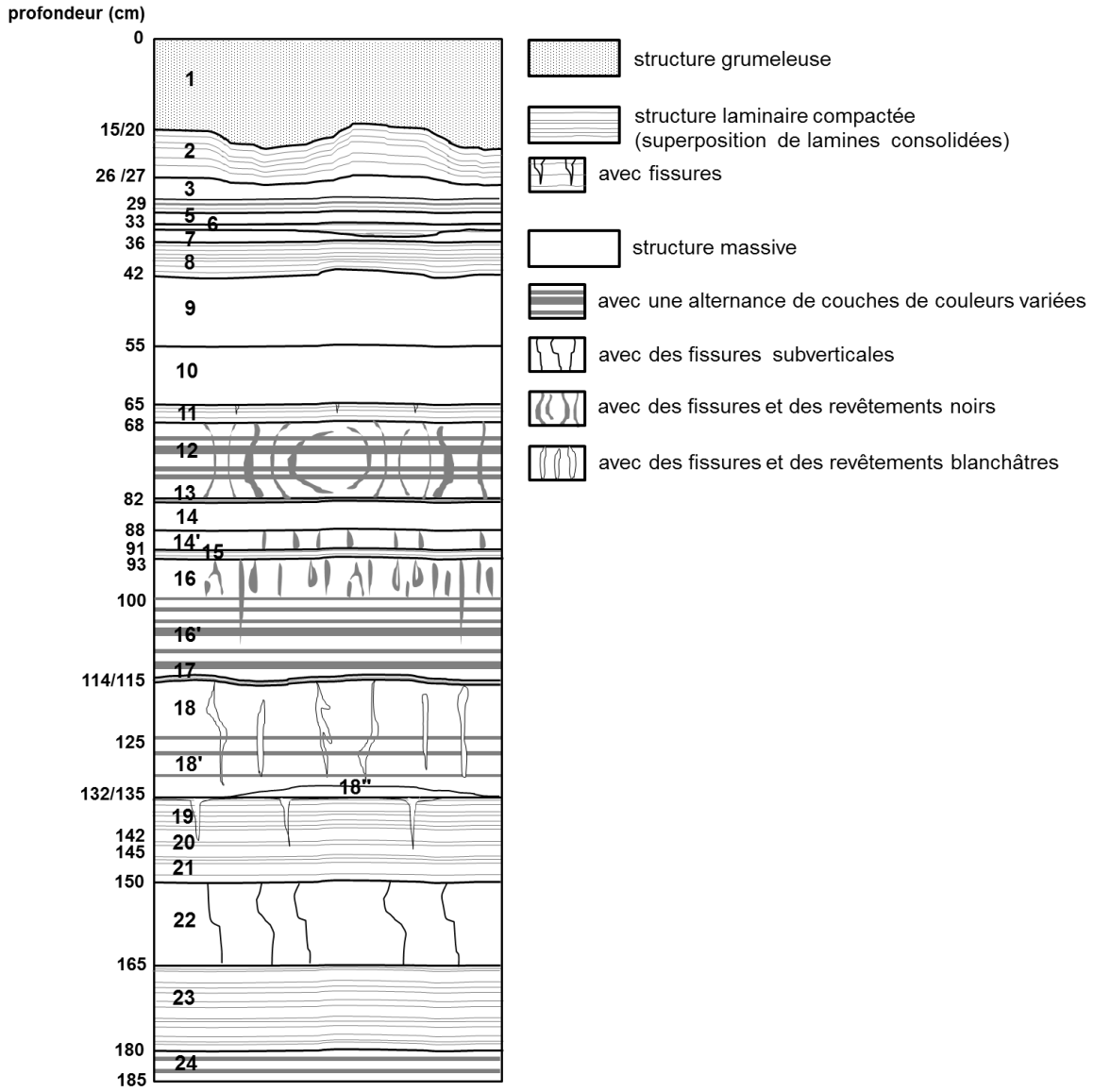


Figure 1 : Profil structural présentant les principaux types de structures observés le long du profil du Technosol

Ainsi, le profil montre une structure principalement laminaire à différentes échelles, du profil stratifié aux fines lamines constituant les différentes couches. A une échelle plus fine, des traits structuraux se superposent à cette stratification sub-horizontale.

II.2. Traits structuraux se surimposant à la structure laminaire

Les principaux traits structuraux se surimposant à la structure laminaire sont des réorganisations de matériaux liées à l'activité biologique, la présence de fissures et de traits liés aux vides (revêtement, remplissage) ainsi que de figures de diffusion et de nodules.

- Dans les couches supérieures (couches 3 à 7), les observations des lames minces révèlent la présence de **zones de mélange entre les matériaux** de deux couches consécutives, par exemple à la limite 3/4 (Figure 2.e). Des assemblages arrondis de taille millimétrique constitués d'éléments fins organiques et minéraux (50 à 1000 µm) non jointifs (couche 3) ou jointifs (couche 5) sont présents (Figure 2.c et d).

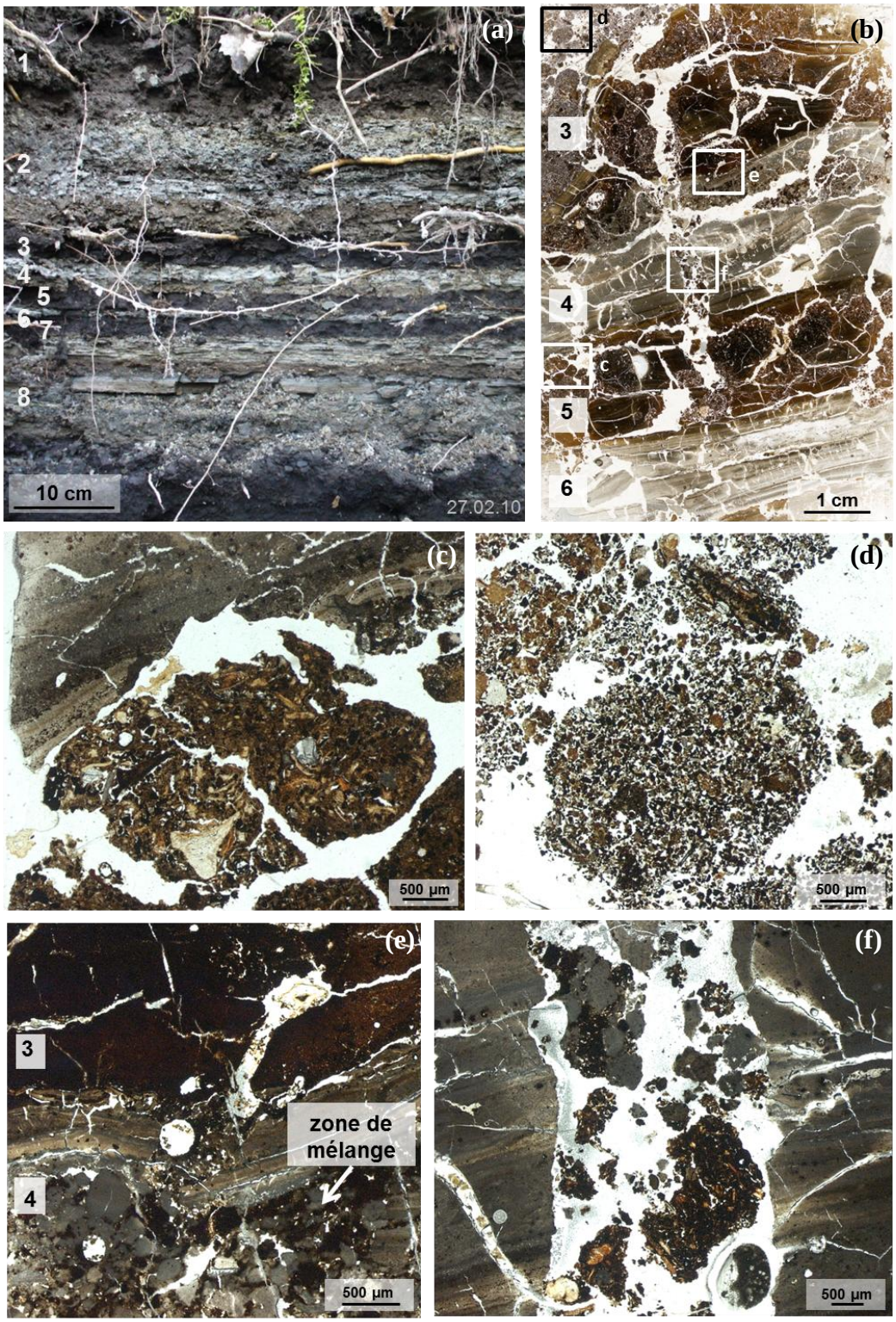


Figure 2 : Structure à différentes échelles des couches de sub-surface (couches 3 à 7)

(a) détail du profil montrant l'horizon de surface (1) et les couches de sub-surface (2 à 8) (0-42 cm)
(b) lame mince montrant une alternance de couches grises et noires (couches 3 à 6) (26-35 cm) avec la localisation des détails (c à f)
(c) assemblage d'éléments organiques et minéraux jointifs remaniés et arrondis à la limite des couches 4 et 5
(d) assemblage d'éléments organiques et minéraux non jointifs arrondis dans la couche 3
(e) zone de mélange de matériaux noirs et gris à la limite entre les couches 3 et 4
(f) fissure traversant les couches 3, 4 et 5 et remplie avec des assemblages organo-minéraux et des zones de mélange de couches noires et grises

- **L'activité biologique** est mise en évidence par la présence de racines et de matières organiques biodégradées, comme l'attestent les boulettes fécales d'Oribates observées dans la plupart des couches. Elle reste plus intense dans l'horizon de surface que dans le reste du profil (chapitre 3-2). Un réseau de macropores (100 à plus de 500 µm de diamètre) est également observable. Les racines se développent souvent dans ces macropores ou à la limite entre deux lamines.
- Des **fissures sub-verticales** recoupent la stratification dans plusieurs couches. Elles sont ouvertes ou non, avec ou sans remplissage. Certaines fissures se sont développées à l'interface entre deux couches et ont été remplies par le matériel de la couche sus-jacente, par exemple à la limite 10/11 (Figure 3.d). D'autres traversent plusieurs couches fines et sont le siège du transport d'assemblages de particules des couches supérieures (3 à 7) (Figure 2.f). La couche 22 (groupe 2) montre des fissures non ouvertes (Figure 12.a)

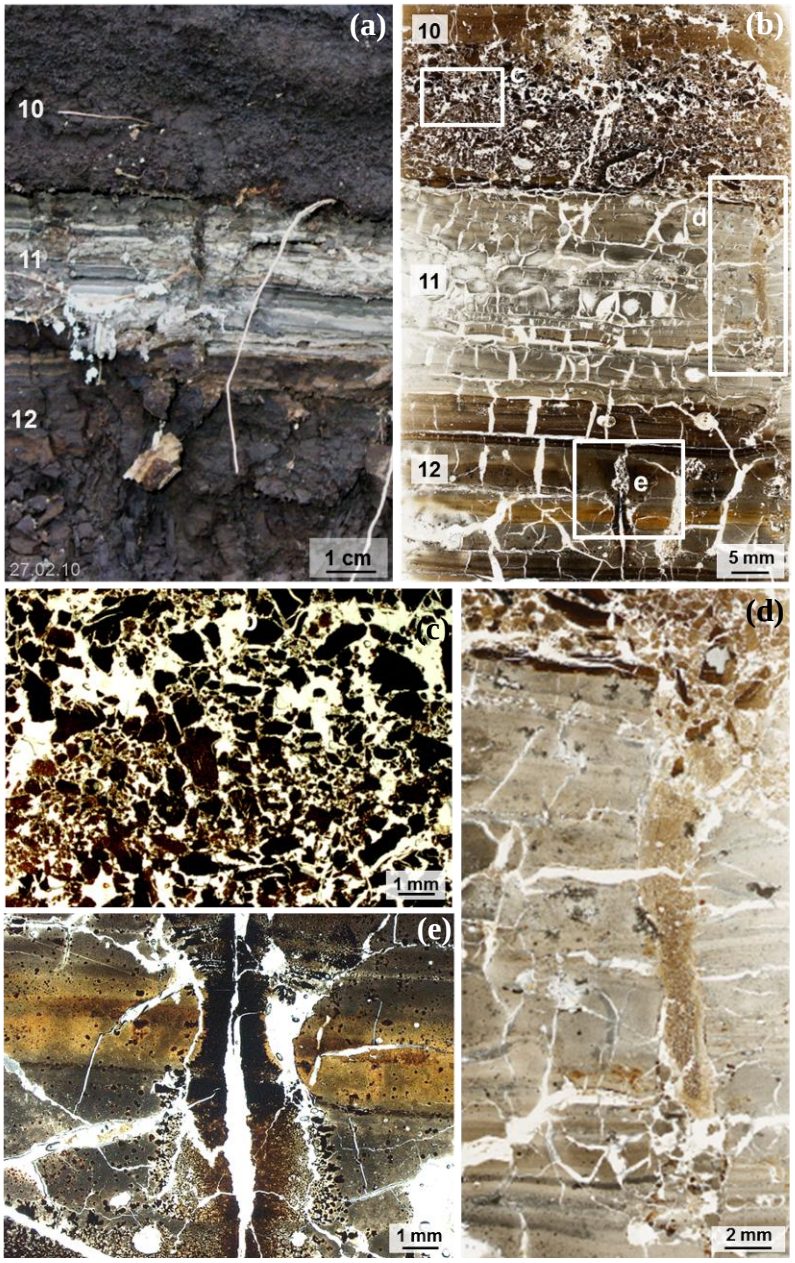


Figure 3 : Structure à différentes échelles des couches 10 à 12 (60-75 cm)

(a) détail du profil montrant un couche grise à structure laminaire (couche 11) entourée de couches noires (10 et 12)

(b) lame mince montrant la structure laminaire des couches 11 et 12 et la structure particulaire de la couche 10 avec la localisation des détails (c à e)

(c) détail de la structure particulaire de la couche 10 (particules de 50 à 1 500 µm)

(d) fissure dans la couche 11 remplie avec le matériel fin de la couche supérieure (couche 10)

(e) fissure dans la couche laminaire 12 avec des figures de diffusion noires depuis la fissure vers la matrice adjacente

- Des fissures sub-verticales plus ou moins incurvées dont l'intérieur est tapissé par des **revêtements noirs** (10 YR 2/1 à 10 R 2,5/2) sont aussi observées (couches 12, 14', 16 et 18 ; Figure 4.a-d pour la couche 12, Figure 5.a-b-e-f pour la 16 et Figure 9.d pour la 18). Leur épaisseur varie de 0,5 à 3 mm et sont constitués de matériaux durs et cassants. Les revêtements leur confèrent une teinte foncée (Figure 4.b et Figure 5.a). Ils sont **enrichis en Mn et en Pb** et appauvris en Si par rapport à la matrice plus claire (analyses MEB-EDXS de la couche 16 ; Figures 6 et 7).

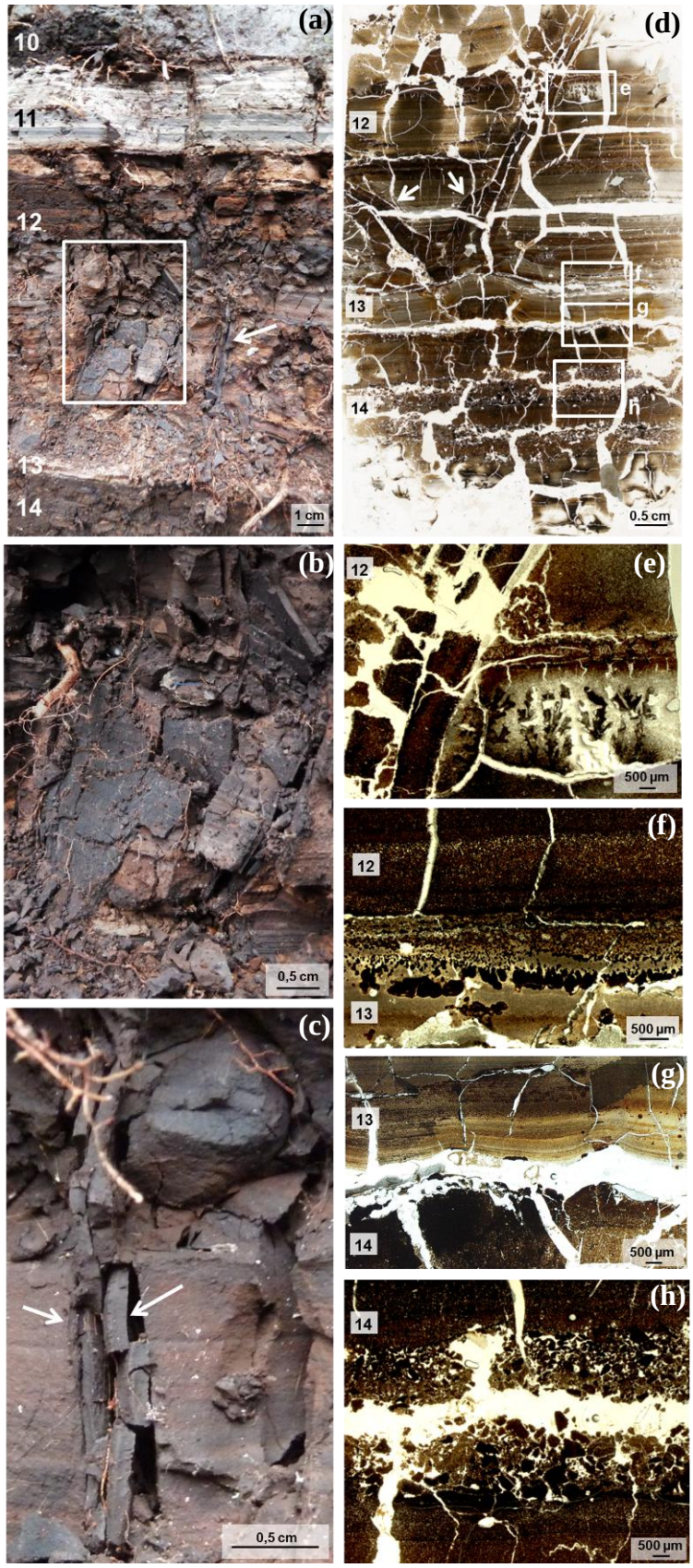


Figure 4 : Structure à différentes échelles des couches 12 à 14 (68-85cm)

(a) détail du profil montrant la couche 12 avec des revêtements noirs qui tapissent les surfaces des fissures (b et c) délimité par les couches claires à structure laminaire (couches 11 et 13)

(d) lame mince montrant la structure des couches 12, 13 et 14. Une fissure avec des revêtements noirs (marquée par des flèches) coupe les lamines subhorizontales de la couche 12

(e) dendrites dans la couche 12 en bordure de la fissure avec des revêtements noirs

(f) figures de diffusion (gouttelettes noires) à la limite entre les couches 12 et 13

(g) limite ondulée entre les couches 13 et 14 et précipités noirs soulignant les lamines dans la couche 13

(h) zone avec une structure particulaire dans la couche 14

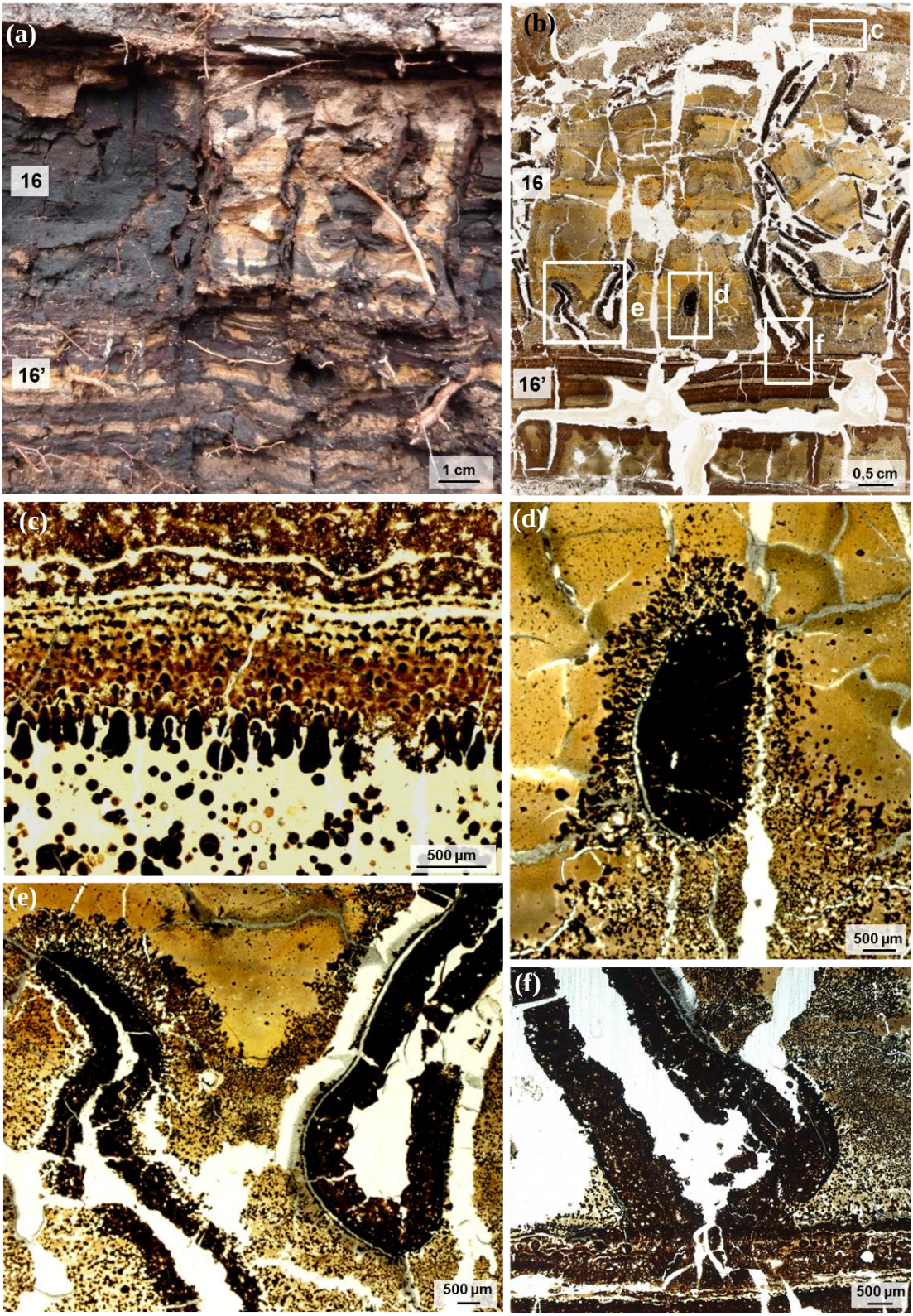


Figure 5 : Structure à différentes échelles de la couche 16, caractérisée par des fissures avec des revêtements noirs et de la couche 16' (93-112 cm)

(a) détail du profil montrant un niveau ocre avec des fissures tapissées de revêtements noirs (couche 16) puis une alternance de couches ocres et noires (couche 16')

(b) lame mince montrant la structure des couches 16 et 16' avec la localisation des détails (c, d, e et f)

(c) précipités noirs en forme de gouttelettes à l'interface entre une couche plus foncée et une plus claire et nodules sphériques noirs dans la couche plus claire

(d) nodule noir et précipités noirs diffusant autour dans la matrice ocre

(e) fissures avec des revêtements noirs et précipités noirs diffusant autour dans la matrice ocre

(f) bas d'une fissure avec un revêtement noir et contact avec une lamine noire (limite 16/16')

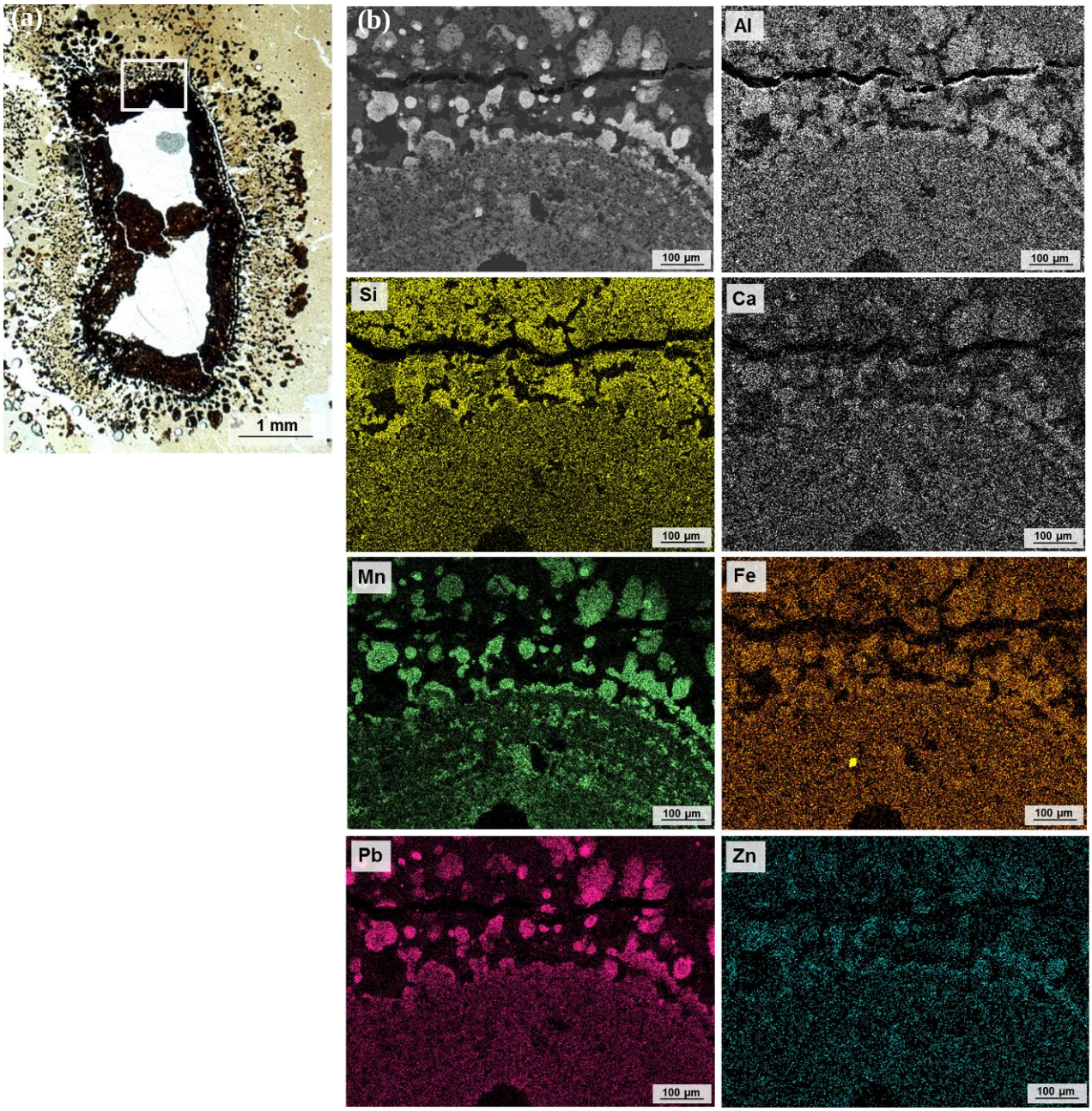


Figure 6 : Observations et cartographie élémentaire d'un revêtement noir dans une fissure et les précipités autour dans la couche 16

L'image en électrons rétrodiffusés (b) et les cartographies élémentaires de photons X (Al, Si, Ca, Mn, Fe, Pb et Zn) ont été réalisées en MEB-EDXS sur la bordure d'un revêtement noir dans une fissure et les nodules autour, observés en stéréomicroscope (a) sur une lame mince de la couche 16.

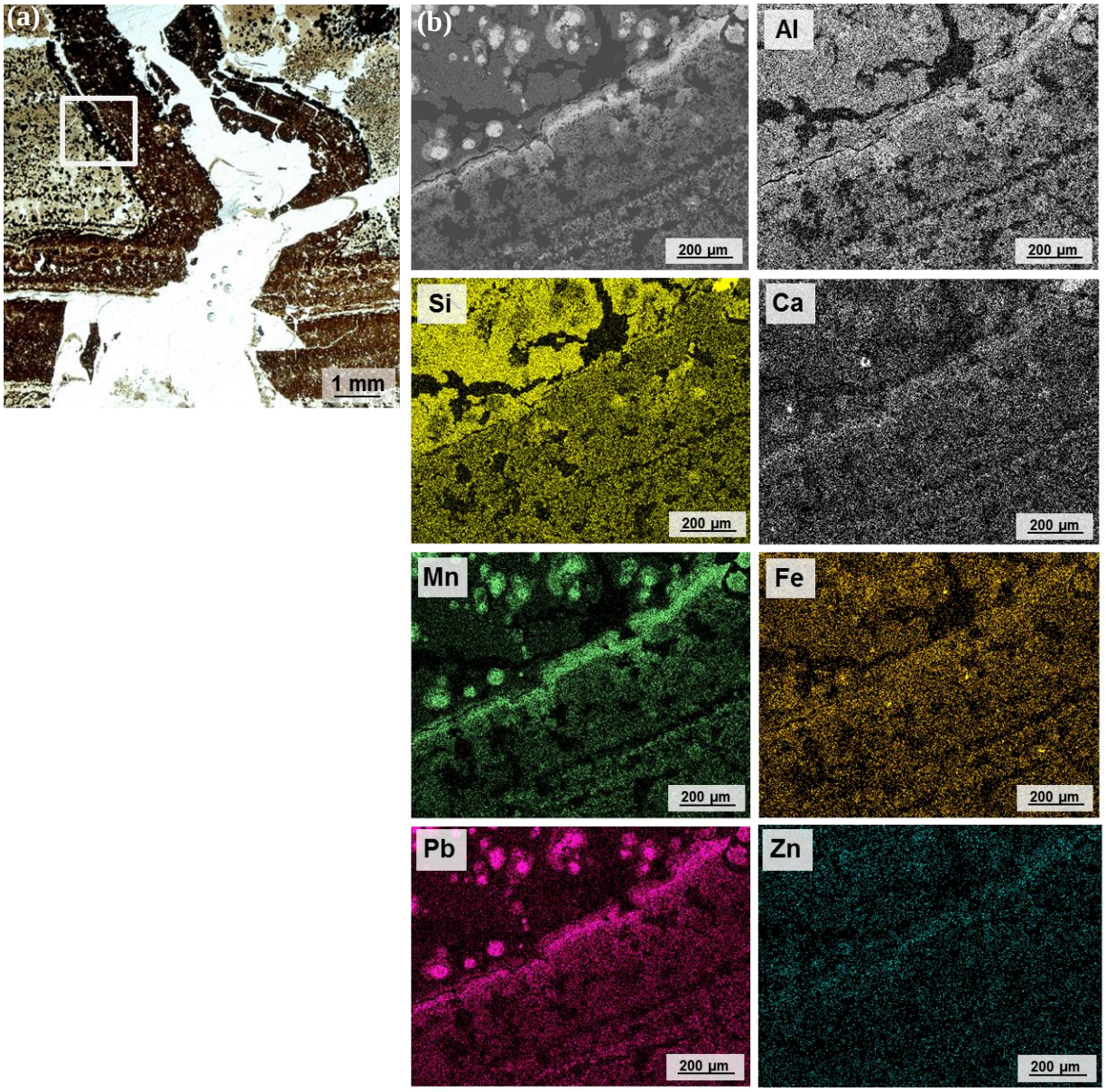


Figure 7 : Observations et cartographie élémentaire d'un revêtement noir dans une fissure dans la couche 16

L'image en électrons rétrodiffusés (b) et les cartographies élémentaires de photons X (Al, Si, Ca, Mn, Fe, Pb et Zn) ont été réalisées en MEB-EDXS sur la bordure d'un revêtement noir dans une fissure, observée en stéréomicroscope (a) sur une lame mince de la couche 16.

- Des **concentrations et des figures de diffusion de couleur noire** sont visibles dans les couches les plus claires et les couches comprenant des revêtements noirs (couches 12, 16 et 18). Le matériau noir des revêtements semble diffuser à l'intérieur de la matrice plus claire en bordure des fissures (Figure 3.e dans la couche 12 et Figure 5.e dans la couche 16). Ce phénomène est également observable autour de gros nodules noirs (Figure 5.d) ou à l'interface entre deux couches de couleur différente, depuis les plus foncées vers les plus claires, par exemple à la limite 12/13 (Figure 4.f) ou entre deux lamines contrastées dans la couche 16 (Figure 5.c). La diffusion dessine des figures dirigées soit vers le haut (**dendrites**) (Figure 4.e dans la couche 12 et Figure 10.e dans la couche 19) soit vers le bas (**gouttelettes**) (Figure 4.f dans la couche 12, Figure 5.c dans la couche 16 et Figure 10.f dans la couche 19). Dans la couche 19, ces figures se surimposent à la stratification préexistante mais peuvent voir leur mouvement arrêté par une lamine (Figure 10.d). En revanche, dans d'autres couches, les précipités noirs suivent les lamines et leur déformation éventuelle, comme dans la couche 13 (Figure 4.g).

Dans la couche 16', des précipités noirs forment des dessins concentriques dans les lamines plus claires (Figure 8.a). Leur composition est également enrichie en Mn et en Pb (Figure 8).

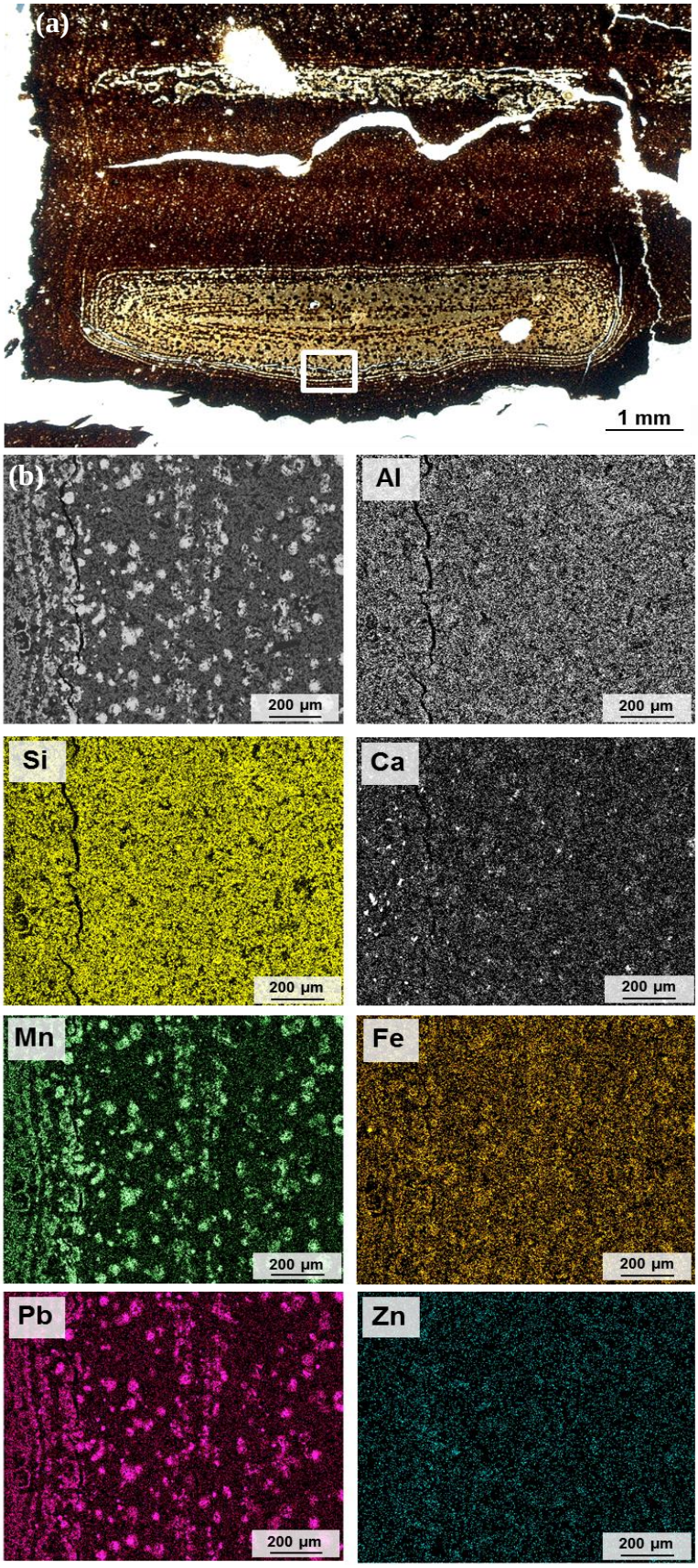


Figure 8 : Observations et cartographie élémentaire du dessin concentrique formé par des précipités noirs dans la matrice ocre dans la couche 16'

L'image en électrons rétrodiffusés (b) et les cartographies élémentaires de photons X (Al, Si, Ca, Mn, Fe, Pb et Zn) ont été réalisées en MEB-EDXS sur la bordure d'un revêtement noir dans une fissure, observée en stéréomicroscope (a) sur une lame mince de la couche 16.

- Dans la couche 18, un **revêtement blanchâtre** (10 YR 6/3 à 6/4) s'est développé à l'intérieur des fissures et recouvre les faces des blocs (Figure 9.d). Il est composé d'une fine couche de cristaux translucides de 100 à 500 µm, qui font effervescence à l'acide (HCl 0,05 M) (Figure 9.c), suggérant un revêtement de **calcite**. A certains endroits, un revêtement très fin et cassant de couleur beige s'est formé. Ce même type de revêtement est également présent dans certaines fissures de 5 cm de profondeur dans la couche sous-jacente (couche 19) (Figure 10.c).

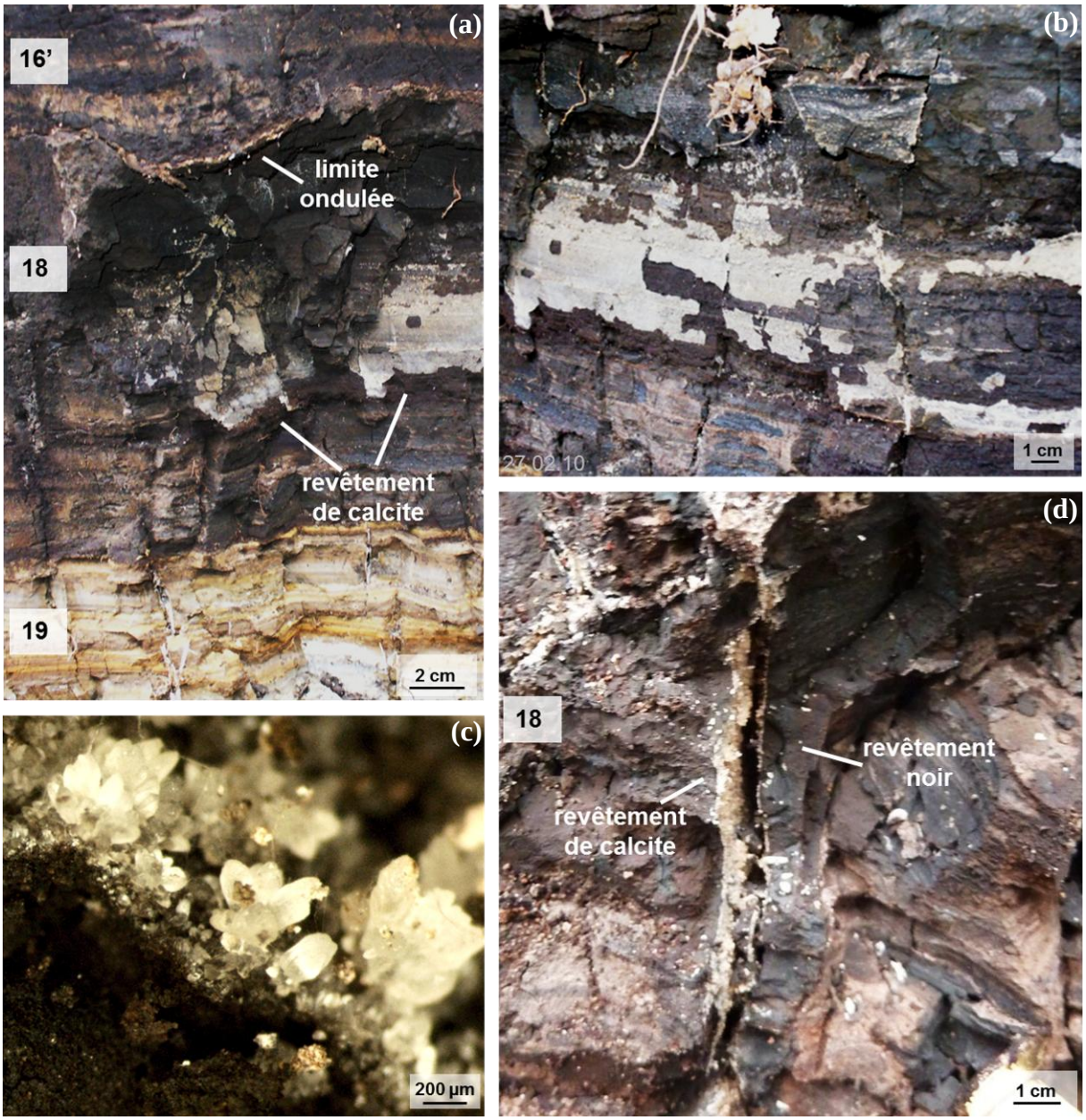


Figure 9 : Structure à différentes échelles de la couche 18 (112-134 cm) caractérisé par des fissures avec des revêtements de calcite

(a) détail du profil montrant la couche 18 avec des revêtements blanchâtres de calcite, situé entre le fin niveau clair ondulé (couche 17) qui marque la limite entre les couches 16 et 18 et la couche claire laminaire (19)
(b) détail du profil montrant la couche 18 avec des revêtements blanchâtres de calcite
(c) cristaux constituant le revêtement de calcite observés en stéréomicroscope
(d) fissure traversant la couche 18 avec un revêtement noir de 0,5 à 1 cm d'épaisseur et un revêtement de calcite qui tapisse l'intérieur de la fissure

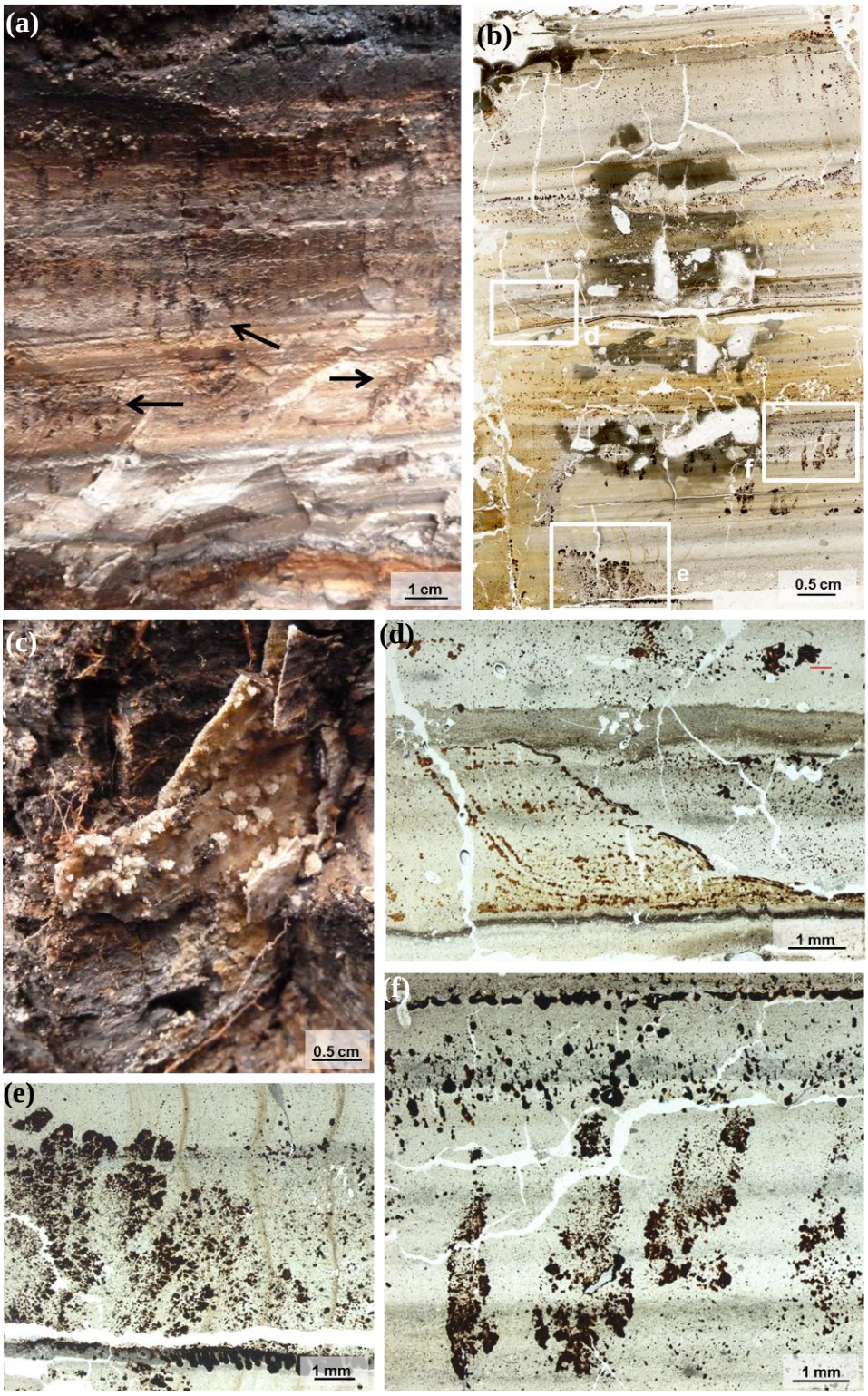


Figure 10 : Structure à différentes échelles des couches claires à structure laminaire 19 à 21 (135-150 cm)

(a) détail du profil montrant la structure laminaire des couches claires (gris à ocre) (couches 19 à 21) avec des précipités noirs qui se superposent aux lamines (marqués par des flèches noires)
(b) lame mince montrant la structure laminaire des couches 19 à 21 avec des précipités noirs qui soulignent les lamines ou qui se surimposent (avec localisation des détails (d, e et f))
(c) fissure traversant la couche 19 avec un revêtement blanchâtre fin et cassant à l'intérieur
(d) détail de la lame mince montrant un précipité noir soulignant un mouvement descendant arrêté par une lamine noire
(e) détail de la lame mince montrant des précipités noirs dessinant des dendrites (mouvement ascendant)
(f) détail de la lame mince montrant des précipités noirs soulignant un mouvement descendant

- Des **nodules sphériques noirs ou rouille** de 50 à 200 µm de diamètre sont présents dans les couches claires ou dans des zones claires des couches 11, 16, 19 et 22 (Figure 12.d et f). Leur composition est dominée par **Mn** mais certains contiennent des teneurs importantes en Fe, d'après les analyses en MEB-EDXS réalisées sur des nodules des couches 16 et 19 (Figure 11).

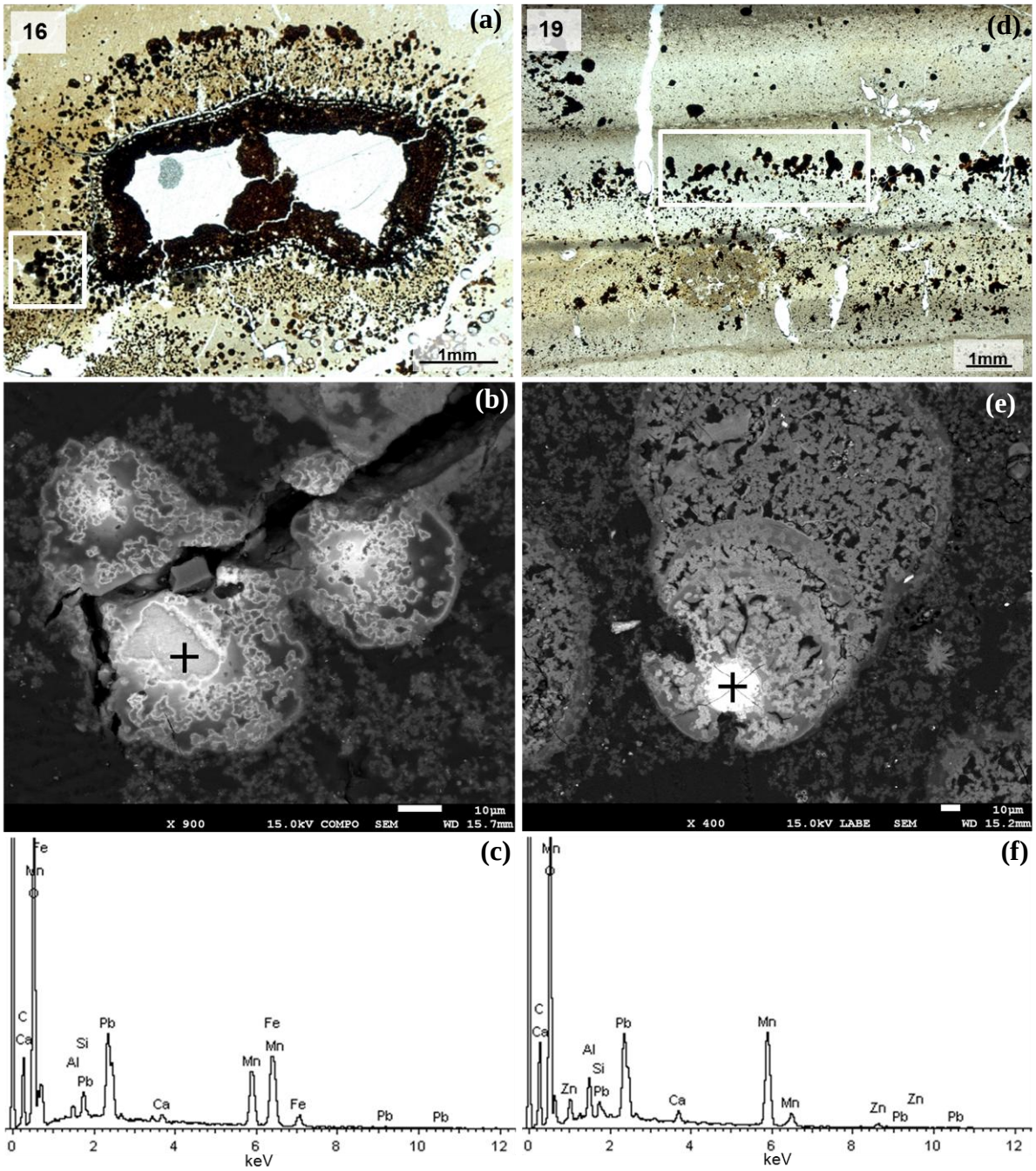


Figure 11 : Observations à différentes échelles et analyses de nodules noirs dans les couches 16 (93-100 cm) et 19 (135-140 cm)

(a, b et c) nodules noirs en périphérie d'un revêtement noir dans une fissure de la couche 16 observés en stéréomicroscope (a) et en MEB-EDXS (image en électrons rétrodiffusés (b) et spectre EDS (c)) sur une lame mince

(d, e et f) nodules noirs dans la couche 16 observés en stéréomicroscope (d) et en MEB-EDXS (image en électrons rétrodiffusés (e) et spectre EDS (f)) sur une lame mince

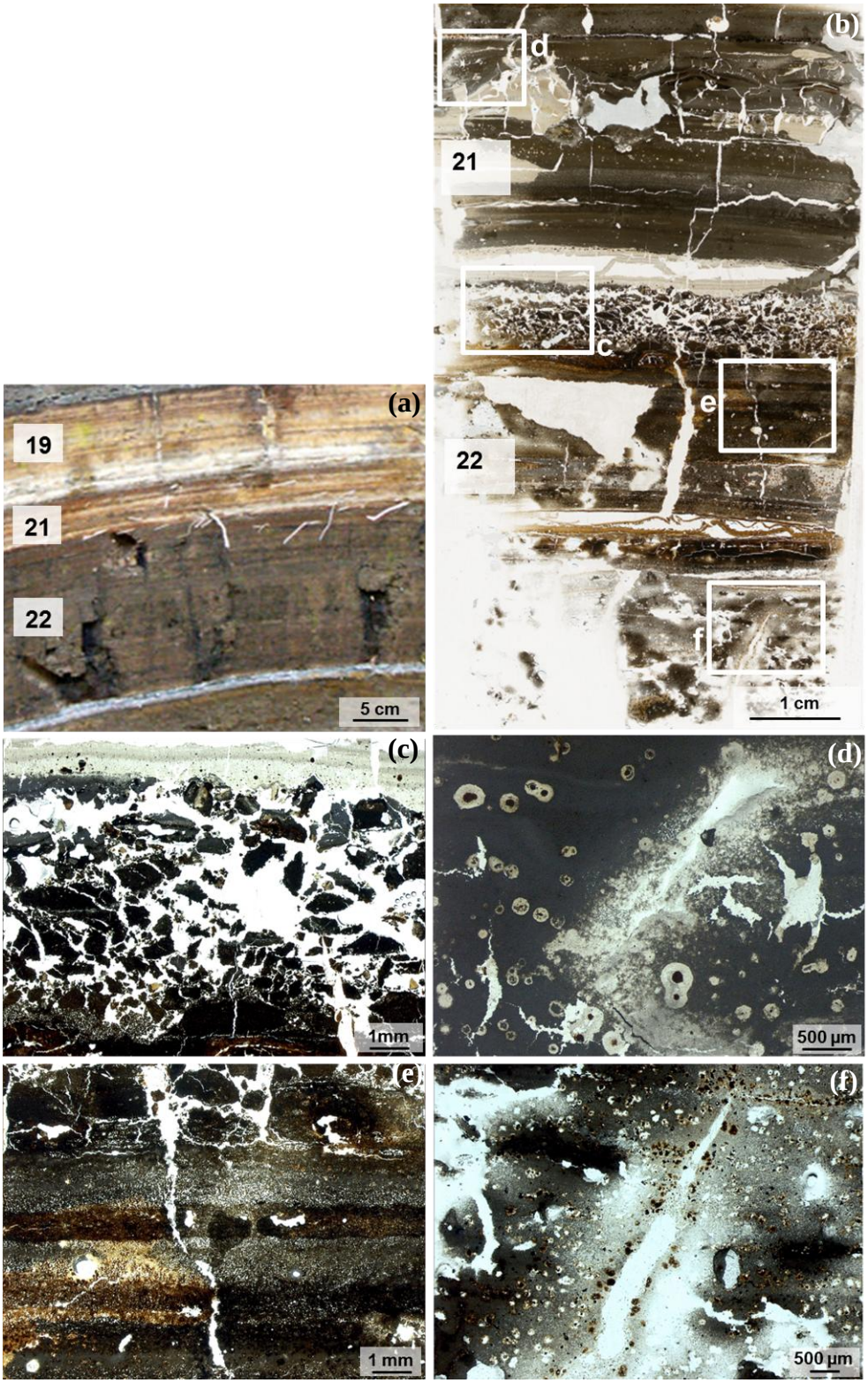


Figure 12 : Structure à différentes échelles de la couche 22 (150-165 cm)

(a) détail du profil montrant la structure de la couche 22 avec des fissures subverticales
(b) lame mince montrant la limite entre les couches 21 et 22 avec la localisation des détails (c, d, e et f)
(c) détail de la lame mince montrant la structure particulaire
(d) détail de la lame mince montrant des nodules noirs entourés d'une auréole claire
(e) détail de la lame mince montrant la microstructure laminaire de la couche 22
(f) détail de la lame mince montrant des précipités noirs et rouilles disséminés dans la matrice grise et en particulier le long d'une fissure

III. Discussion : la structure, comme traceur de pédogenèse du Technosol

Le profil présente une **structure stratifiée à différentes échelles.** Il est composé de la superposition de couches, pouvant elles-mêmes être constituées de fines lamine qui résultent de la décantation des apports successifs de boues dans le bassin. L'alternance de couches claires compactes et de couches foncées plus friables provient du déversement de boues de nature différente (chapitre 1-2).

L'observation de la structure à une échelle plus fine révèle la présence de **traits structuraux qui se surimposent à cette stratification** et qui mettent en évidence des **processus** physiques, chimiques et biologiques passés et/ou actuels dans le sol.

Les **fissures** qui recoupent la structure laminaire de certaines couches et se forment préférentiellement à l'interface entre deux couches, résultent de **cycles de séchage et d'humectation**. En faisant l'hypothèse d'un déversement discontinu des boues, des périodes de dessiccation ont pu affecter certains dépôts. Les fissures ont alors été remplies avec le matériau de la couche supérieure par les particules fines. Les zones avec une structure particulaire pourraient résulter du départ des fines.

Les **revêtements** riches en **Mn** ou en **calcite** dans certaines fissures témoignent des **mouvements de solutés** et de **phénomènes de dissolution-précipitation**. Ces mouvements sont plutôt restreints à des couches spécifiques ou à l'interface entre deux couches consécutives. Les revêtements riches en Mn ont pu se former par solubilisation du Mn et du Fe en milieu réduit, permettant ainsi leur transport, suivie de leur précipitation dans des zones plus oxygénées, telles que le long des fissures, comme cela est souvent observé dans les sols saturés temporairement (Richardson et Vepraskas 2001). Ces phénomènes peuvent être une voie de formation des nodules riches en Mn (Mc Kenzie, 1989).

Les précipités noirs dessinant des mouvements ascendant ou descendant (dendrites ou gouttelettes) mettent en évidence des **phénomènes de diffusion** selon un gradient de concentration en Mn, depuis les revêtements enrichis en Mn vers la matrice adjacente appauvrie ou depuis les couches riches en Mn vers les couches adjacentes plus pauvres en Mn. Le Mn^{2+} dissous peut également être transporté dans le sol sous l'action de la gravité ou par remontée capillaire (Breemen et Buurman, 2002). Ces processus de dissolution-précipitation induits par des changements de potentiel d'oxydo-réduction sont probablement liés à des cycles de dessiccation (entre deux apports de boues) et de saturation en eau (suite à un déversement de boue liquide). La précipitation de calcite secondaire dans les fissures met en évidence des processus de décarbonatation-carbonatation.

En conséquence du couvert forestier, de la matière organique s'accumule en haut du profil et un **horizon organo-minéral** épais s'est formé par mélange de la matière organique et de phases minérales résultant des procédés sidérurgiques, telles que les verres ou le Fe métallique. **L'activité biologique**, en particulier les racines et la faune, est observable tout au long du profil même si elle est plus intense dans l'horizon de surface. Des zones de mélange de fragments de différentes couches ou des remaniements de particules minérales et organiques en « agrégats » apparaissent dans certaines couches et pourraient résulter de l'action de la faune du sol. Les racines ont colonisé tout le profil en se développant principalement dans les fissures, macropores et entre les lamines (chapitre 3-2).

IV. Conclusion

L'étude de la structure à différentes échelles, du profil à la microstructure, a permis de montrer que le Technosol est le siège de processus chimiques (dissolution-précipitation), physiques (fissuration) et biologiques actuels et/ou passés, malgré la faible durée de sa pédogenèse.

La stratification subhorizontale du profil, composé d'une alternance de couches de couleur et de structure différentes, résulte de la décantation d'apports de boues sidérurgiques successifs. Mais le développement d'un horizon organo-minéral en surface et les traits morphologiques observés en profondeur (fissures, revêtements, précipitation de phases secondaires) témoignent de l'évolution des matériaux sidérurgiques sous l'influence des facteurs climatiques et biologiques.

Chapitre 1-2 : Composition élémentaire

I. Introduction

Les teneurs et la distribution des éléments dans les sols sont la résultante de différents facteurs dont la nature de leurs matériaux parents, les processus d'altération qu'ils subissent, les cycles biogéochimiques des éléments ainsi que les apports extérieurs naturels ou issus de l'activité humaine. L'importance relative de ces facteurs dépend du degré d'évolution du sol, l'influence du matériau parent étant plus grande pour les sols jeunes ainsi que de la mobilité des éléments dans le sol et des facteurs environnementaux (Martinez-Cortizas *et al.*, 2007). L'étude de la composition et de la répartition des éléments constitue un outil pour comprendre l'origine des matériaux du sol et les processus à l'œuvre à partir de leur signature géochimique, à l'image des méthodes utilisées pour tracer les processus géologiques (Rollinson, 1993).

Ainsi, l'étude de la composition élémentaire a pour objectifs principaux : i) de définir la géochimie des matériaux constitutifs du Technosol à l'échelle du profil, ii) de retracer l'origine des éléments et de déconvoluer les processus d'origine anthropique et naturelle responsables de leur distribution actuelle et iii) de participer à l'estimation du stock d'éléments présents, pouvant conditionner le fonctionnement (fertilité du sol, transferts d'éléments polluants) et l'évolution du sol, sous réserve de leur disponibilité (chapitre 2-1).

Démarche : l'étude des teneurs et de la distribution des éléments est basée sur les mesures des teneurs en 63 éléments majeurs et en traces réalisées dans 12 couches réparties le long du profil du Technosol. L'ensemble des analyses élémentaires étant présenté en annexe 1-1. Par convention, la limite entre éléments majeurs et en traces est prise à 0,1 % soit 1000 $mg.kg^{-1}$ (Rollinson, 1993).

II. Composition élémentaire du Technosol

La **composition élémentaire** des matériaux du Technosol est **dominée par Mn, Ca, Si, Fe, C et Al**. Mn et Ca présentent des teneurs moyennes supérieures à 100 $g.kg^{-1}$ de sol sec, les teneurs en Mn pouvant atteindre 340 $g.kg^{-1}$ dans la couche 12 (Tableau 1). De plus, certains éléments, généralement présents à l'état de traces dans les sols tels que **Pb, Zn, Ba et Sn, se comportent ici comme des éléments majeurs**.

Tableau 1 : Distribution des éléments majeurs (teneur moyenne supérieure à 1 $g.kg^{-1}$) dans le Technosol

	moyenne	médiane	minimum	maximum
		$g.kg^{-1}$ de sol sec		
Mn	135,7	124,4	10,7	340,8 (12)
Ca	113,0	115,3	55,0	188,7 (11)
Si	82,6	82,0	54,0	123,2 (11)
Fe	63,6	55,3	6,0	214,5 (1)
C	54,8	40,8	12,2	131,8 (1)
Al	45,8	45,0	34,3	58,1 (2)
Pb	24,8	16,6	2,9	108,9 (16)
Zn	21,1	14,2	3,9	81,5 (24)
Mg	12,1	12,2	7,6	15,7 (14)
K	6,7	7,1	2,0	12,6 (11)
Ba	6,1	4,0	1,2	15,2 (14)
S	5,0	3,0	0,6	21,3 (24)
Sn	3,9	1,4	0,4	17,4 (16)
P	2,3	2,0	0,7	5,2 (1)
N	1,5	0,9	0,2	6,5 (1)
F	1,2	1,1	0,6	2,9 (23)

Les valeurs moyennes, médianes, minimales et maximales sont calculées sur les teneurs mesurées dans 12 couches. Les éléments sont classés par ordre décroissant en se basant sur la teneur moyenne. Le numéro de la couche dans laquelle a été dosée la teneur maximale est indiqué entre parenthèses à côté de celle-ci.

Tableau 2 : Distribution des éléments traces (teneur moyenne inférieure à 1000 mg.kg^{-1})

mg.kg^{-1}	moyenne	médiane	minimum	maximum
Sr	785,3	790,1	287,6	1169,9 (14)
Ti	731,7	779,0	137,5	1974,0 (23)
Na	582,2	367,1	< 200	1316,0 (2)
V	421,8	348,9	30,2	1191,3 (23)
As	238,5	110,7	52,8	1131,5 (12)
Cu	205,3	174,6	78,5	656,6 (16)
Sb	121,6	74,2	36,6	434,0 (16)
Ni	107,7	90,2	< 4,5	271,7 (23)
Cd	106,0	67,5	10,1	352,5 (11)
B	104,3	65,3	24,3	257,6 (24)
Li	78,7	39,1	21,1	379,5 (9)
Cl	73,5	68,0	30,8	122,2 (1)
Cr	70,5	42,4	< 4	193,0 (1)
Ce	69,7	63,8	29,6	117,7 (11)
Rb	67,7	63,3	39,3	122,0 (11)
Mo	52,5	44,0	23,7	152,3 (23)
Zr	44,1	40,7	3,4	130,2 (11)
Y	35,0	28,6	2,4	89,2 (11)
Bi	34,3	20,6	3,0	87,7 (24)
La	33,5	25,8	6,9	67,7 (23)
Nd	31,7	26,2	7,3	69,2 (23)
Ag	23,1	16,6	< ?	55,0 (19)
W	19,0	10,8	2,7	63,2 (16)
Ga	17,4	14,8	9,0	31,0 (16)
Cs	16,2	15,7	2,3	29,0 (23)
Co	13,3	11,9	2,4	33,6 (1)
Pr	8,1	6,6	2,3	15,9 (23)
Sm	7,5	7,9	4,4	9,5 (22)
Dy	6,8	5,6	0,8	17,2 (16)
Gd	6,3	5,5	0,6	15,5 (11)
Se	5,0	3,2	1,0	14,8 (19)
Yb	4,0	4,1	2,5	5,1 (22)
Th	4,0	3,1	0,5	11,2 (1)
Er	3,7	2,9	0,3	9,3 (11)
Be	2,9	2,7	< 0,4	5,4 (1)
Ge	2,9	2,9	2,0	3,7 (16)
U	2,5	1,7	1,1	4,8 (11)
Eu	2,4	2,4	1,9	3,0 (11)
In	2,3	1,5	< 0,1	8,9 (12)
Ta	2,2	0,8	0,2	7,9 (23)
Nb	2,1	1,9	0,3	5,2 (1)
Ho	1,3	1,0	0,1	3,2 (23)
Tb	1,0	0,9	0,1	2,4 (11)
Hf	0,9	0,8	0,1	2,9 (11)
Lu	0,6	0,5	0,0	1,5 (11)
Tm	0,5	0,5	0,1	1,2 (23)
Hg	0,02	0,01	0,002	0,09 (23)

Les éléments sont classés par ordre décroissant en se basant sur la valeur de la teneur moyenne, calculée sur 12 couches. Les teneurs précédées de '<' sont inférieures aux limites de détection. Le numéro de la couche dans laquelle a été dosée la teneur maximale est indiqué entre parenthèses à côté de celle-ci.

Ainsi, les **teneurs en Pb et en Zn** peuvent respectivement **s'élever à 109 et 81 g.kg^{-1}** de sol sec dans certaines couches et appartiennent aux éléments dont la teneur moyenne se situe entre 10 et 100 g.kg^{-1} comme Si, Fe, C, Al et Mg. Les teneurs en Ba et Sn sont en moyenne comprises entre 1 et 10 g.kg^{-1} à l'image de K, S, P, N et F.

A l'inverse, des éléments conventionnellement considérés comme des éléments majeurs tels que Na et Ti (Rollinson, 1993), sont présents **à l'état de traces** avec une teneur moyenne comprise entre 100 et 1000 mg.kg^{-1} comme les éléments Sr, V, As, Cu, Sb, Ni, Cd et B (Tableau 2).

Les concentrations moyennes en Li, Cl, Cr, Ce, Rb, Mo, Zr, Y, Bi, La, Nd, Ag, W, Ga, Cs, se situent entre 10 et 100 mg.kg^{-1} tandis que les autres éléments dosés, dont les actinides (U et Th) et certaines Terres rares (Pr, Sm, Dy, Yb, Er, Eu, Ho, Tb, Lu, Tm), présentent des teneurs moyennes inférieures à 10 mg.kg^{-1}.

Certains **éléments sont corrélés entre eux** (matrice de corrélation de Spearman en annexe 1-2). Ainsi, il existe des corrélations entre les teneurs en V et en Ni (r_s=0,98, p<0,0001) mais aussi pour Hf et Zr (r_s=0,96, p<0,0001), V et certaines Terres rares (Y, Nd, Pr, Dy, Gd, Er, Ho, Tb et Lu) (r_s>0,95, p<0,0001) et pour Terres rares entre elles (r_s>0,95, p<0,0001). Les métaux Pb, Sn, Cu et Zn sont également corrélés entre eux (r_s>0,7, p<0,01). En revanche, Fe et Mn sont anti-corrélés (r_s =-0,75, p=0,01). Trois grands groupes d'éléments se dessinent par rapport à leur distribution le long du profil (analyses multivariées en annexe 1-2) :

- Mn, As, Li, W, Ga et Be ;
- Al, les alcalins (K, Na, Mg, Rb, Ba, Sr) et Sm, Yb et Eu ;
- les autres éléments (Ca, Si, Fe, C, Pb, Zn, S, Sn, P, N, F, Ti, Na, V, Cu, Ni, Cd, B, Cl, Cr, Ce, Mo, Zr, Y, Bi, La, Nd, Ag, Cs, Co, Pr, Dy, Gd, Se, Th, Er, Ge, U, In, Ta, Nb, Ho, Tb, Hf, Lu, Tm, Hg).

III. Distribution des éléments le long du profil

III.1. Une forte variabilité verticale (variabilité entre couches)

La distribution des éléments le long du profil du Technosol révèle une **forte variabilité verticale de la composition élémentaire**. Chaque couche est caractérisée par une composition particulière et les teneurs en certains éléments peuvent être **très contrastées entre les couches**. La variabilité des teneurs en éléments majeurs le long du profil est plus ou moins marquée selon les éléments (Figures 13 et 14). Si certains, tels Al ou Mg, semblent répartis de manière homogène le long du profil (avec un coefficient de variation sur les 12 couches inférieur à 25 %), d'autres, tels Sn, Pb, N, S, Zn, Fe, Mn ou Ba, montrent de fortes variations de teneurs selon les couches, et ce, même entre des couches consécutives. Ainsi, les concentrations en Mn passent de 21 g.kg^{-1} dans la couche 11 (65-68 cm) à 341 g.kg^{-1} dans la couche 12 (68-82 cm) tandis que les teneurs en Pb varient de 109 g.kg^{-1} dans la couche 16 (93-112 cm) à 5 g.kg^{-1} dans la couche 18 (112-134 cm).

III.2. Variabilité latérale (variabilité à l'intérieur des couches)

La variabilité latérale (à l'intérieur d'une couche) diffère selon les éléments et selon les couches. Elle a été appréciée pour l'horizon de surface et la couche 16.

- Pour **l'horizon de surface**, cinq analyses élémentaires ont été effectuées sur des prélèvements réalisés à deux dates distinctes (une en mai 2010 et quatre en novembre 2011) sur le pourtour de la fosse B (chapitre 2). Le coefficient de variation (CV) calculé sur ces analyses est inférieur à 20 % pour la plupart des éléments dosés. Certains éléments tels que Cd et Bi sont présents en plus fortes concentrations dans les analyses de mai 2010 (Tableau 3).
- Pour la **couche 16**, la composition élémentaire a été déterminée pour trois prélèvements distincts (janvier 2010, mai 2010 et novembre 2011). Des éléments montrent des CV très faibles (0,7 % pour Sb), attestant d'une certaine **homogénéité de la composition au sein de la couche**. Mais de nombreux éléments ont un CV supérieur à 50 % en raison des teneurs plus élevées lors du dosage de mai 2010 (Tableau 3). Cependant, la plupart de ces éléments, excepté Ba, Ni et V sont présents en concentrations relativement faibles et donc d'autant plus soumis aux incertitudes de mesure, qui peuvent se rapprocher de 25 % pour certains éléments présents en faible quantité (SARM).

D'autre part, la couche 16 présente une **forte variabilité morphologique** (alternance de couches ocres et noires, revêtements noirs), ce qui pourrait expliquer en partie la variabilité de la composition à l'intérieur de cette couche.

Tableau 3 : Variabilité latérale de la composition élémentaire pour l'horizon de surface et la couche 16

	horizon de surface (0-18 cm)	couche 16 (93-112 cm)
CV < 10 %	Eu, Ga, Ca, Be, U, La, Pr, Ce, Al, Si, Nd, Sm, Sr, Hf, Rb, Yb, Nb	Sb, Si, Sn, Cu, Eu, Mg, Al, K, Cs, Yb
10 % < CV < 20 %	Tm, Tb, Ni, Zr, Co, Gd, Mg, Dy, Ti, Cr, Y, Cs, Lu, Ho, Fe, Er, V, P, Th, W, K, Cu, Ba, Sb, Mn	Rb, Zn, Fe, As, Sr, Pb, Sm, W, Ga, Mn, Cr
20 % < CV < 50 %	In, Zn, Na, Pb, Sn, As, Ge, Mo, Ta	Ca, Be, P, Cd, Bi, Ge
50 % < CV < 100 %	Cd	Ba, La, Ce, Co, Tm, Ni, Pr, Mo, Hf, Nd, Ti, Th, Zr
CV > 100 %	Bi	Nb, U, Tb, Dy, Gd, Ho, Y, Er, Lu, Ta, V

Pour chaque élément, le coefficient de variation (CV) est calculé comme le rapport de l'écart-type sur la moyenne, ces deux grandeurs étant calculées sur les différentes analyses (n=5 avec 2 dates de prélèvement s pour l'horizon de surface et n=3 avec 3 dates de prélèvement pour la couche 16).

III.3. Distribution des éléments le long du profil du Technosol

III.3.1. Répartition selon la profondeur

Les distributions élémentaires ne révèlent pas de tendance marquée en fonction de la profondeur. Cependant, les couches les plus profondes sont plus chargées en Zn, S, B, Bi, In, Ag, Se. **Les teneurs en S, B et Bi sont significativement corrélées avec la profondeur** (corrélation de Spearman, r_s=0,83 et p=0,001 pour S, r_s=0,65 et p=0,02 pour B et r_s=0,59 et p=0,05 pour Bi) (annexe 1-2).

Les profils élémentaires montrent un **enrichissement de l'horizon de surface en C, Fe, P, N, Cl, Cr, Co, Th et Nb** (Figures 13 et 14). Ce comportement est confirmé par le calcul du facteur d'enrichissement dans l'horizon de surface par rapport aux couches sous-jacentes (Tableau 4).

Tableau 4 : Enrichissement et appauvrissement de l'horizon de surface par rapport aux couches sous-jacentes

	facteur d'enrichissement	par rapport à la couche 2 (18-26 cm)	par rapport à la moyenne des 11 couches (2 à 24)
appauvrissement en surface	FE ≤ 0,5	Na, Pb, K, Sb, Rb, Zn	Mn, Ba, Sn, Ta, Cd, W, S, Zn, Sr, Li, Bi, Mo, Pb, Sb, K, B, Ag, As
	0,5 < FE < 0,9	Mo, Sn, Cd, Mg, Cs, Si, Al, Bi, Cu, Li, Sr, Cd, Se, Ga, In, B, F, Ba	Se, Cs, Ga, U, La, Rb, Cu, In, Mg, Ca, Si, Al, Pr, Ce, V, Nd
sans effet	0,9 ≤ FE ≤1,1	Sm, Yb, Eu, La, S, Ce, Ge, W, V, Pr, U, Ti, Nd, Tm	Ho, Eu, Er, F, Ni, Lu, Y, Gd, Sn, Na, Tb, Yb, Tm
enrichissement en surface	1,2 ≤ FE ≤ 2	Ta, Nb, Gd, Ho, Er, As, Lu, Tb, Y, Th, Fe, Mn, Hf, Zr, Co, P	Ge, Ti, Cl, Zr, Hf
	FE > 2	C, Cl, Cr, Ni, Be, N, Hg	Hg, Be, P, C, Nb, Co, Th, Fe, Cr, N

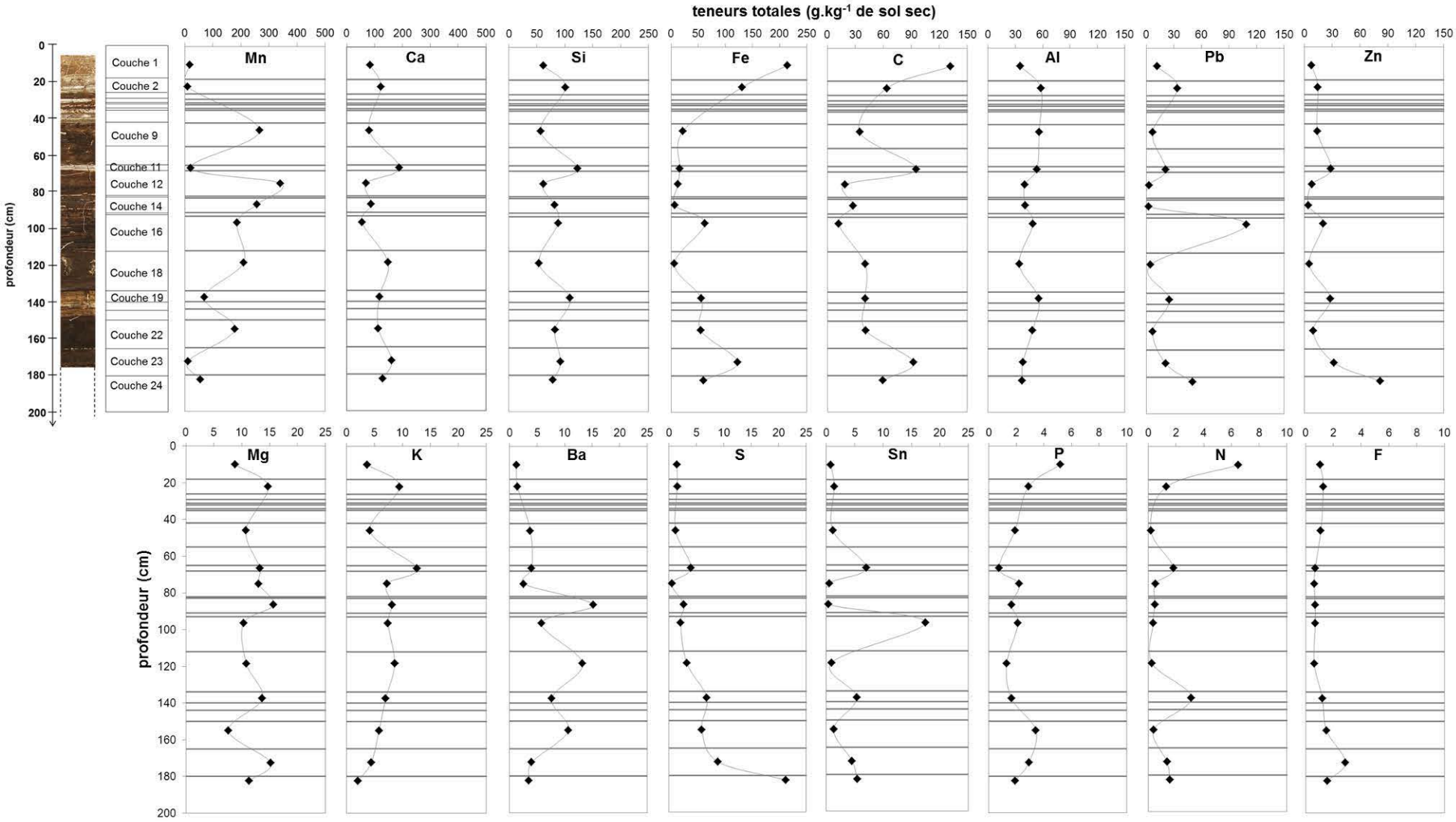


Figure 13 : Distribution des teneurs totales en éléments majeurs (éléments dont la teneur moyenne est supérieure à 1 g.kg^{-1} de sol sec) le long du profil pour 12 couches du Technosol

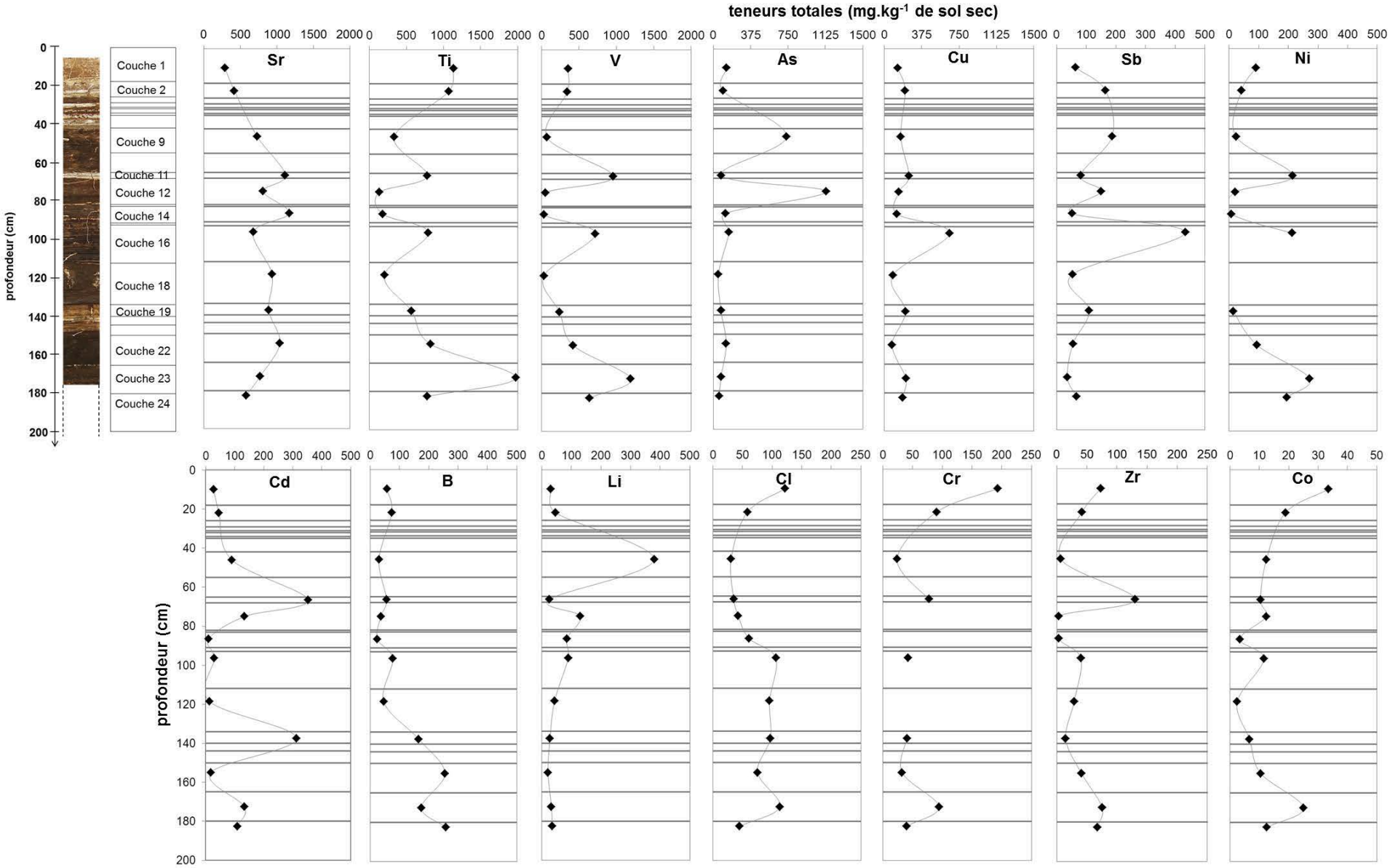


Figure 14 : Distribution des teneurs totales des principaux éléments traces (éléments dont la teneur moyenne est inférieure à 1 g.kg^{-1} de sol sec) le long du profil pour 12 couches du Technosol

III.3.2. Discrimination des couches selon leur composition

Si les différentes couches étudiées le long du profil semblent avoir une composition spécifique, certaines présentent des similitudes et peuvent être regroupées selon leur composition. Les teneurs en 63 éléments permettent de distinguer **trois groupes de couches** (Figure 15.a.) :

- **les couches 9, 12, 14 et 18 riches en Mn, en alcalins** (Mg, K, Ba, Sr, Li) et en As, W et Be. La couche 19 peut être rattachée à ce groupe malgré ses teneurs relativement faibles en Mn mais non négligeables en alcalins (Ba, Sr, Mg) ;
- **l'horizon de surface et la couche sous-jacente** (1 et 2) **enrichis en Fe, C, P, N, Ti,** Na, Cl, Cr, Zr, Co, Sm, Th, Yb, Be, Ge, Nb et Hf ;
- **les couches 11, 16, 22, 23 et 24** caractérisées par de **teneurs relativement élevées en métaux**, tels que Pb, Zn, Sn, Cu, Sb, Ni, Ti, V, Cd, Bi et en certaines **Terres rares** (Ce, Y, La, Nd, Pr, Dy, Gd, Er, Tb, Lu et Ho). Leur composition compte de grandes proportions de Si et Ca même si les compositions des couches 16 et 22 restent dominées par Mn et que la couche 23 est riche en Fe. La couche16 se distingue par ses teneurs très élevées en Pb, Cu, Sn et Sb tandis que les couches 11 et 23 sont plutôt enrichis en V, Ni, Cd, Ti, Mo, Hf, Hg et en Terres rares.

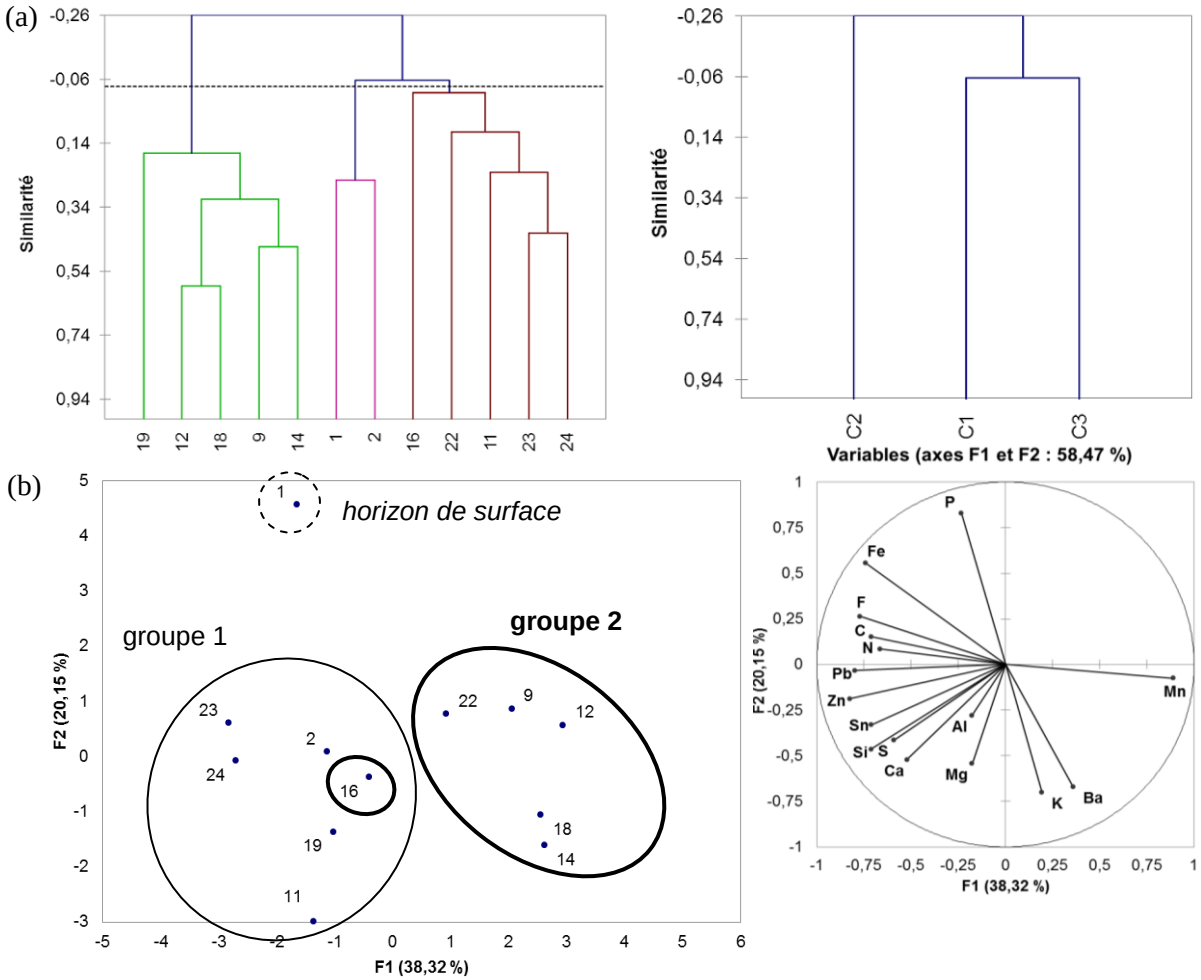


Figure 15 : Discrimination des couches du Technosol selon leur composition élémentaire : (a) classification ascendante hiérarchique (CAH) réalisée sur 63 éléments et (b) analyse en composantes principales (ACP) réalisée sur les éléments majeurs

La CAH a été réalisée sur la composition élémentaire (63 éléments) des 12 couches du Technosol en prenant le coefficient de corrélation de Spearman comme indice de similarité et le lien moyen comme méthode d'agrégation. Le dendogramme montre 3 groupes de couches principaux (C1, C2 et C3) et des sous-groupes.

L'ACP a été réalisée sur les éléments majeurs (teneur moyenne supérieure à 1g.kg^{-1}) (16 éléments) des 12 couches du Technosol en se fondant sur la matrice de corrélation de Spearman. Les axes F1 et F2 expliquent 58 % de la variance. Les groupes de couches définis par rapport à la structure sont reportés (horizon de surface, groupes 1 et 2) sur la projection des couches dans le plan F1-F2. Le cercle des corrélations indique les corrélations entre les éléments et les axes (annexe 1-2).

Par rapport aux groupes de couches définis par rapport à la structure (chapitre 1-1), la répartition des éléments majeurs permet de les distinguer (Figure 15.b.) :

- l'**horizon de surface** a une composition **dominée par Fe** et **riche en P, C, N et F** ;
- les couches du **groupe 2** (9, 12, 14, 18, 22) ont une composition **dominée par Mn** et riche en Ba pour certaines couches ;
- les couches du **groupe 1** (2, 11, 23, 19, 23 et 24) ont une composition plus hétéroclite dominée par Fe pour les couches 2 et 23, par Si et Ca pour les couches 11, 19 et 24. Elles sont **riches en métaux**, **Pb, Zn, Sn**.

La **couche 16**, qui appartient au groupe 2 sur des critères morphologiques, a une composition intermédiaire **dominée par Mn**, comme celles du groupe 2 mais avec de **très fortes teneurs en Pb et Sn** et des teneurs assez élevées en Fe, qui la rapproche de la composition du groupe 1.

IV. Discussion : une géochimie particulière issue des procédés sidérurgiques et de l'évolution pédogénétique

Le Technosol présente une géochimie particulière liée à l'origine sidérurgique de ses matériaux parents et aux premiers stades de la pédogenèse.

IV.1. Une géochimie particulière

Le profil du Technosol montre une **succession de couches de composition contrastée**, alternativement **dominées par le Mn** (groupe 2) et par le **Fe et/ou Ca et Si** avec de **fortes teneurs en métaux, principalement Pb, Zn et Sn** (groupe 1). L'horizon organo-minéral formé en surface se distingue, par sa composition, des couches sous-jacentes (groupes 1 et 2), qui correspondent à la décantation d'apports de boues sidérurgiques successifs.

La comparaison de la composition de l'horizon de surface du Technosol avec la composition moyenne des horizons de surface de sols naturels (Sposito, 1989 cité par Calvet, 2003) met en évidence le **caractère métallique de la géochimie du Technosol** (Figure 16). Le Fe et le Mn constituent des éléments dominants du Technosol au même titre que Si, Al et Ca et des métaux habituellement à l'état de traces tels que Pb et Zn sont des éléments majeurs du sol.

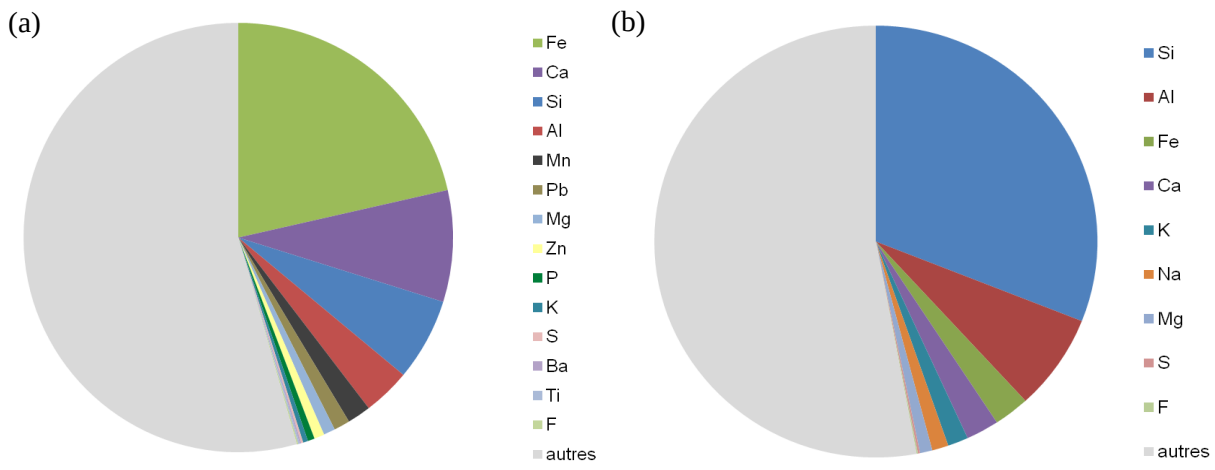


Figure 16 : Comparaison de la répartition des éléments majeurs (teneurs supérieures à 0,1 %) autres que O, C et N dans les horizons de surface du Technosol (0-18 cm) (a) et de sols en moyenne (0-20 cm) (b) d'après Sposito (1989).

Par rapport aux boues de hauts-fourneaux fraîches, la composition des couches se distingue par **sa richesse en Mn** et ses teneurs basses en C et en Fe (Tableau 5). Les teneurs **en Pb** atteintes dans certaines couches sont également particulièrement **élevées** alors que celles en Zn sont plutôt faibles.

La comparaison des teneurs élémentaires avec celles d'autres anciens bassins à boues de hauts-fourneaux lorrains (données AMREF) et allemands (Mansfeldt et Dohrmann, 2004) confirme cette tendance avec des teneurs en Mn et en Pb respectivement 20 et 2 à 4 fois supérieures dans le bassin du Ban-la-Dame. Elle met en évidence également les fortes teneurs moyennes des dépôts du bassin en Ba, Sr Sn, Sr, V, Cu, As, Sb, Ce, Li, Mo et en Ni dans certaines couches et les teneurs relativement faibles en Na, Hg, B, Cl, Zr, Bi, Nb, N, Rb, Cs, Th et U.

Tableau 5 : Comparaison de la composition typique des boues de hauts-fourneaux (Raguin, 1992 ; European Commission, 2001) et de la composition élémentaire des matériaux étudiés du bassin à boues du Ban-la-Dame pour les éléments majeurs

	Fe	**C**	**Si**	**Ca**	**Al**	**Mn**	**Mg**	**K**	**Na**	**Zn**	**Pb**
Composition typique de boues de hauts-fourneaux (%)											
	7-35	15-47	1-5	2-13	0,5-2,5	0,12-0,14	2-10	0,1-0,3	0,1-0,2	1-10	0,5-2
Composition dans le bassin à boues du Ban-la-Dame (12 couches du Technosol) (%)											
moyenne	6,4	5,5	8,3	11,3	4,6	13,6	1,2	0,7	0,1	2,1	2,5
médiane	5,5	4,1	8,2	11,5	4,5	12,4	1,2	0,7	0,04	1,4	1,7
minimum	0,6	1,2	5,4	5,5	3,4	1,1	0,8	0,2	<0,02	0,4	0,3
maximum	21,5	13,2	12,3	18,9	5,8	34,1	1,6	1,3	0,1	8,1	10,9

La moyenne, la médiane et les teneurs minimales et maximales sont calculées à partir des analyses des 12 couches étudiées.

IV.2. Origine des éléments et procédés sidérurgiques

La composition élémentaire des matériaux sidérurgiques résulte de l'apport des éléments par les matières premières utilisées et des procédés qu'ils ont subis, entraînant l'enrichissement ou l'appauvrissement relatif de certains éléments.

IV.2.1. Procédés sidérurgiques influençant la répartition des éléments

L'**enrichissement en éléments volatils** constitue un des processus majeurs se déroulant dans le haut-fourneau et influençant la répartition des éléments dans les boues sidérurgiques, avec l'envol direct de particules (chapitre 1). Il contribue notamment à expliquer les fortes teneurs en certains métaux et métalloïdes comme Pb, Cd, As, Cd, Sb ou Sn dans les matériaux du Technosol (Figure 17).

Cependant, les matériaux du Technosol montrent également un **appauvrissement relatif en certains éléments volatils tels que Na, K, Se et Rb** (Figure 17). Ceci pourrait s'expliquer par les faibles teneurs en ces éléments des matières premières utilisées ou par d'autres processus, tels que le lessivage des alcalins, ayant entraîné la diminution de leurs teneurs dans le Technosol.

De même, l'enrichissement des matériaux en certains éléments modérément à très réfractaires tels que Mo, Ba, Ca, W, V ou Ni pourrait être l'indice du déversement d'autres matériaux dans le bassin contenant ces éléments en fortes concentrations. Cependant, l'enrichissement en Ba et en Ca pourrait être favorisé par leur température d'ébullition relativement basse et celui en Mo par sa présence sous forme d'oxydes plus volatils (Cloquet, 2005).

IV.2.2. Origine des éléments (apport des matières premières)

Les éléments présents dans les boues d'épuration des gaz de hauts-fourneaux proviennent des matières premières introduites dans le haut-fourneau, à savoir les minerais, le coke en tant que combustible et le fondant (souvent calcaire) ajouté en vue d'améliorer la fusion de la gangue. Au cours de son fonctionnement, le bassin a pu être le réceptacle d'autres effluents industriels, qui pourraient expliquer la présence de certains éléments.

Minerai de Fe : le minerai de fer lorrain, utilisé à l'usine de Pompey (chapitre 2), est caractérisé par de fortes teneurs en P, As, Zn et V (Association Mémoire Ouvrière ; ANTEA, 2002). Ses teneurs en Zn

peuvent atteindre 500 mg.kg^{-1}, celles en As et Cr 200 mg.kg^{-1}, celles en Pb et Ni 100 mg.kg^{-1}, en Co 50 mg.kg^{-1}et en Cu 20 mg.kg^{-1} (Darmendrail *et al.*, 2000).

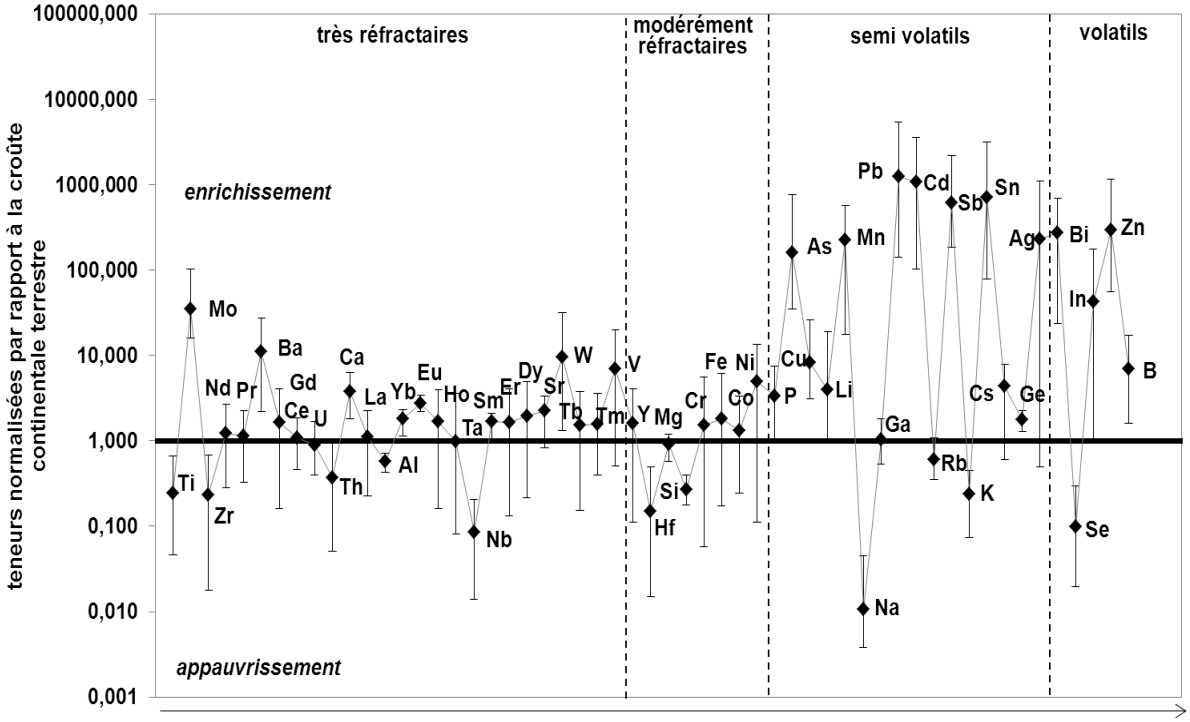


Figure 17 : Diagramme enrichissement-appauvrissement des teneurs élémentaires dans le Technosol par rapport aux teneurs moyennes dans la croûte continentale terrestre supérieure (Taylor et McLennan, 1995 adapté de Taylor et McLennan, 1985) par ordre de volatilité des éléments

Les éléments sont classés selon l'échelle de volatilité proposée par Allègre et al. (2001) basée sur le calcul d'un coefficient de fractionnement et correspondant à l'ordre de volatilité proposé par Wasson (1985) basé sur les températures de condensation. Les points représentent les teneurs moyennes calculées à partir des teneurs mesurées sur les 12 couches étudiées (en prenant la moitié de la limite de détection pour les valeurs en dessous de cette limite) et les barres les teneurs minimales et maximales observées dans les 12 couches.

Un exemple de composition de **minerai de fer lorrain** prélevé dans le bassin de Nancy (annexe 1-3) confirme que le minerai de fer peut être une source d'éléments majeurs (Si, Ca, P), de nombreux éléments en traces métalliques (Zn, V, Pb, As, Cr, Ni) et de certaines Terres rares dans le Technosol. La comparaison des teneurs dans le Technosol et dans le minerai de fer montre que la plupart des éléments ont un comportement similaire à l'enrichissement ou à l'appauvrissement par rapport à la croûte terrestre (Figure 18). Les éléments volatils ont tendance à être enrichis dans les boues sidérurgiques par rapport au minerai et les éléments réfractaires à être appauvris, en conséquence du passage dans le haut-fourneau. Les faibles teneurs en alcalins (Na, K, Rb) du minerai pourraient expliquer les faibles teneurs des boues en éléments. En revanche, les matériaux du Technosol sont enrichis en certains éléments (Mo, Ba, Ca, Sr, W, Cu, Cd, Sn, Cs, Ge) pourtant présents en faible quantité dans le minerai. Si le caractère volatil de Cu, Cd, Sn, Cs et Ge peut expliquer leur enrichissement dans les boues, les fortes teneurs en Mo, Ba, Ca, Sr et W rencontrées dans le Technosol ne peuvent être attribués qu'à d'autres sources que le minerai de fer. De plus, les couches du groupe 2, enrichies en Mn, sont fortement appauvries en Fe, Cr, Ni, V et en certaines Terres rares par rapport au minerai de fer, suggérant ainsi l'utilisation d'autres types de minerais.

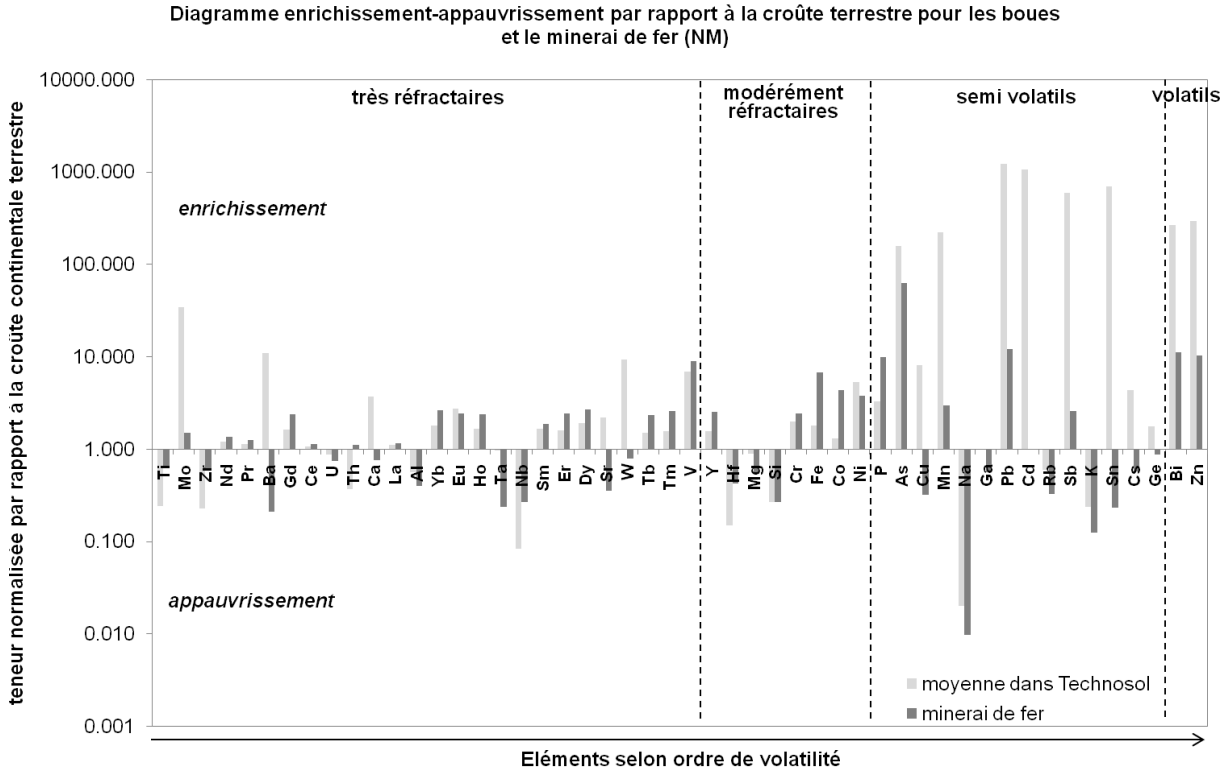


Figure 18 : Comparaison de l'enrichissement-appauvrissement des teneurs élémentaires dans le Technosol et dans le minerai de fer lorrain par rapport aux teneurs moyennes dans la croûte continentale terrestre supérieure (Taylor and McLennan, 1995 adapté de Taylor and McLennan, 1985) par ordre de volatilité des éléments

Les éléments sont classés selon l'échelle de volatilité proposée par Allègre et al. (2001) basée sur le calcul d'un coefficient de fractionnement et correspondant à l'ordre de volatilité proposé par Wasson (1985) basé sur les températures de condensation. Les barres pour le Technosol représentent les teneurs moyennes calculées à partir des teneurs mesurées sur les 12 couches étudiées (en prenant la moitié de la limite de détection pour les valeurs en dessous de cette limite). Les teneurs pour le minerai de fer sont celles analysées sur un échantillon de la mine du Val-de-Fer à Neuves-Maisons (54) dans le bassin ferrifère de Nancy.

Minerai de Mn : les teneurs remarquables en Mn des couches du groupe 2 sont vraisemblablement la conséquence de la production de ferromanganèse au haut-fourneau à l'usine de Pompey de 1922 à 1986 (Truffaut, 2004). Les poussières du haut-fourneau produisant du ferromanganèse à Pompey contenaient à 16 à 28 % de Mn (IRSID, 1984). Certains des minerais de Mn utilisés (chapitre 2) comptaient des éléments tels que P, As, Pb ou des métaux alcalins (Na, K) à des teneurs non négligeables. Ainsi, les teneurs en Pb de certains minerais marocains pouvaient atteindre 1% (Truffaut, 2004). La gangue des minerais contenait des éléments tels que Ca, Mg et Ba, pouvant être utiles à la formation du laitier (Truffaut, 1989).

Coke : le coke constitue également une source possible d'éléments majeurs et traces rencontrées dans les boues de hauts-fourneaux ; sa composition dépendant de celles du charbon parent et des procédés de cokéfaction. Les impuretés du coke sont considérées comme une source de Ca, Si, Al, Zn, Mg et Pb et les cendres de coke comme une source de K, N, P et S, liés à la structure organique du coke avec S sous forme de sulfures (Mansfeldt *et al.*, 2004). En général, les charbons montrent un enrichissement par rapport à la croûte terrestre en C, N, S, B, As, Se, Br, Mo, Cd, Te et Ag (Klee et Graedel, 2004) et les résidus de combustion de charbon des teneurs non négligeables en As, Cd, Mo, Se et Zn (Adriano, 2001).

Fondant : des fondants calcaires et magnésiens (castine, dolomie) voire barytique étaient utilisés dans la fabrication de ferromanganèse (Truffaut, 1989 et 2004) et constituent donc une source possible de Ca, Mg et Ba. La quantité de chaux des fumées de hauts-fourneaux et donc des boues dépend de la charge en castine. De plus, il est possible qu'il y ait eu des ajouts de chaux dans l'eau lors de l'épuration par voie humide (communication personnelle, P. Blazy).

IV.2.3. Origine de la variabilité des couches

La forte variabilité de la composition des différentes couches le long du profil résulte de la décantation de boues de natures diverses. Différentes raisons peuvent être invoquées pour expliquer la variation de la composition des boues.

- Les matières premières introduites dans le haut-fourneau (minerais, coke, fondants) sont de composition variable et leur approvisionnement a évolué au cours du temps (chapitre 2). Le changement de composition peut également être dû à l'ajout à certaines périodes d'additifs dans le haut-fourneau. Ainsi, du NaCl a été introduit dans les hauts-fourneaux de l'usine de Pompey afin d'améliorer la réaction, ce qui a pu engendrer un enrichissement des boues en chlorures (communication personnelle P.Blazy).
- Les techniques de production de la fonte ont également évolué. Ainsi, le développement de hauts-fourneaux à contre pression alimentés par du minerai aggloméré a entraîné la réduction des quantités de poussières dans les fumées mais l'augmentation des teneurs en Zn et en Pb dans les poussières et les boues (Pixius et Wagner, 1978).
- Les couches pourraient aussi correspondre à différents moments de la marche du haut-fourneau. Par exemple, la chute soudaine des garnis, formés par condensation des éléments volatils (Zn, Pb, métaux alcalins) sur les parois plus froides dans la partie supérieure du haut-fourneau, dans la charge génère des quantités importantes de poussières, créant ainsi un flux momentané de poussières très riches en métaux (Zn, Pb) (Van Herck *et al.*, 2000 ; communication personnelle P. Blazy). Ce type d'évènement pourrait expliquer la présence de couches particulièrement chargées en métaux. De même, le chargement de la castine (carbonate de Ca) au haut-fourneau provoque des fumées blanches, qui pourraient correspondre aux fines couches claires riches en Ca.
- Les apports de boues ont également pu provenir de plusieurs hauts-fourneaux, produisant différents types de fontes (fonte classique, ferromanganèse,…). Ceci expliquerait l'alternance de couches riches en Mn (groupe 2) et de couches riches en Fe et/ou en Ca et Si (groupe 1). La présence des éléments associés au Mn dans ces couches (As, W, alcalins) pourrait donc être liée aux matières premières utilisées pour la fabrication du ferromanganèse et aux conditions de fabrication. En effet, le ferromanganèse requiert de plus hautes températures dans le haut-fourneau que la fonte classique ; la réduction de l'oxyde de Mn nécessitant plus de chaleur que celle de l'oxyde de Fe (Truffaut, 2004). Or la température va jouer sur la volatilisation des éléments et donc potentiellement sur leur concentration dans les boues.
- Enfin, il est envisageable que le bassin ait été le réceptacle d'effluents d'autres installations de l'usine (aciérie, laminoirs,…) ou d'autres produits (produits pétroliers,…) voire de boues provenant de plusieurs usines. La présence de décombres divers issus de l'industrie sidérurgiques (boulets métalliques…) dans certaines zones du bassin renforce cette hypothèse.

IV.3. Signes d'évolution sous l'influence des facteurs environnementaux

Même si la **composition des matériaux du Technosol** et la **distribution des éléments le long du profil** sont principalement expliquées par leur **origine sidérurgique,** les analyses élémentaires révèlent certains **signes d'évolution sous l'influence des facteurs environnementaux.**

IV.3.1. Particularités de l'horizon de surface

La composition particulière de l'horizon organo-minéral de surface reflète sa formation. Son enrichissement en C, N et P peut s'expliquer par le cycle biogéochimique de ces éléments et en particulier par leur apport en surface, sous forme organique, par les végétaux (litière, rhizodépôts) (Duchaufour, 1995 ; Calvet, 2003). Pour les autres éléments (Fe, Cr, Co, Th, Hg, Be, Nb et dans une moindre mesure Hf, Zr, Cl, Ti et Ge), différentes hypothèses peuvent être émises pour expliquer leurs fortes teneurs relatives dans l'horizon de surface. Il a pu être formé par mélange de matière organique et des matériaux sidérurgiques riches en ces éléments. En outre, l'enrichissement en surface d'éléments, tels que As, Bi, Cd, Ge, Hg, Pb, Sb, Se, Sn ou Tl peut venir du fait qu'ils forment facilement des composés organo-métalliques et que leur cycle biogéochimique favorise leur concentration dans les horizons organiques (Reimann et de Caritat, 2005).

Son appauvrissement en métaux (Mn, Sn, Cd, Zn, Bi, Pb) et en alcalins et alcalino-terreux (Ba, Sr, Li, K) par rapport aux couches sous-jacentes, pourrait résulter d'un effet dilution par la matière organique. À ce phénomène peut s'ajouter la lixiviation des éléments les plus mobiles, tels que les alcalins (Ca, K, Sr), qui ont tendance à être lixiviés rapidement des horizons les plus altérés des sols (Martinez-Cortisas *et al.*, 2007).

IV.3.2. Phénomènes de transfert

Excepté le potentiel départ des alcalins dans l'horizon de surface, le fort contraste existant entre les compositions des différentes couches suggère que les transferts verticaux d'éléments entre couches restent limités et/ou lents. Pourtant, l'enrichissement des couches les plus profondes, notamment en S et B, pourrait être l'indication de phénomènes de lixiviation, à moins que des changements de matières premières (appauvries en S ou B) ou de procédés sidérurgiques au cours du temps puissent expliquer ce phénomène.

V. Conclusion

Le profil du Technosol montre une **succession de couches de composition contrastée**, alternativement dominées par le Mn (groupe 2) et par le Fe et/ou Ca et Si avec de fortes teneurs en métaux, principalement Pb, Zn et Sn (groupe 1), soulignant le caractère métallique de la géochimie de ce sol. La composition des couches et la distribution des éléments le long du profil s'expliquent principalement par leur **origine sidérurgique** (apports des matières premières et enrichissement en éléments volatils dans le haut-fourneau, décantation d'apports successifs dans le bassin). Cependant, des signes d'évolution sous **l'influence des facteurs pédogénétiques** sont visibles à travers la composition particulière de **l'horizon organo-minéral** en surface et la **lixiviation** de certains éléments à l'échelle du profil.

Chapitre 1-3 : Constituants minéraux

I. Introduction

La nature des constituants minéraux conditionnent les propriétés chimiques et physiques et donc le fonctionnement du sol. En particulier, elle est importante pour connaître la spéciation des métaux présents en forte quantité dans le Technosol, qui détermine leur biodisponibilité. La nature, la morphologie et l'agencement des minéraux dépendent des conditions du milieu (*e.g.* température, pression, taux de saturation en eau, éléments en solution). Leur étude renseigne sur les conditions du milieu lors de la formation des minéraux et de leur changement au cours du temps.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les phases minérales i) comme constituants majeurs des matériaux, ii) comme phases porteuses des métaux (Pb, Zn, Sn) et iii) comme traceurs de la formation du Technosol.

Démarche : l'étude de la minéralogie a été menée en combinant différentes techniques d'observation et d'analyse à différentes échelles et sur différents supports. Les analyses globales par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infra-rouge (IR) et les extractions ont été menées sur 12 couches du Technosol. Elles ont été complétées par des caractérisations plus fines par spectroscopie Mössbauer pour étudier les composés du fer et par microscopies électroniques couplées à des sondes d'analyse élémentaire (MEB-EDXS et MET-EDXS pour les particules fines) afin d'étudier la morphologie et la composition des phases minérales. Les analyses Mössbauer ont été réalisées sur les couches les plus riches en Fe (couches 1, 2 et 23). Les observations microscopiques ont été effectuées sur 6 couches choisies pour leur composition et leur morphologie contrastées : l'horizon de surface, les couches 2, 11 et 23 du groupe 1 et les couches 12 et 16 du groupe 2 (chapitres 1-1 et 1-2). Les extractions selon les méthodes Tamm (oxalate) et Mehra-Jackson (citrate-bicarbonate-dithionite CBD) ont renseigné sur les formes d'Al, Si, Fe et Mn et, avec la calcimétrie, ont permis d'estimer les quantités de certaines phases. Les données minéralogiques ont été interprétées à l'aide de la connaissance des procédés sidérurgiques et des conditions de formation et d'altération des phases minérales.

nb : certains résultats sont présentés en annexe (annexe 1-4 pour la DRX, annexe 1-5 pour la spectroscopie IR et annexe 1-6 pour la spectroscopie Mössbauer) et les extractions dans le chapitre 2-1 et en annexe 1-7.

II. Nature des constituants minéraux du Technosol

L'ensemble des caractérisations minéralogiques permet de dégager deux tendances générales de la minéralogie du Technosol : i) l'**importance des phases non ou mal cristallisées** et ii) la **nature complexe des phases** présentes. En effet, la DRX révèle que peu de phases sont cristallisées, en particulier dans les couches du groupe 2 (annexe 1-4) tandis que les observations montrent souvent des phases composites avec des zonations, qui reflètent les nuances de composition au sein des phases voire l'association de plusieurs phases minérales.

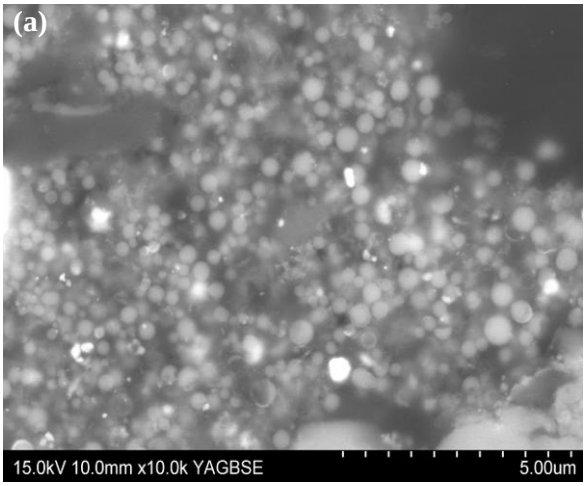
Cependant, cette étude non exhaustive des phases minérales constitutives des matériaux du Technosol montre que les **principales familles de minéraux sont les aluminosilicates, les (hydr)oxydes de Fe et de Mn, les carbonates et les sulfates**. Les caractéristiques morphologiques et compositionnelles de ces phases vont être détaillées.

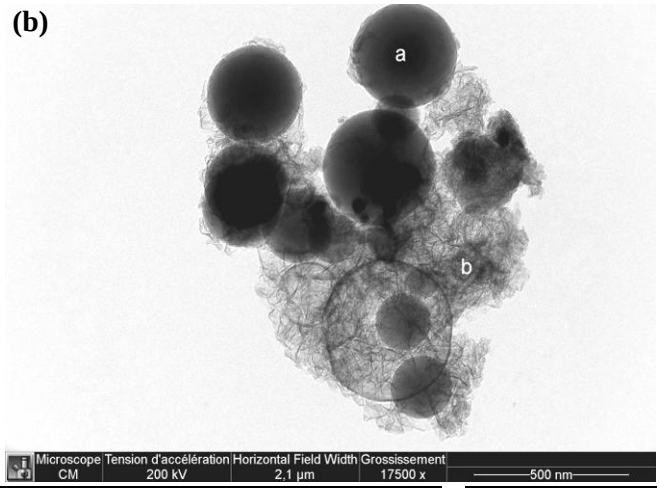
II.1. Aluminosilicates

- *Phases aluminosilicatées mal cristallisées*

Les extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson de Si et Al mettent en évidence la dissolution préférentielle de phases aluminosilicatées à l'oxalate (Si_o>Si_d et Al_o>Al_d) (chapitre 2-1). Ceci est caractéristique d'aluminosilicates mal cristallisés hydratés de type allophanique, qui sont très sensibles à l'acidité et donc dissous dans la solution d'oxalate à pH 3 et non dans la solution de CBD qui est tamponnée (Jeanroy, 1983). En outre, les analyses en spectroscopie IR révèlent la présence de silicates dans toutes les couches, dont le spectre pourrait correspondre à celui de minéraux allophaniques (annexe 1-5).

Les phases aluminosilicatées observées en MEB se présentent sous la forme i) de **phases vitreuses** avec du Ca ou du Mg et du Fe sous forme de sphères pleines (plérosphères) ou entourant d'autres phases et ii) d'une **matrice vitreuse** fine constituée de petites sphères aluminosilicatées calciques de 100 à 750 nm de diamètre (Figure 19.a.). A une échelle plus fine, en MET, les **phases aluminosilicatées** se présentent selon **deux morphologies principales** : i) **sous forme de sphères vitreuses** et ii) **sous forme fibrillaire**. Ainsi, de nombreuses sphères de diamètre moyen de 350 nm (de 100 à 750 nm) composées de verre silicaté plus ou moins riche en Ca et en Al ont été observées dans l'horizon de surface et les couches du groupe 1 (2, 11 et 23) (Figure 19). Certaines montrent un rapport Ca/Si proche de 1, soit un verre de type wollastonite ($Ca_3(SiO_3)_3$) et la plupart des phases ont un rapport Al/Si proche de 0,5 (1:2). Elles contiennent des quantités variables et parfois faibles en alcalins (K, Mg) ainsi qu'en Pb et Fe (Figure 19.c.). Les phases fibrillaires sont constituées des réseaux d'éléments fibrillaires d'une taille d'une cinquantaine de nm et pouvant contenir des quantités non négligables de Fe, Mg, Ca, Mn, S, et Zn. Leur rapport Al/Si varie de 0,4 à 1,2 (Figure 19.d.).





(c)	O	Si	Ca	Al	Mn	Mg	Fe	K	Pb	Zn	S	Al/Si	Ca/Si
minimum	55	11	2,7	2,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
maximum	68	24	17	11	2,0	3,1	5,4	4,2	0,9	0,9	0,6	0,7	1,2
moyenne	62	16	9,6	7,7	0,5	1,5	0,8	0,8	0,3	0,2	0,1	0,5	0,6
écart-type	3,9	2,8	4,3	2,0	0,5	0,9	1,2	1,3	0,3	0,2	0,2	0,1	0,3
CV (%)	6	17	45	26	106	56	155	156	122	102	244	28	55

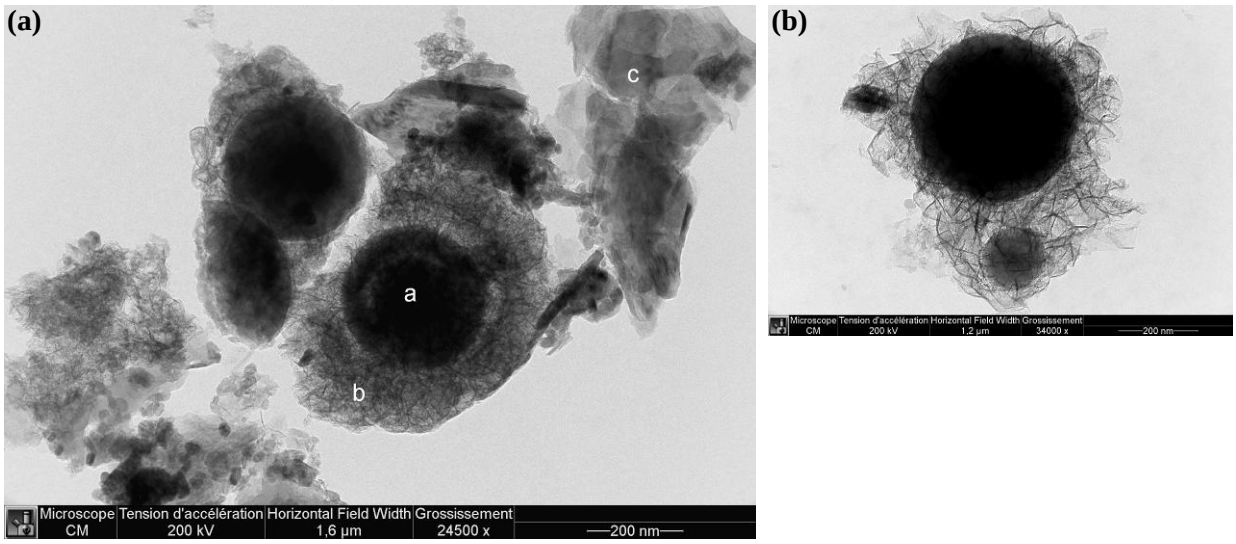
(d)	O	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Mn	S	Zn	Pb	Sn	K	Al/Si	Ca/Si
minimum	50	9,4	4,4	0,0	0,2	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,1
maximum	70	21	19	15	7,6	7,2	8,4	5,7	5,7	3,4	0,8	1,0	1,2	0,5
moyenne	62	16	9,2	3,2	2,5	2,0	1,9	1,2	1,6	0,9	0,1	0,4	0,6	0,1
écart-type	3,1	2,5	2,5	3,0	1,6	0,9	2,4	1,6	1,4	0,8	0,2	0,3	0,2	0,1
CV (%)	5	16	27	93	63	47	125	130	83	93	207	65	28	49

Figure 19 : Exemples de phases aluminosilicatées non ou peu cristallisées observées dans les couches 1 et 2 (a et b) et composition élémentaire moyenne de ces phases par MEB-EDXS et MET-EDXS (c et d)

(a) phases aluminosilicatées sphériques vitreuses (100 à 750 nm de diamètre) (couche 2, MEB-EDXS sur section polie)
(b) phases aluminosilicatées calciques sphériques (100 à 750 nm de diamètre) a et phases aluminosilicatées non cristallisées composées de réseaux d'éléments fibrillaires de 50 nm marquées de traces circulaires b (couche 1, MET-EDXS sur dépose)
(c) composition moyenne des phases aluminosilicatées calciques sphériques. Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales, moyennes ont été calculées à partir des analyses de 20 phases dans les couches 1, 2, 11, 23 et dans une moindre mesure les couches 12 et 16 (n=20) (MET-EDXS)
(d) composition moyenne des phases aluminosilicatées sous forme de réseaux d'éléments fibrillaires. Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales, moyennes ont été calculées à partir des analyses de 52 phases dans les couches 1, 2, 11, 23 et dans une moindre mesure les couches 12 et 16 (n=52) (MET-EDXS)

Ces aluminosilicates fibrillaires non ou peu cristallisés peuvent être considérés comme des minéraux « allophane-like », en référence aux aluminosilicates hydratés mal cristallisés avec des

rapports Si/Al inférieurs à 1:2 (Wada, 1989). Il est possible d'estimer les teneurs en ces minéraux allophaniques le long du profil à partir des teneurs en Si extrait à l'oxalate (Si_o) (Parfitt et Wilson, 1985). Théoriquement, les verres silicatés ne sont pas dissous par l'oxalate. Les teneurs en minéraux allophaniques ainsi estimés s'étendent de 31 à 228 $g.kg^{-1}$ de sol sec le long du profil ; les couches 1, 2, 11, 19, 23 et 24 étant les couches les plus riches en ces minéraux(Figure 30).
De manière générale, **les sphères vitreuses sont entourées par les phases aluminosilicatées fibrillaires**. Une observation montre une phase aluminosilicatée zonée, reflet des différences de composition au sein de la phase, avec un cœur plus riche en Ca et une couronne d'altération moins dense et de structure fibrillaire plus riche en Al (Figure 20). Ces observations suggèrent un lien possible entre les deux types de phases. Les phases fibrillaires pourraient résulter de l'altération des phases vitreuses sphériques. Les teneurs moyennes calculées sur l'ensemble des analyses réalisées montrent un enrichissement en Al et un appauvrissement en Ca par rapport au Si entre les phases vitreuses sphériques et les phases fibrillaires. Ces dernières seraient également porteuses de plus grandes quantités de Zn et de Pb (Figure 19).



(c)	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Pb	Zn	Mn	Ca/Si	Al/Si
analyse a (sphère)	65	18	6,7	5,4	2,7	0,95	0,31	0,30	0,24	0,2	0,4
analyse b (couronne)	65	14	8,5	7,1	1,9	2,2	0,26	0,63	0,37	0,1	0,6

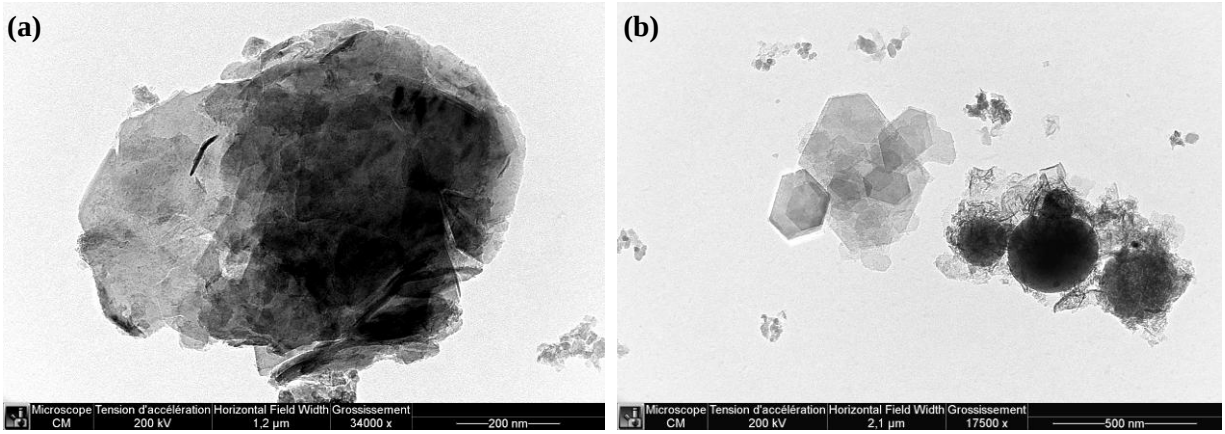
Figure 20 : Associations des phases aluminosilicatées observées dans les couches 1 et 2 (a et b) et composition élémentaire moyenne de ces phases par MET-EDXS (c)

(a) phase aluminosilicatée sphérique zonée montrant un cœur plus dense – a - et une couronne d'altération présentant une structure fibrillaire – b - (couche 1 – MET-EDXS sur dépose)
(b) phases vitreuses sphériques entourées de phases aluminosilicatées fibrillaires (couche 2 – MET-EDXS sur dépose)
(c) composition du cœur et la couronne d'altération de la phase aluminosilicatée observée sur le cliché (a)
Les teneurs sont exprimées en % atomique.

- *Minéraux argileux et autres phases aluminosilicatées cristallisées*

Si la majorité des phases aluminosilicatées sont non ou peu cristallisées, l'analyse des diffractogrammes suggère la **présence de phyllosilicates** de la famille de la kaolinite ou de la chlorite, de phyllosilicates à trois couches (de type illite ou mica), de la pyrophyllite (du groupe du talc) voire des argiles gonflantes ainsi que des zéolites ou de l'akermanite (annexe 1-4). Cependant, elles restent difficilement détectables, vraisemblablement en raison de leur présence en faible quantité et/ou de leur caractère désordonné. De plus, des observations en MET confirment la présence de phases telles que des aluminosilicates de type chlorite ferrifère (couches 1 et 2), de la kaolinite (couche 2), de l'illite (couche 23) et de feldspaths potassiques et sodiques (couche 23) (Figure 21). La présence de phases aluminosilicatées ferrifères est en accord avec les extractions selon la méthode de Mehra-Jackson, qui montrent que 30 à 60 % du Fe total pourraient être sous forme silicatée selon les couches (annexe 1-7).

De même, la spectrométrie Mössbauer met en évidence des formes de Fe^{2+} et de Fe^{3+} qui pourraient être des phases silicatées (annexe 1-6).



(c)	O	Fe	Si	Al	Mg	Ca	Zn	Mn
minimum	64,2	12,7	10,1	6,9	2,0	0,2	0,1	0,0
maximum	66,5	14,7	11,0	8,4	3,5	0,3	0,2	0,1
moyenne	65,5	13,3	10,6	7,5	2,7	0,3	0,1	0,1
écart-type	1,0	1,0	0,4	0,7	0,7	0,04	0,04	0,05
CV (%)	2	7	4	9	25	16	34	57

Figure 21 : Exemples de phases argileuses observées dans les couches 1 et 2 et composition élémentaire moyenne des phases par MET-EDXS (c)

(a) aluminosilicate ferromagnésien de type chlorite ferrifère (couche 1 – MET-EDXS sur dépose)
(b) plaquettes hexagonales de kaolinite (couche 2 – MET-EDXS sur dépose)
(c) composition moyenne des phases de type chlorite. Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales, moyennes ont été calculées à partir des analyses de 4 phases de type chlorite ferrifère dans les couches 1 et 2 (n=4) (MET-EDXS)

- *Silicates de Mn*

Les extractions au CBD montrent que 25 à 50% selon les couches du Mn n'est pas extrait par ce réactif, ce qui laisse supposer que le **Mn n'est pas uniquement sous forme oxydée**. Par analogie avec les formes du Fe, l'existence d'un pôle silicate pourrait être évoquée. L'observation de **silicates de Mn** en MEB dans les couches 1 et 11 renforce cette hypothèse. Leur composition les rapproche de silicates de Mn de type péridot (Mn_2SiO_4) ou pyroxène ($Mn^{2+}SiO_3$) et ils contiennent des quantités non négligeables de Al, Pb, Fe, Ca, Zn ou Mg (Tableau 6).

Tableau 6 : Composition moyenne des silicates de Mn observés en MEB-EDXS

	O	Mn	Si	Al	Pb	Fe	Ca	Zn	Mg	K	O/Mn	Si/Mn
mininum	38,3	11,9	7,5	2,2	0,4	2,2	2,4	0,9	0,3	0,0	1,1	0,2
maximum	63,1	34,1	16,3	7,4	13,3	6,2	4,3	1,9	0,7	2,1	5,3	1,2
moyenne	52,4	18,1	11,3	5,5	6,4	3,8	3,0	1,4	0,5		3,7	0,8
écart-type	11,2	10,7	4,1	2,3	6,5	2,1	0,8	0,5	0,2		1,9	0,4
CV (%)	21	59	36	42	101	55	28	33	38		51	54

Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées sur 4 phases observées dans les couches 1 et 11 (n=4).

- *Minéraux de la silice*

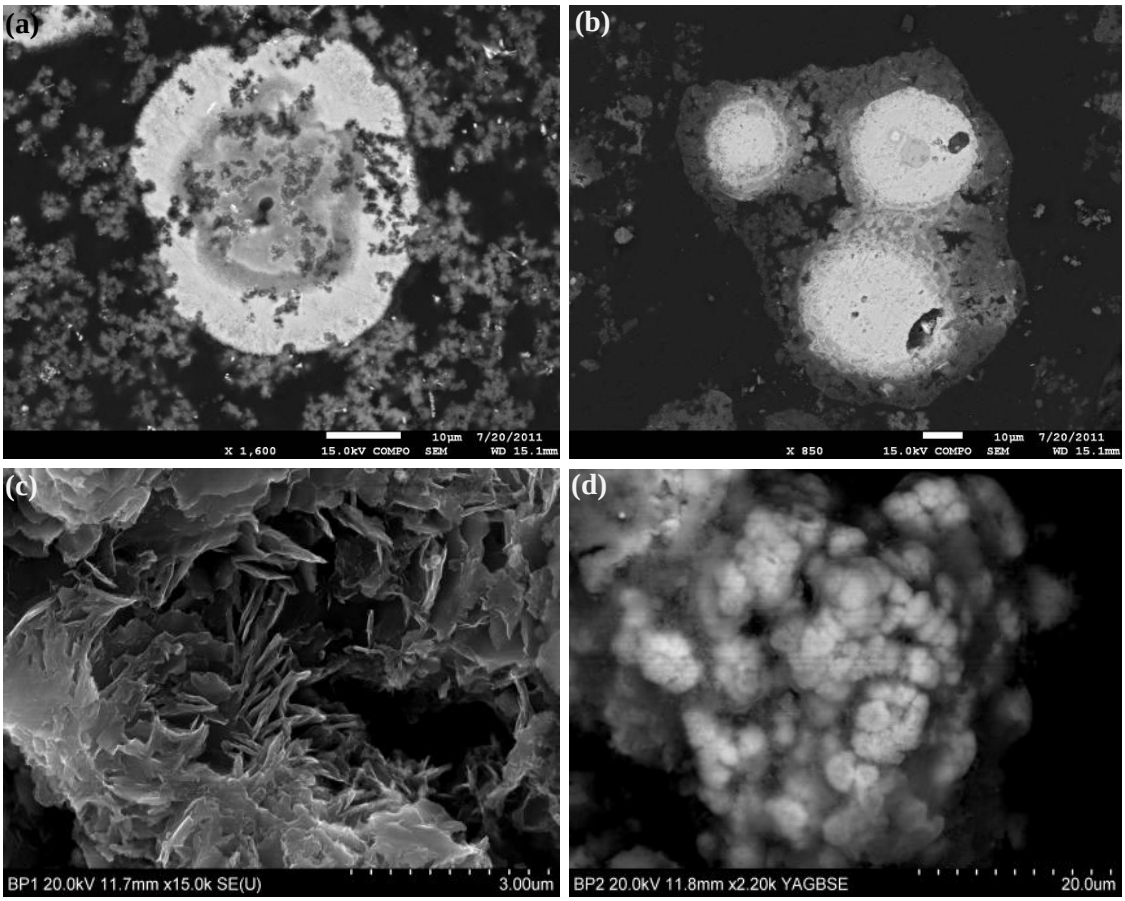
Du quartz (SiO_2) a été détecté par DRX dans les couches 1, 23 et 24 (annexe 1-4). Cependant, il n'apparaît pas clairement en spectroscopie IR (annexe 1-5), ce qui suggère qu'il est présent en faible quantité dans le sol.

II.2. Oxy(hydr)oxydes

- *Oxy(hydr)oxydes de Mn*

D'après les extractions au CBD, qui permet théoriquement la dissolution complète des oxydes de Mn et de Fe, le **Mn est principalement sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes**. En effet, 50 à 80 % du Mn est extrait. Les teneurs en Mn extraites au CBD (Mn_d) sont élevées dans les couches du groupe 2 (9, 12, 14, 16, 18 et 22) riches en Mn total (Figure 30). La DRX met en évidence une phase qui pourrait correspondre à un oxyde de Mn de type MnO_2 (pic à d=4,67 à 4,70 Å) dans les couches 9, 11, 12 et 18 (annexe 1-4).

Des oxy(hydr)oxydes de Mn ont été observés en MEB et MET-EDXS dans les couches 1, 2, 11, 12, 14, 16 et 23 avec une abondance plus élevée dans les couches du **groupe 2** (12, 14 et 16) dans lesquelles ils constituent une des **phases minérales majeures**. Dans la couche 12, ils se présentent principalement sous forme de **sphères pleines** (plérosphères) parfois zonées de 10 à 50 µm de diamètre au milieu d'une phase aluminosilicatée fine (Figure 22.a.).



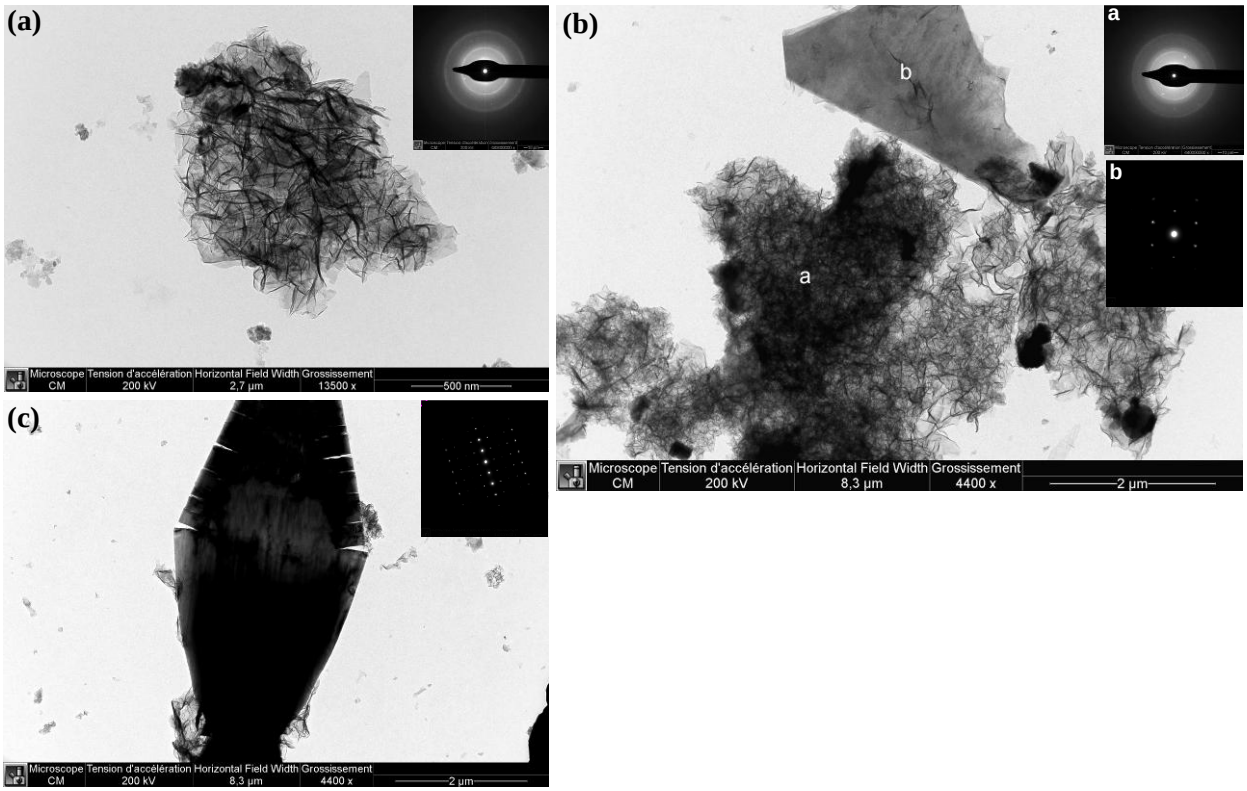
(e)	O	Mn	Al	Pb	Si	Ca	Fe	Mg	Zn	K
analyse c	58,0	33,9	1,48		0,68	3,33		2,11		0,51
analyse d	42,4	41,3	1,46	5,15	2,48	1,98	2,41		2,76	

Figure 22 : Exemples d'oxydes de Mn observés dans les couches 12 (a et b), 14 (c) et 16 (d) et composition élémentaire moyenne de ces phases analysée par MEB-EDXS (e)

(a) (hydr)oxyde de Mn sphérique zoné entouré par une matrice vitreuse aluminosilicatée fine (couche 12 – MEB-EDXS sur section polie)
(b) oxy(hydr)oxydes de Mn riches en Pb sous forme de nodules sphériques entourés d'une phase manganifère enrichie en Al, Si et C (couche 16 – MEB-EDXS sur section polie)
(c) oxyde de Mn de type MnO_2 avec Ca, Mg, Al et K (voir analyses e) présentant une structure lamellaire (couche 14 - MEB-EDXS sur poudre)
(d) oxyde de Mn de type MnO avec Pb, Si, Fe, Ca et Al (voir analyses e) présentant une structure en chou-fleur (couche 16 – MEB-EDXS sur poudre). Les teneurs sont exprimées en % atomique.

Quelques **phases fibrillaires** ont également été observées. Dans la couche 16, les composés du Mn apparaissent sous forme de **nodules** plus ou moins sphériques de 10 à 50 µm de diamètre entourés par une phase manganifère enrichie en C, Al et Si et qui pourraient résulter de **l'altération** des nodules (Figure 22.b.). Certaines phases montrent des structures lamellaires (Figure 22.c.) et d'autres en chou-fleur (Figure 22.d.).

A l'échelle des observations en MET (phases de 0,5 à 3 µm), **les oxy(hydr)oxydes de Mn montrent différentes morphologie et degrés de cristallinité**. Ils se présentent principalement sous forme de phases fibrillaires (avec un aspect de papier froissé) plus ou moins denses non cristallisés (Figure 23.a et b.). Quelques phases sont sous forme de particules ovoïdes ou de plaquettes cristallisées (structure lamellaire) (Figure 23.b.). Certaines phases très cristallisées de type MnO_2 cubique face centrée pouvant atteindre une taille assez grande ont été observées (Figure 11.c.). Elles pourraient correspondre aux composés détectés en DRX.



(d)	O	Mn	Al	Pb	Si	Ca	Fe	Mg	Zn	Sn	K	Ba
minimum	57,0	10,9	0,7	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
maximum	68,2	35,2	8,5	12,5	7,9	5,0	5,2	3,3	2,3	0,5	0,3	0,2
moyenne	64,0	22,4	4,2	4,2	2,3	2,0	1,4	1,1	0,5	0,2	0,1	0,03
écart-type	2,9	6,3	2,3	3,6	2,0	1,1	1,4	1,0	0,7	0,2	0,1	0,1
CV (%)	5	28	54	86	89	58	99	87	122	101	189	207

Figure 23 : Exemples d'oxydes de Mn de différentes morphologies et différents degrés de cristallinité appréciés par diffraction électronique et composition élémentaire moyenne de ces phases analysées par MET-EDXS

(a) (hydr)oxyde de Mn avec Pb, Al, Ca et Si fibrillaire avec un cliché de diffraction électronique de phase non cristallisée (couche 1 – MET-EDXS sur dépose)
(b) (hydr)oxydes de Mn de morphologie et de cristallinité différentes : phase avec texture fibrillaire dense – a –avec un cliché de diffraction électronique de phase désordonnée –et phase en plaquette avec un cliché de diffraction électronique de phase cristallisée – b – (couche 12 -MET-EDXS sur dépose)
(c) oxyde de Mn cristallisé avec un cliché de diffraction de phase de type MnO_2 cubique face centrée (d=4,70 Å) (couche 12 – MET-EDXS sur dépose). Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées sur 21 phases observées dans les couches 1, 12, 16 et 23 (n=21).

D'après leur composition élémentaire (rapport Mn/O), la **majorité des phases analysées seraient de type MnO_2** et quelques unes de type MnO. Elles sont rarement pures et peuvent contenir des quantités importantes de Si, Pb, Al, Ca, Fe, Mg ou de Zn (Figures 22 et 23). Il en résulte que la limite entre des oxydes de Mn riches en Al et Si et des aluminosilicates riches en Mn est parfois ténue. Les phases considérées comme oxydes sont celles présentant des teneurs en Mn largement supérieures à celles en Al et Si.

- *Oxy(hydr)oxydes de Fe*

D'après les extractions au CBD, le fer sous forme de complexes organo-minéraux et d'oxy(hydr)oxydes non, mal ou bien cristallisés représente 40 à 72 % du fer total selon les couches (annexe 1-7). La combinaison des différentes techniques analytiques (DRX, spectroscopie IR, spectroscopie Mössbauer, MEB-EDXS et MET-EDXS) a permis d'identifier **des oxydes et hydroxydes de Fe plus ou moins cristallisés et de degré d'oxydation différents** dont les principaux sont la ferrihydrite, la goethite, l'hématite, la magnétite et la wüstite.

La **ferrihydrite** est un oxyde de fer ferrique hydraté mal cristallisé, de petite taille et de formule approximative $5Fe_2O_3.9H_2O$ (Schwertmann et Taylor, 1989). Etant dissoute par l'oxalate, il est possible d'en estimer les teneurs à partir des teneurs en Fe extrait à l'oxalate (Childs, 1985). Les concentrations en ferrihydrite ainsi estimées varient entre 3 et 107 $g.kg^{-1}$ le long du profil, avec des valeurs supérieures à 50 $g.kg^{-1}$ dans les couches 1, 2 et 23, qui sont également les plus riches en Fe total (Figure 30).

La ferrihydrite a également été détectée et quantifiée en spectroscopie Mössbauer dans ces trois couches avec des teneurs entre 40 et 50 $g.kg^{-1}$ (annexe 1-6). Ces teneurs inférieures à celles estimées à partir des extractions pourraient être expliquées par la dissolution d'autres composés ferrifères et notamment des allophanes par l'oxalate (Jeanroy, 1983).

Des oxydes et hydroxydes de Fe cristallisés, notamment l'**hématite** (Fe_2O_3) et la **goethite** (FeO(OH)), ont été mis en évidence par DRX dans les couches 1, 2 et 23 (annexe 1-4). La quantification de ces phases par spectrométrie Mössbauer montre que la goethite représente 20 à 30 % du Fe total de ces couches, soit 30 à 70 $g.kg^{-1}$ et l'hématite 10 à 20 % du Fe total, soit 10 à 50 $g.kg^{-1}$; les quantités étant plus importantes dans l'horizon de surface (Tableau 7). De la **magnétite** ($Fe^{2+}Fe^{3+}{}_2O_4$), oxyde du groupe des spinelles a été détectée en faible quantité dans l'horizon 1 (annexe 1-4).

Tableau 7 : Estimation des teneurs des différentes phases minérales ferrifères identifiées par spectrométrie Mössbauer pour les couches ferrifères 1, 2 et 23

couche	profondeur cm	goethite		hématite	
		% Fe_{total}	$g.kg^{-1}$	% Fe_{total}	$g.kg^{-1}$
1	0 - 18	33	71	22	47
2	18 - 26	21	27	18	24
23	165 - 180	22	27	10	12

L'abondance relative des phases est exprimée en % du Fe total de l'échantillon et les teneurs calculées à partir des teneurs totales en Fe sont exprimées en $g.kg^{-1}$.

A l'échelle électronique, les phases observées sont de formule proche de l'hématite (Fe_2O_3), de la **wüstite** (FeO), de la goethite (FeO(OH)) ou des spinelles (Fe_3O_4) riches en Mn ou en Al. Cependant, nombre de ces phases sont composites et peuvent contenir des quantités non négligeables de Mn, Si, Al, Zn, Mg, Ca, Pb ou P (Figure 24.e.).

Au niveau morphologique, certaines phases se présentent sous forme de sphères régulières pleines (plérosphères) de 25 à 100 µm de diamètre (Figure 24.a.) ou de grains plus ou moins sphériques de taille micrométrique à nanométrique, parfois déposés sur des phases silicatées (Figure 24.b). D'autres montrent des cristaux bien développés, telles que les spinelles (Figure 24.c.).

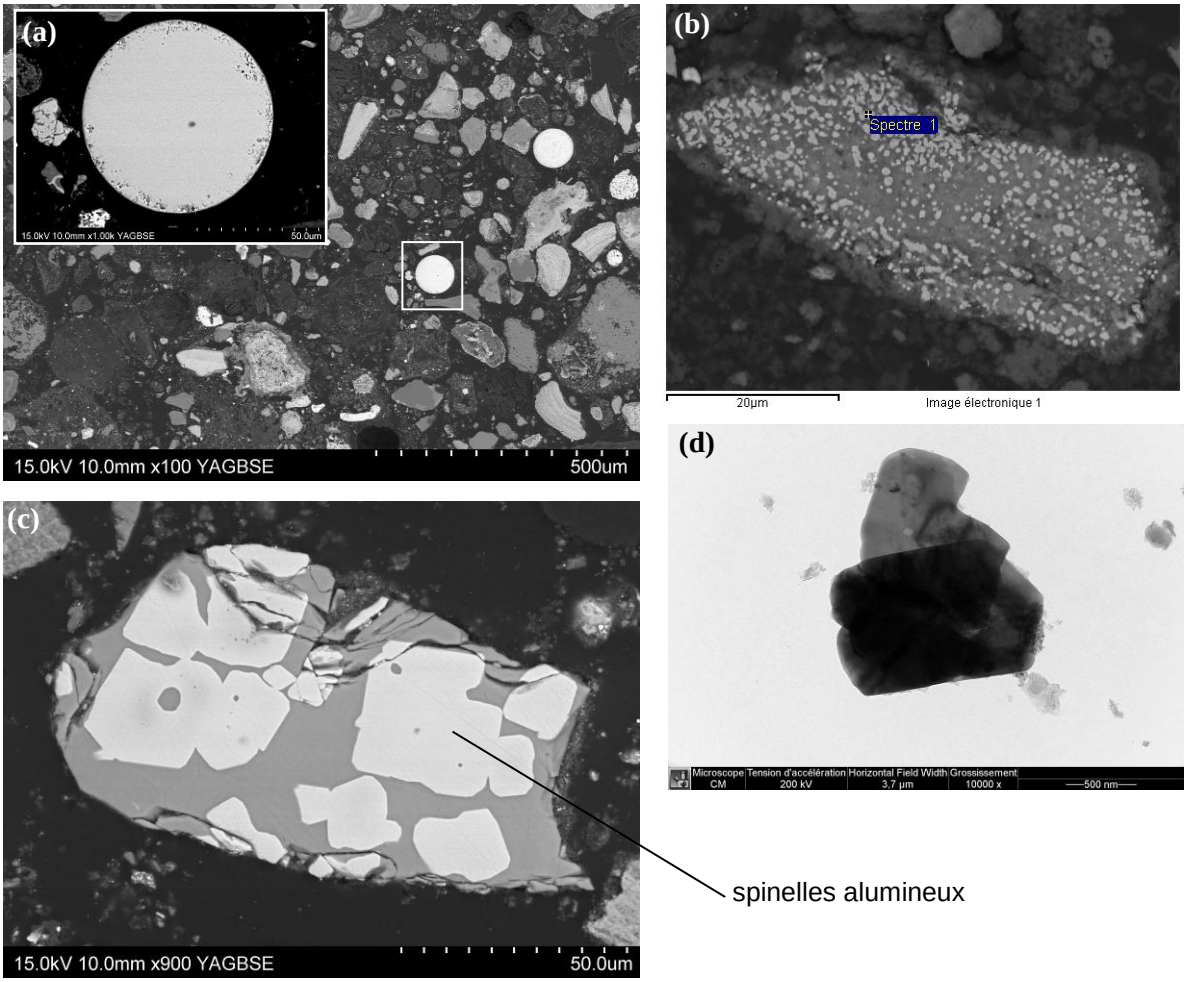


Figure 24 : Exemples d'oxydes et d'hydroxydes de Fe observés dans les couches 1 (a, c et d) et 23 (b) et composition élémentaire moyenne de ces phases analysée par MEB-EDXS (e)

(a) oxydes de Fe de type wüstite (FeO) de forme sphérique (couche 1 – MEB-EDXS sur section polie)
(b) grains d'oxydes de Fe déposées sur une phase silicatée (couche 23 – MEB-EDXS sur section polie)
(c) spinelles alumineux bien cristallisés dans phase vitreuse (couche 1 – MEB-EDXS sur section polie)
(d) particule de type hématite (Fe_2O_3) avec Mn (1% atomique) (couche 1 – MET-EDXS sur dépose)

- *Autres oxy(hydr)oxydes*

Plusieurs phases de d'hydroxyde de Ca de type portlandite ($Ca(OH)_2$) ou de chaux (CaO) en cours d'hydratation ont été observées dans les couches 1, 2, 11 et 12.

Des (hydr)oxydes de Pb et de manière plus anecdotique de Sn ont été observés dans les couches 1, 2 et 16. Cependant, le C n'étant pas dosé en MEB-EDXS, il pourrait s'agir de carbonates. De même, certaines phases détectées par DRX pourraient être attribuées à des hydroxydes doubles lamellaires (annexe 1-4).

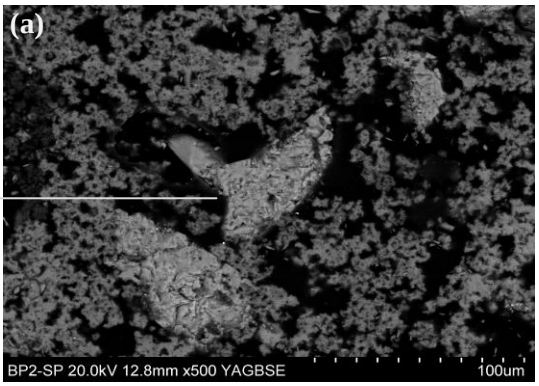
II.3. Carbonates

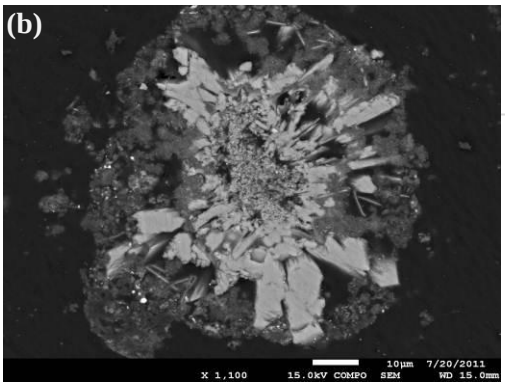
Les carbonates sont présents tout le long du profil du Technosol, principalement sous forme de carbonate de Ca.

- *Carbonates de Ca*

La **calcite** ($CaCO_3$) est le carbonate majeur présent dans ces matériaux. Elle est détectée dans tous les échantillons par DRX et spectroscopie IR en quantité variable (annexes 1-4 et 1-5). Les teneurs totales en $CaCO_3$, dosées par calcimétrie, sont comprises entre 57 et 320 g kg^{-1} de sol sec le long du profil (Figure 30).

Les phases observées se présentent sous forme de cristaux individualisés de différentes tailles ou disposés en cercle autour d'autres phases, notamment autour d'aluminosilicates ou d'oxydes manganifères dans la couche 12 (Figure 25). Leur composition élémentaire est variable et peut contenir du Mn et du Pb ainsi que du Si, Fe, Al ou du Zn en moindre proportion.





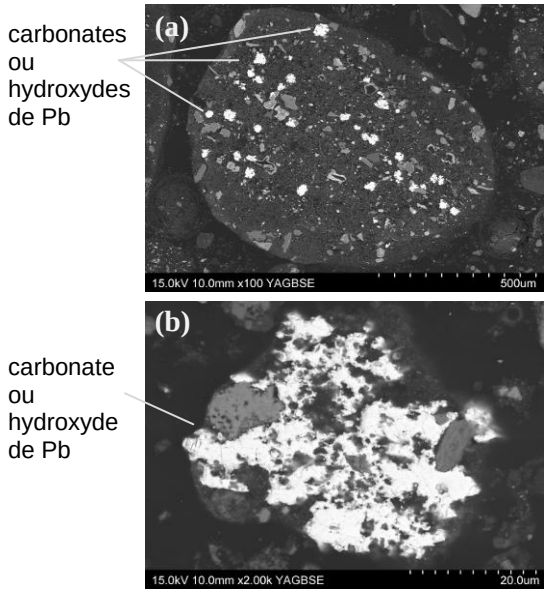
(c)	O	Ca	Mn	Pb	Si	Fe	Al	Zn	Mg	Sn	K
minimum	65	19	0,1	0,6	0,5	0,4	0,2	0,04	0,0	0,0	0,0
maximum	74	33	4,6	4,2	1,5	2,0	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1
moyenne	69	26	1,9	1,8	0,9	0,9	0,3	0,2	0,1	0,1	0,02
écart-type	3,7	6,1	2,2	2,1	0,4	0,8	0,1	0,2	0,1	0,1	0,03
CV (%)	5	24	115	115	46	85	38	92	184	173	173

Figure 25 : Cristaux de calcite (couche 16) (a), cristaux précipités autour d'une autre phase (couche 12) (b) observés en MEB-EDXS et composition élémentaire moyenne de calcites (c) analysées par MET-EDXS

Les teneurs sont exprimées en % atomique et les teneurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées à partir des analyses de 4 phases des couches 1 et 23 (n=4).

- *Autres carbonates (Fe, Mn, Pb)*

Des **carbonates de Pb, de Fe ou de Mn** pourraient être présents (annexe 1-5). Plusieurs phases de 20 à 50 µm sans forme définie ont été observées en MEB dans les couches 1, 2 et 16 et pourraient être des carbonates de Pb ($PbCO_3$) contenant un peu de Ca (Figure 26). Cependant, le C ne pouvant être dosé, ces phases pourraient également être des hydroxydes de Pb.



(c)	O	Pb	Ca
minimum	68,2	24,1	3,3
maximum	70,8	27,3	6,3
moyenne	69,6	25,8	4,7
écart-type	1,3	1,6	1,5
CV (%)	2	6	32

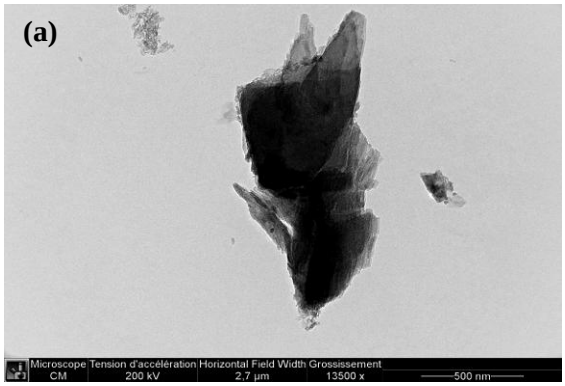
Figure 26 : Exemples de carbonates ou d'hydroxydes de Pb observés dans la couche 2 (a) et dans la couche 1 (b) et composition élémentaire moyenne de ces phases analysées par MEB-EDXS (c)
Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées à partir des analyses de 3 phases des couches 1, 2 et 16 (n=3).

II.4. Sulfates

Des **phases sulfatées sont présentes dans les couches profondes**, en particulier les couches 16, 18, 23 et 24 et comportent des sulfates de Ca et de Ba.

- *Sulfates de Ca*

Les diffractogrammes et les spectres IR mettent en évidence des sulfates de Ca sous forme de **gypse** ($CaSO_4.2H_2O$) dans les couches 23 et 24, d'anhydrite ($CaSO_4$) dans la couche 24 et **d'ettringite**, sulfate de calcium et d'aluminium hydraté ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$) dans la couche 18 (annexes 1-4 et 1-5). Du gypse a été observé en microscopie électronique dans la couche 23. Il est présent sous forme de grandes plages au MEB (Figure 28.a.) et de particules (de 0,5 à 1 µm) en MET, lesquelles contiennent de faibles quantités de Fe et de Si (Figure 27).



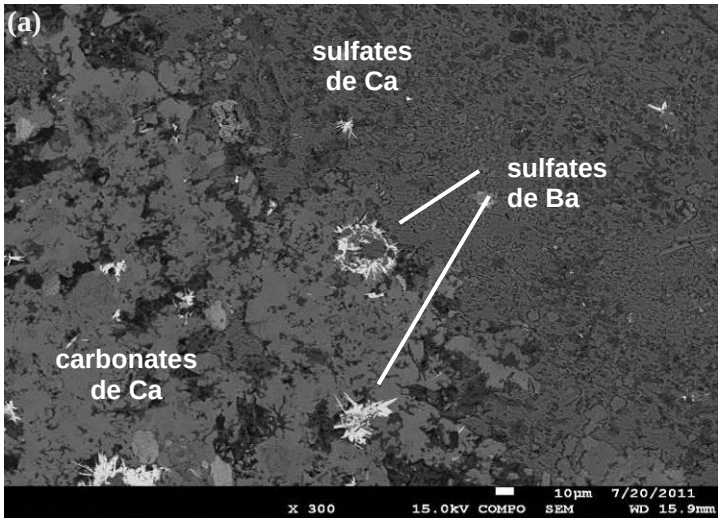
(b)	O	S	Ca	Fe
analyse gypse	63	16	20	0,03

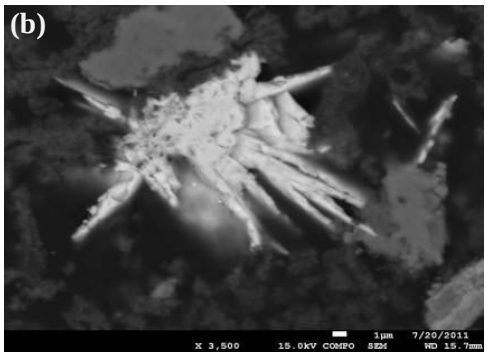
Figure 27 : Exemple de minéral de gypse ($CaSO_4.2H_2O$) observé dans la couche 23 (a) et sa composition élémentaire (b) analysée par MET-EDXS

Les teneurs sont exprimées en % atomique.

- *Sulfates de Ba*

Des sulfates de Ba ou **barytine** ($BaSO_4$) ont été observés dans les couches 16 et 23. Les phases observées en MEB sur section polie se présentent sous forme de cristaux automorphes de 10 à 30 µm se développant de façon isotrope sous forme d'aiguilles (en crête de coq) et sont légèrement strontianifères (jusqu'à 1% atomique). Celles de la couche 23 contiennent également de faibles quantités de Ca, Fe et K et se situent au milieu de grandes plages de sulfates de Ca et de carbonates de Ca, contenant un peu de S (Figure 28).

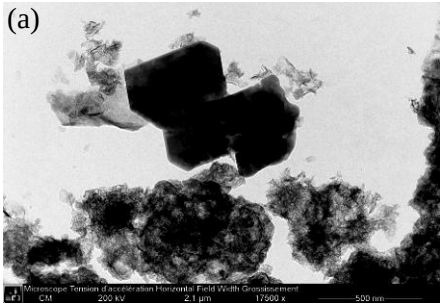


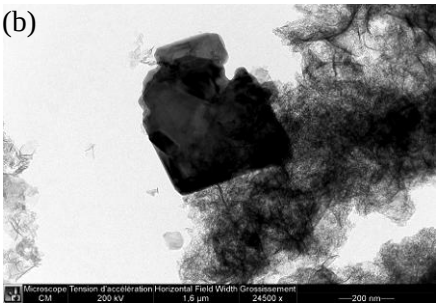


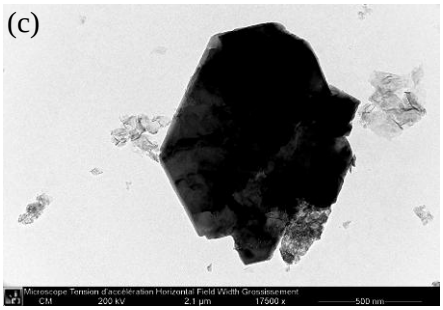
(c)	O	S	Ba	Sr	Ca	Fe	K
minimum	65	15	15	0,7	0,0	0,0	0,0
maximum	67	17	17	1,0	1,6	2,6	0,4
moyenne	66	16	16	0,8	0,7	0,7	0,2
écart-type	0,7	0,7	0,7	0,1	0,8	1,3	0,2
CV (%)	1	4	4	15	116	200	115

Figure 28 : Exemples de phases de barytine ($BaSO_4$) entourés de grandes plages de sulfates de Ca et de carbonates de Ca observées dans la couche 23 (a et b) et composition élémentaire moyenne de ces phases (c) analysées par MEB-EDXS

Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées à partir des analyses de quatre phases des couches 16 et 23 (n=4). L'oxygène a été calculé par stœchiométrie.







(d)	O	S	Ba	Si	Mn	Fe	Al	Pb	Ca	Zn	Sn	Mg
minimum	60	3,9	3,3	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
maximum	70	21	16	6,3	8,7	8,8	4,8	2,1	0,9	0,9	0,7	0,5
moyenne	65	16	12	2,4	1,4	1,3	1,1	0,4	0,4	0,2	0,2	0,1
écart-type	3,8	6,1	3,9	2,4	3,1	3,1	1,8	0,8	0,2	0,3	0,3	0,2
CV (%)	6	38	33	98	219	231	165	196	63	134	164	186

Figure 29 : Exemples de minéraux de barytine ($BaSO_4$) observés dans la couche 16 (a, b, c) et composition élémentaire moyenne de ces phases (d) analysées par MET-EDXS

Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées à partir des analyses menées sur 8 phases dans la couche 16 (n=8).

II.5. Autres composés métalliques

- *Fer métallique*

Le Fe est également présent sous forme métallique. Il a été détecté par DRX et spectroscopie Mössbauer dans les couches les plus riches en Fe (1, 2, et 23) (annexes 1-4 et 1-6). Le Fe sous forme métallique y représenterait respectivement 4, 7 et 15 % du Fe total, ce qui correspond à des quantités

variant de 9 $g.kg^{-1}$ dans les couches 1 et 2, à 18 $g.kg^{-1}$ dans la couche 23 selon la quantification par spectroscopie Mössbauer (annexe 1-6). Les observations microscopiques des formes métalliques sont rares mais il semblerait qu'il puisse être sous forme de sphères ou de phases poreuses.

- *Composés cyanurés*

Le Fe et le Zn se trouvent également sous forme de complexes avec des cyanures. En effet, la présence de di-potassium tri-zinc hexacyanoferrate-II nonahydraté ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$) pourrait être mise en évidence dans les couches 9, 19, 23 et 24 en DRX et spectroscopie IR (annexes 1-4 et 1-5). La présence de cyanures dans le bassin est confirmée par des mesures réalisées en 2004 montrant des teneurs en cyanures totaux de 0,1 à 3,4 $g.kg^{-1}$ de sol sec en CN, soit 0,3 à 9,5 $g.kg^{-1}$ en considérant la totalité des cyanures sous la forme de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$ (Marion, 2004) (annexe 1-8).

- *Composés du Sn*

Des composés du Sn et du Ca ont été observés dans les couches 11, 16 et 23. Leur rapport Sn/Ca varie de 1 à 3 et leur teneur en Mn est fort variable selon les phases (Tableau 8).

Tableau 8 : Composition élémentaire de composés du Sn observées dans les couches 11, 16 et 23 et analysés par MET- EDXS

	O	Sn	Ca	Mn	Si	Al	Zn	Fe	Mg	K	Pb	Ca/Sn
minimum	48	6,1	3,9	0,6	1,0	1,2	0,3	0,4	0,0	0,0	0,0	1,2
maximum	71	31	11	8,6	6,6	2,8	3,1	1,8	3,9	0,4	0,1	3,4
moyenne	65	15	6,8	4,9	2,8	1,7	1,4	1,0	0,9	0,1	0,04	2,4
écart-type	9,6	9,3	3,8	3,7	2,2	0,6	1,3	0,6	1,7	0,2	0,1	1,1
CV (%)	15	60	55	76	77	37	92	57	178	111	173	43

Les teneurs sont exprimées en % atomique et les valeurs minimales, maximales et moyennes ont été calculées à partir des analyses menées sur 5 phases dans les couches 11, 16 et 23 (n=5).

Enfin, quelques rares composés du Cu et du Zn ont également été observés.

III. Distribution des phases minérales le long du profil du Technosol et localisation des métaux

III.1. Distribution des phases minérales le long du profil

Même si cette étude reste principalement qualitative et non exhaustive, la répartition des phases le long du profil du Technosol peut être appréciée à partir des fréquences de leur observation et par l'estimation des teneurs en certains minéraux (carbonates, allophanes, ferrihydrite, oxydes de Mn) à partir des extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson et la calcimétrie (Tableau 9). Il en résulte que **les couches du groupe 2** (9, 12, 14, 16, 18 et 22) se démarquent par leur **richesse en (hydr)oxydes de Mn** et leur relative pauvreté en allophanes, (hydr)oxydes de Fe et en carbonates, excepté pour les couches 22 et surtout 18 qui sont fortement carbonatées.

L'horizon de surface et les couches du groupe 1 (1, 2, 11, 18, 19, 23, 14), plus clairs, sont constitués de **produits allophaniques, de carbonates,** en particulier pour les couches 11 et 18 et **d'(hydr)oxydes de Fe** pour les couches 1, 2 et 23.

Les **sulfates** n'ont été trouvés que dans les **couches les plus profondes** (16, 18, 23 et 24). Leur présence dans les couches 19 et 22 est probable mais reste à confirmer par des analyses complémentaires.

Tableau 9 : Récapitulatif des phases minéralogiques détectées par la combinaison de différentes techniques d'observation et d'analyses (DRX, spectroscopies IR et Mössbauer, MEB-EDXS et MET-EDXS et extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson)

		aluminosilicates					(hydr)oxydes de Mn		(hydr)oxydes de Fe					carbonates		sulfates				autres phases			
couche	profondeur (cm)	produits allophaniques	verre silicaté	phyllosilicates/zéolites	silicates de Mn	silice - feldspaths	(hydr)oxydes de Mn non cristallisés	oxydes de Mn cristallisés	ferrihydrite	hématite	goethite	magnétite – spinelles	wüstite	calcite	carbonates ou hydroxydes de Pb	gypse	anhydrite	ettringite	barytine	Fe métallique	(hydr)oxyde de Ca	composés du Sn	cyanures
1	0 - 18	O	O	ox	o	x	o		X	X	X	x	o	oX	o					x	o		
2	18 - 26	O	O	ox			o		X	X	X			X	o					x	o		
9	42 - 55							x						X									
11	65 - 68	O	O		o		o	x						X							o	o	x
12	68 - 82	o	o				O	ox						oX							o		
14	82 - 91													X									
16	93 - 112	o	o				O							oX	o				o			o	
18	112 - 134							x						X				x					
19	135 - 150													X									x
22	150 - 165			x										X									
23	165 - 180	O	O	x		ox			X	X	X			oX		ox			o	x		o	x
24	> 180			x		x								X		x	x						x

O: phase fréquemment observée en MEB-EDXS et/ou MET-EDXS ; o : phase rarement observée en MEB-EDXS et/ou MET-EDXS ; X : phase majeure détectée en DRX, spectroscopie IR et/ou en spectroscopie Mössbauer ; x : phase mineure détectée en DRX, spectroscopie IR et/ou en spectroscopie Mössbauer ; ? : phase probable

Le tableau ne présente que la liste non exhaustive des phases minérales ayant été détectées par les différentes techniques analytiques employées. Ainsi, l'absence d'une phase dans le tableau ne signifie pas forcément son absence dans la couche correspondante, d'autant plus que certaines couches (1, 2, 11, 12, 16 et 23) ont été analysées de manière plus fine que les autres.

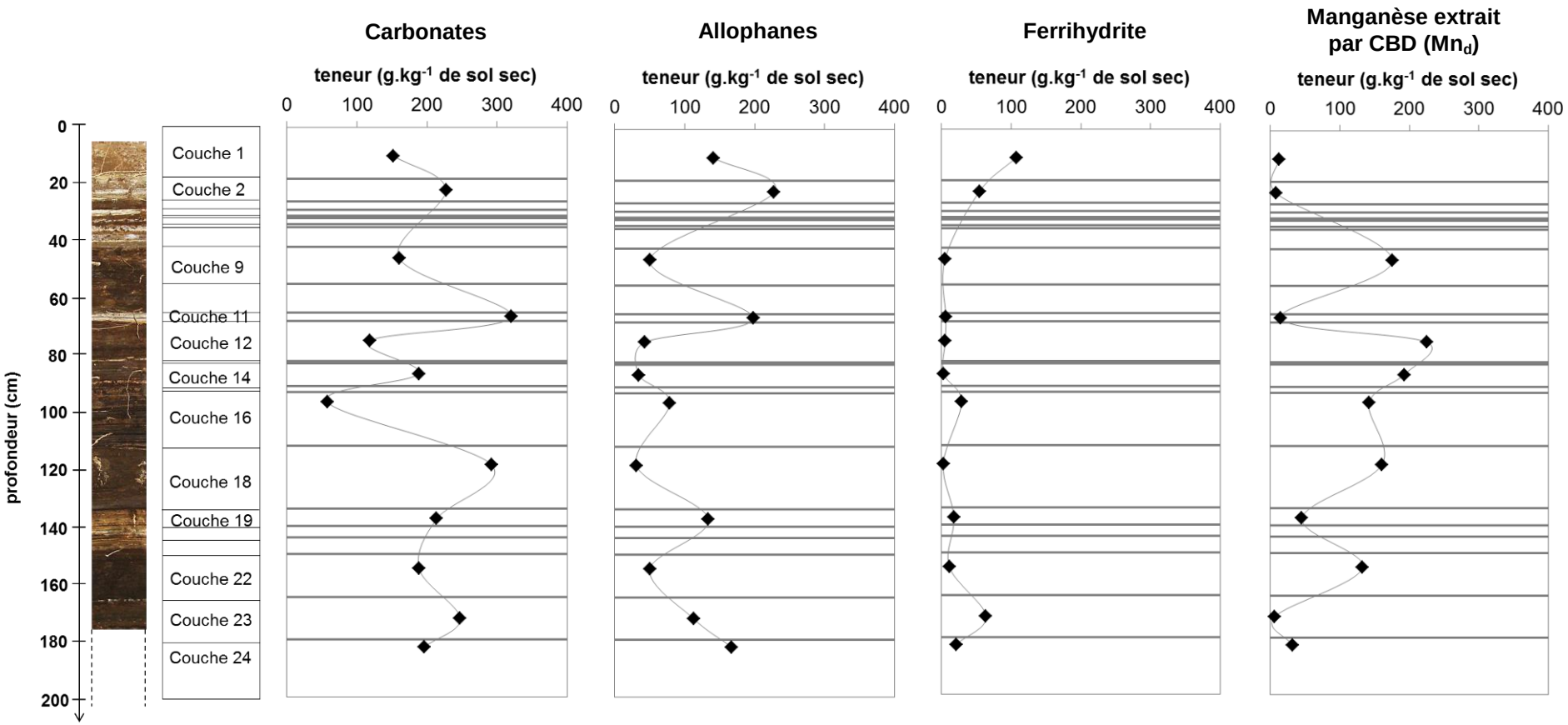


Figure 30 : Distribution des teneurs en carbonates, en allophanes, en ferrihydrite et en Mn extrait au CBD (Mn_d) selon la méthode de Mehra-Jackson le long du profil du Technosol

Les teneurs sont exprimées en g.kg^{-1} de sol séché à 105°C. Les teneurs en carbonates ont été déterminées par calcimétrie. Les teneurs en ferrihydrite ont été estimées à partir des teneurs en Fe extrait à l'oxalate (Fe_o) selon la méthode de Tamm par la formule suivante : ferrihydrite = 1,7 Fe_o (Childs, 1985).Les teneurs en allophanes ont été estimées à partir des teneurs en Si extrait à l'oxalate selon la méthode de Tamm (Si_o) par la formule suivante : allophanes = 7,1 Si_o (Parfitt et Wilson, 1985). L'extraction au CBD permettant la dissolution des oxydes, la teneur en Mn extrait au CBD peut être considérée comme proportionnelle à la teneur en oxydes de Mn.

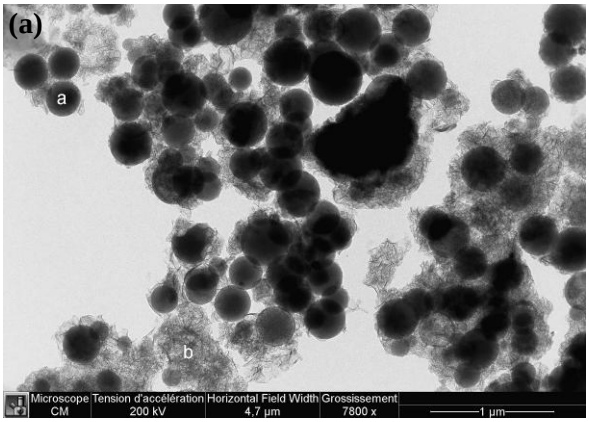
III.2. Phases porteuses et localisation des métaux lourds

Les observations et les analyses réalisées en MEB-EDXS et MET-EDXS des couches 1, 2, 11, 12, 16 et 23 montrent que des éléments métalliques (Pb, Zn, Sn) sont présents en proportion importante dans certaines phases minérales. **Les principales phases porteuses de Pb et de Zn sont des phases pas ou peu cristallisées de structure fibrillaire, majoritairement des aluminosilicates** dans les couches 1, 2, 11 et 23 (Figure 31) et **des oxydes de Mn** dans les couches 12 et 16 (Figure 32). Certains composés riches en Pb ou en Sn sont également observés. Les phases cristallisées (argiles, oxydes de Fe) sont généralement plus pures et hébergent moins de cations métalliques. Une forte variabilité est attachée aux teneurs en métaux des phases porteuses (Tableau 10). Ces minéraux, souvent mal définis, montrent de fortes variations de composition entre phases voire à l'intérieur d'une même phase (Figure 31.b). Par ailleurs, les teneurs en métaux montrent des différences marquées selon les couches. Ainsi, les (hydr)oxydes de Mn observés dans la couche 16 contiennent des quantités importantes de Pb (5±4 % atomique) alors que le Pb n'est pas détecté dans ceux de la couche 12.

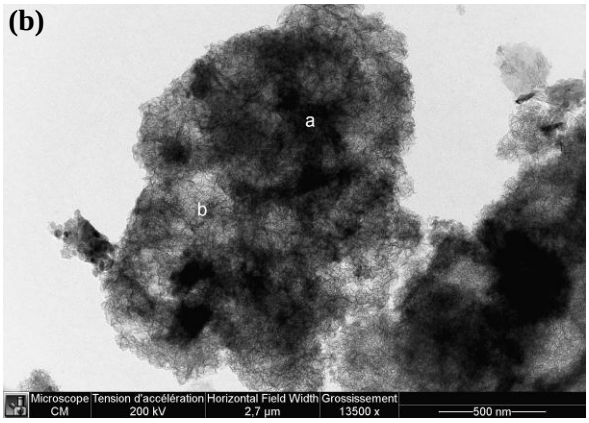
Les autres métaux et métalloïdes, tels que Cd, Cu ou As, sont présents en trop faible quantité pour que leurs phases porteuses soient déterminées par ces techniques. Seules quelques traces de Cd et d'As ont été détectées sur un (hydr)oxyde de Mn.

Phases porteuses du Pb

Les (hydr)oxydes de Mn mal cristallisés présentant une structure fibrillaire constituent la principale phase porteuse du Pb. Les teneurs en Pb peuvent atteindre jusqu'à 12% atomique dans ces phases dans la couche 16 (Figure 32). Les aluminosilicates hébergent du Pb dans des proportions plus faibles mais représentent des phases porteuses non négligeables dans les couches où les oxydes de Mn sont peu présents, telles que les couches 1, 2, 11 ou 23.



	sphère vitreuse	aluminosilicate fibrillaire
	a	b
O	66,6	61,3
Si	15,9	17,4
Al	8,6	10,4
Ca	5,7	1,7
Fe	0,26	1,1
Mn	0,34	0,94
Mg	0,70	3,9
Zn	**0,34**	**2,4**
Pb	**0,63**	**0,37**



	analyse a	analyse b
O	61,5	57,3
Si	14,6	21,5
Al	5,4	7,9
Ca	7,2	2,2
Fe	1,5	2,2
Mn	1,0	1,3
Mg	1,8	3,0
Zn	**2,9**	**4,1**
Pb	**2,1**	**0,48**

Figure 31 : Exemples de phases aluminosilicatées porteuses de Zn et de Pb

(a) cliché et composition d'une phase aluminosilicatée sphérique vitreuse - a - et d'une phase aluminosilicatée fibrillaire - b - (couche 11 – MET-EDXS sur dépose) ; (b) cliché et composition d'une phase aluminosilicatée fibrillaire plus ou moins dense (zones a et b) (couche 23 – MET-EDXS sur dépose). Les teneurs sont exprimées en % atomique.

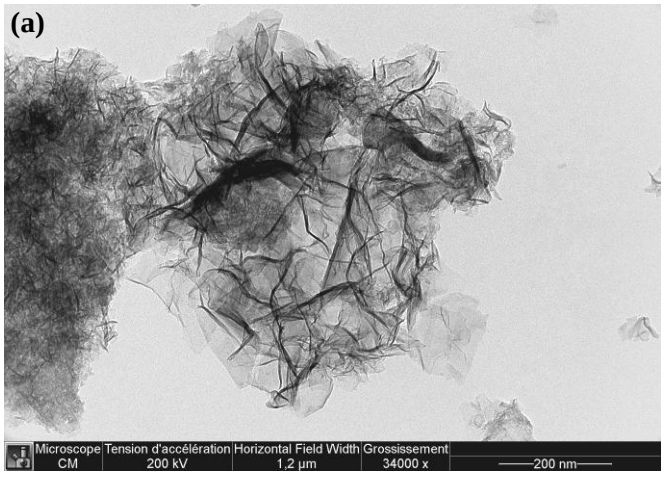
Les **phases aluminosilicatées fibrillaires** (produits allophaniques) sont significativement **enrichies en Pb** par rapport aux phases sphériques vitreuses qu'elles entourent (test de Mann-Whitney sur les données MET-EDXS, U=6288, p=0,002). Des **phases particulièrement riches en Pb** (26±2 % atomique), **de type carbonate ou hydroxyde**, ont également été observées dans les couches 1, 2 et 11 (Figure 26). Les silicates de Mn, de type péridot ou pyroxène, peuvent également contenir des quantités de Pb importantes. Cependant, de telles phases restent minoritaires. Enfin, les phases de calcite peuvent être porteuses de Pb (Tableau 10).

Phases porteuses du Zn

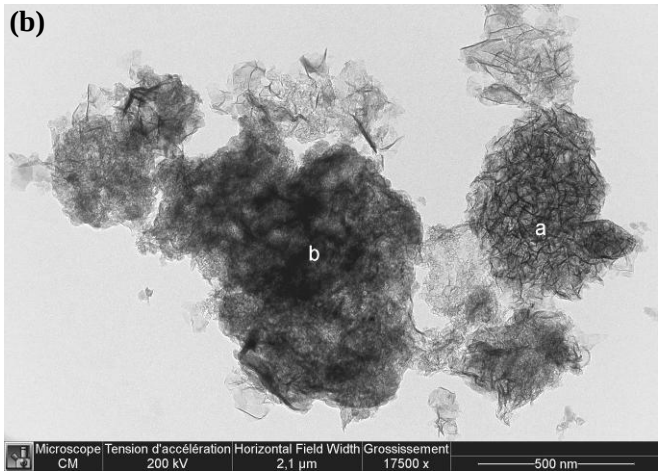
Les produits allophaniques sont les principales phases porteuses de Zn et sont significativement enrichis en Zn par rapport au verre silicaté (test de Mann-Whitney sur les données MET-EDXS, U=6325, p<0,0001). Les (hydr)oxydes et les silicates de Mn peuvent également héberger des quantités non négligeables de Zn, de même que les (hydr)oxydes de Fe et la calcite. Le Zn est aussi associé avec les composés du Sn. Le composé cyanuré $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)2.9H_2O$, détecté dans certains couches, constitue également une phase porteuse de Zn (II.5.).

Phases porteuses du Sn

Des **traces de Sn sont présentes dans les phases porteuses de Pb et de Zn**, en particulier dans les couches 16 et 23. Des composés riches en Sn, associés à du Ca et parfois du Mn, ont été observés dans les couches 11, 16 et 23 (II.5.).



	oxyde de Mn
O	60,8
Si	0,97
Al	2,1
Ca	1,7
Fe	0,58
Mn	24,3
Mg	0,47
Zn	1,1
Pb	7,9



	oxyde Mn	aluminosilicate
	a	**b**
O	61,1	62,2
Si	1,0	14,9
Al	1,3	7,8
Ca	0,79	0,95
Fe	0,25	4,6
Mn	22,6	3,9
Mg	0,10	1,4
K	**-**	0,84
Zn	**0,34**	**1,2**
Pb	**12,5**	**0,83**
Ba	**0,01**	**-**
Sn	**-**	**0,39**

Figure 32 : Exemples d'oxydes de Mn et de phases aluminosilicatées porteuses de Zn et de Pb

(a) cliché et composition d'un oxyde de Mn de structure fibrillaire, principale phase porteuse du Pb dans la couche 16 (couche 16– MET-EDXS sur dépose)

(b) cliché et composition d'un oxyde de Mn – a – et d'une phase aluminosilicatée –b- porteurs de métaux (couche 16 – MET-EDXS sur dépose). Les teneurs sont exprimées en % atomique.

Tableau 10 : Teneurs en métaux et métalloïdes des principales phases minérales déterminées en microscopie électronique couplée à des analyses élémentaires (MEB-EDXS et MET-EDXS)

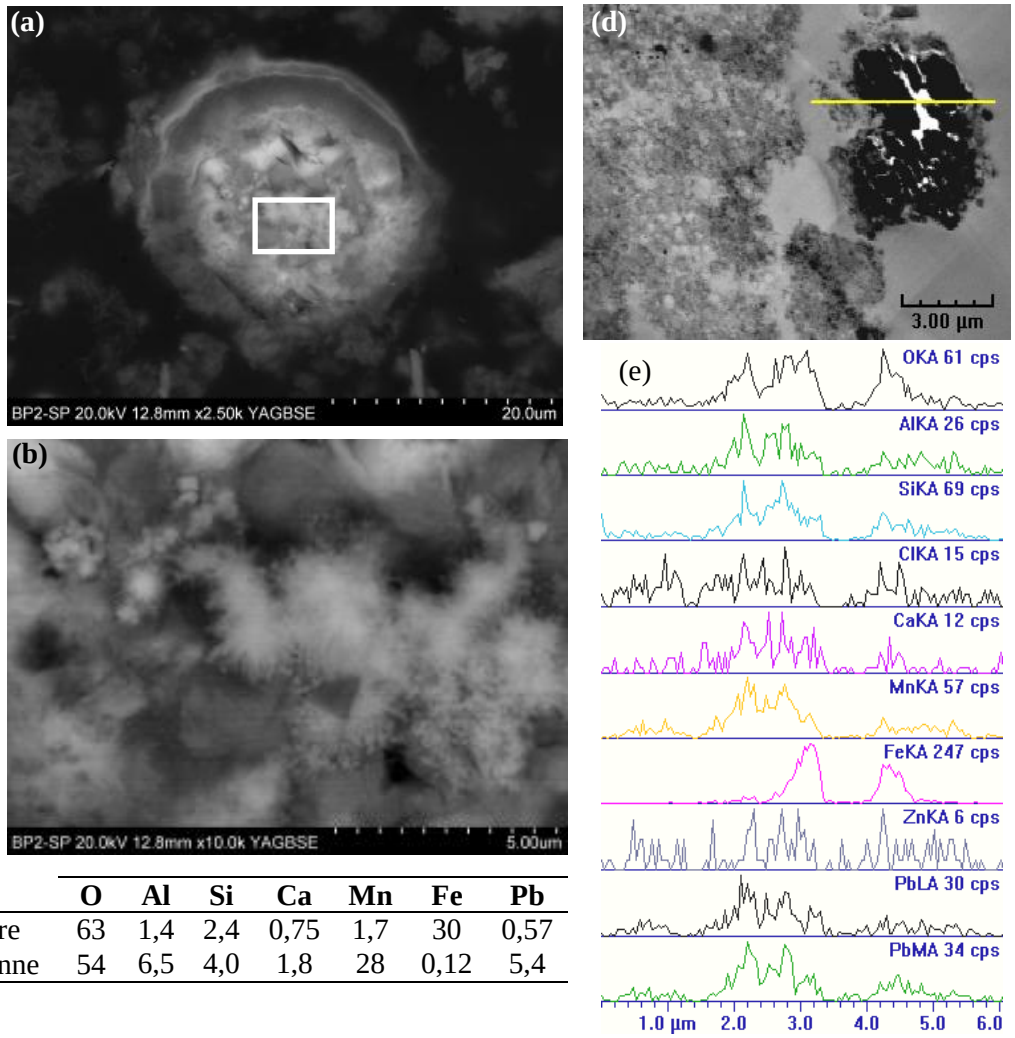
phase	technique	n	Mn	Fe	Pb	Zn	Sn	Ba	Sr	Cd	As
Aluminosilicates											
verre silicaté	MET-EDXS	20	0,5±0,5	0,8±1,2	0,3±0,3*	0,2±0,2	0,01±0,08				
	MEB-EDXS	7	3,1±4,9	3,1±3,2	0,6±0,6	0,1±0,2	0,1±0,2				
allophane	MET-EDXS	52	1,9±2,4	3,2±3,0	0,9±0,8	1,6±1,4	0,1±0,2				
silicate de Mn	MEB-EDXS	4	18±11	2,9±2,9	4,8±6,2	1,1±0,8					
chlorite	MET-EDXS	4	0,09±0,05	13±1	0,01±0,01	0,11±0,04					
(Hydr)oxydes											
(hydr)oxyde de Mn	MET-EDXS	21	22±6	1,4±1,4	2,0±3,3	0,5±0,6	0,06±0,1	0,01±0,03			
	MEB-EDXS	20	26±10		3,5±3,4	1,6±2,7	0,1±0,2			max : 0,2	max : 0,3
(hydr)oxyde de Fe	MET-EDXS	6	0,5±0,5	30±10	0,4±0,6	0,4±0,8	0,02±0,05				
	MEB-EDXS	25	1,7±3,9	36±12	0,3±0,5	1,0±2					
Carbonates											
calcite	MET-EDXS	4	1,9±2,2	0,9±0,8	1,3±1,9	0,2±0,2	0,1±0,1				
carbonate ou hydroxyde de Pb	MEB-EDXS	3			26±2						
Sulfates											
sulfate de Ba	MET-EDXS	8	1,4±3	1,3±3	0,4±0,8**	0,2±0,3	0,2±0,2	12±4			
	MEB-EDXS	4		0,7±1				16±1	0,8±0,1		
Autres											
composés Sn-Ca-Mn	MET-EDXS	5	5±4	1,0±0,6	0,04±0,1	1,4±1,3	15±9				

Les teneurs sont exprimées en pourcentages atomiques Les valeurs moyennes et l'écart-type (moy±écart-type) ont été calculés sur n analyses réalisées sur les couches 1, 2, 11, 12, 16 et 23. Lorsqu'une seule valeur a été mesurée sur les n phases pour un élément, elle est précédée de « max ».

** sous-estimation possible par interférence avec S*

*** sur-estimation possible par interférence avec S*

L'observation en coupe des phases minérales sur sections polies ou coupes ultrafines révèle la forte **hétérogénéité de composition** de certaines phases porteuses et leur structuration parfois concentrique. Plusieurs phases, observées dans les couches 1, 2 et 16, montrent un cœur avec une composition d'(hydr)oxyde de Fe et une périphérie enrichie en Mn associé à du Pb (Figure 33).



(c)	O	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Pb
centre	63	1,4	2,4	0,75	1,7	30	0,57
couronne	54	6,5	4,0	1,8	28	0,12	5,4

Figure 33 : Exemples de phases composites constituées d'une phase ferrifère au centre et d'une phase manganifère en périphérie enrichie en Pb

(a) particule en coupe montrant un cœur (b) d'une composition d'hydroxyde de Fe et une couronne riche en Mn et en Pb (voir analyses c) (couche 16 – MEB-EDXS sur section polie). Les teneurs sont exprimées en % atomique.
(d et e) profil linéaire sur une particule montrant un cœur riche en Fe et une périphérie riche en Mn, Pb et Ca (et Al et Si) (couche 16 - MET-EDXS sur coupe ultrafine).

IV. Discussion : les minéraux, comme traceurs de la formation du Technosol

Les phases minérales du Technosol résultent des apports des matières premières introduites dans le haut-fourneau. Elles ont été plus ou moins transformées par les procédés sidérurgiques puis dans les dépôts sous l'influence des facteurs environnementaux. Elles peuvent également venir d'apports extérieurs. Ces différentes origines peuvent être déconvoluées à l'aide de la connaissance des procédés sidérurgiques et des conditions de formation des phases minérales afin de retracer la formation du Technosol. La localisation et la spéciation des métaux (Pb, Zn) résultent de l'ensemble de ces processus.

IV.1. Formation des poussières dans le haut-fourneau

Les poussières des fumées de haut-fourneau sont constituées i) des fractions les plus fines des matières premières introduites dans le haut-fourneau (minerais, combustibles, fondants) qui sont transportées par le

flux de gaz ascendant (envol direct) et ii) des particules fines formées sous l'action des procédés thermiques et de réduction, qui se déroulent dans le haut-fourneau (chapitre 1).

IV.1.1. Apports des matières premières

Les minerais de Fe et de Mn, le coke et le fondant contiennent des phases minérales, telles que des (hydr)oxydes de Fe et de Mn, des carbonates et des minéraux argileux (*e.g.* chlorites). Dans le Technosol, ces phases pourraient donc résulter de **l'envol direct de fines** lors du chargement du haut-fourneau. Par exemple, le minerai de Fe lorrain se présente sous forme de particules détritiques (oolites) constituées de goethite (avec Al, Si, P) et de chlorites entourées de ciment composé de calcite, de sidérite ($FeCO_3$) et de chlorites ferrifères (chamosite, berthierine) (Dagallier *et al.*, 2002). Les minerais de Mn sont souvent sous forme MnO_2 (*e.g.* pyrolusite ou psilomélane parfois barytique,) ou MnO. Les fondants calcaires apportent des phases carbonatées ($CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaCO_3$).

IV.1.2. Transformations dans le haut-fourneau

Dans le haut-fourneau, les phases minérales de la charge subissent des réactions de **déshydratation**, de **décomposition** et de **réduction** sous l'action du gaz réducteur chaud qui remonte à travers la charge (chapitre 1).

Réactions de décomposition : dans la partie supérieure du haut-fourneau, au contact du gaz chaud qui remonte, le minerai est déshydraté entre 100 et 400°C. La décomposition de MnO_2 en MnO apparaît dès 300°C suivie par la décarbonatation des phases carbonatées des fondants calcaires et des minerais sous forme d'oxydes (*e.g.* CaO). La décarbonatation de la calcite a lieu entre 700 et 900°C (Truffaut, 1989).

Réduction des oxydes : les oxydes de Fe et de Mn subissent une réduction plus ou moins complète par réaction avec le gaz réducteur (CO et H_2) puis avec le coke (Marralis et Maeder, 1991 ; Burteaux, 1991). Ces réactions contribuent à expliquer la présence d'oxydes de Fe et de Mn de différents degrés d'oxydation et surtout la présence de Fe métallique dans le Technosol.

Fusion : la formation de certaines phases trouvées dans le Technosol (*e.g.* phases sphériques ou vitreuses) témoigne des processus se déroulant dans la zone de fusion du haut-fourneau (1100-1500°C), où sont formés le fer liquide, les carbures et le laitier. Les phases aluminosilicatées vitreuses résultent probablement du refroidissement rapide d'un liquide silicaté. De même, la morphologie sphérique de certaines phases (*e.g.* verre silicaté, FeO) serait l'expression de la solidification de gouttelettes en suspension dans le gaz (Vassilev et Vassileva, 1996). La formation des silicates de Mn de type péridot ou pyroxène observés dans le Technosol, qui requière de hautes températures, pourrait résulter des réactions de la silice dans le haut-fourneau.

Processus de volatilisation et de condensation : à ces hautes températures, certains composés se volatilisent et sont en partie évacués dans les fumées, entraînant l'enrichissement en éléments volatils des matériaux du Technosol (chapitre 1-2). Au cours de la remontée du haut-fourneau, les éléments volatilisés se condensent et s'oxydent pour former des poussières très fines (1 à 10 µm) (Truffaut, 1989). C'est le cas du Mn, qui est volatilisé lors de la fabrication du ferromanganèse malgré sa température d'ébullition élevée (2040°C). Ces phénomènes de volatilisation et de condensation pourraient être à l'origine de certaines phases, notamment d'oxydes de Mn observées dans le Technosol. Les phases montrant des zonations concentriques de composition contrastée pourraient être des condensats qui se forment au fur et à mesure de la traversée du haut-fourneau. La configuration souvent observée, à savoir un cœur riche en Fe et une périphérie riche en Mn et en Pb, serait en cohérence avec des condensations successives de ces éléments au cours de la remontée du haut-fourneau ; leur température de condensation étant de 1050°C pour le Fe, de 800°C pour le Mn et de 705°C pour le Pb (Wasson, 1985 cité dans Allègre, 2001). Ils sont également à l'œuvre dans la formation des cyanures. En effet, les alcalins K et Na, éléments relativement volatils, sont en partie vaporisés dans le haut-fourneau et réagissent avec le carbone du coke et le diazote de l'air chaud soufflé pour former des cyanures alcalins (KCN et NaCN), dont une partie est volatilisée et évacuée avec les fumées. Ces composés peuvent également résulter de la réduction par le C de carbonates alcalins déposés sur les parois du haut-fourneau (Mansfeldt et Dohrmann, 2001).

IV.2. (Trans)formations lors de l'épuration par voie humide

Un certain nombre de phases présentes dans les matériaux du Technosol (*e.g.* carbonates, hydroxydes de Fe, argiles) **se sont formées postérieurement au passage dans le haut-fourneau** lors de l'étape d'épuration par voie humide et/ou suite à la mise en dépôt dans le bassin par altération/transformation des phases héritées des matières premières ou transformées dans le haut-fourneau ou par néoformation. Elles peuvent également provenir d'apports extérieurs lors de déversements de matériaux dans le bassin.

Durant la phase d'épuration par voie humide des fumées de haut-fourneau, les processus de **condensation** se poursuivent. Les particules, au contact de l'eau et de l'atmosphère, vont subir différentes réactions (*e.g.* hydratation, carbonatation), qui vont entraîner des transformations minéralogiques. Les boues liquides générées par l'épuration ont été déversées par apports successifs dans le bassin, générant un dépôt stratifié avec une **alternance de couches noires riches en (hydr)oxydes de Mn (groupe 2) et de couches claires dominées par les aluminosilicates, les carbonates et les (hydr)oxydes de Fe (groupe 1)**. La variation de la nature minéralogique des boues peut être expliquée par les hypothèses émises dans le chapitre 1-2. La couleur noire des couches du groupe 2 est vraisemblablement donnée par les **oxydes de Mn**, qui sont connus pour leur utilisation comme pigments noirs (Chalmin, 2003).

IV.3. (Trans)formations dans le bassin

Depuis **l'épuration par voie humide jusqu'à aujourd'hui, les phases minérales se sont altérées et de nouvelles phases se sont formées** en fonction des conditions du milieu, telles que le pH, la saturation en eau, le potentiel redox (chapitre 1-1) ainsi que la nature et la concentration des éléments en solution.

- Ainsi, la **calcite secondaire**, visible dans les fissures (chapitre 1-1), a pu se former selon deux voies : i) par hydrolyse et carbonatation du CaO n'ayant pas réagi dans le haut-fourneau au contact de l'eau et du CO_2 atmosphérique et ii) par hydrolyse de silicates calciques tels que la larnite (Ca_2SiO_4) ou la gehlénite ($Ca_2Al_2SiO_7$) qui constituent des minéraux du laitier (Javelle et Ponteville, 1968) et qui sont susceptibles d'être trouvés dans de tels milieux (Sauer et Burghardt, 2006).

- La **ferrihydrite** a pu se former à partir du Fe libéré par l'altération de phases ferrifères héritées et/ou transformées dans le haut-fourneau (Schwertmann et Taylor, 1989). De même, les **composés cyanurés $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$**, qui semblent typiques des boues de hauts-fourneaux, ont pu se développer en deux étapes : i) formation de complexes Fe-cyanures solubles par réaction des ions Fe^{2+} et CN^- en solution puis ii) précipitation de $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$ par réaction de ces complexes avec K et Zn. Cette deuxième étape pourrait se prolonger tant qu'il y a des complexes Fe-cyanures en solution dans les dépôts de boues ; l'analyse de dépôts de différents âges montrant que ce composé cyanuré du K et du Zn semble moins fortement exprimé dans les boues récentes (Mansfeldt et Dohrmann, 2001).

- Des **signes d'altération des phases silicatées et manganifères** sont également visibles. Les aluminosilicates fibrillaires non cristallisés de type allophanique pourraient être issus de l'altération des verres silicatés. La dissolution rapide des silicates est favorisée par les pH élevés (> 9). Le pH initial des boues était certainement élevé et contrôlé par les réactions avec les oxydes de Ca et alcalins puis a diminué en présence de CO_2 atmosphérique (carbonatation) pour atteindre sa valeur actuelle autour de 8 (chapitre 2-1). Ainsi, la formation de ces produits allophaniques pourrait avoir eu lieu en deux étapes :
  i) dissolution des verres silicatés et des aluminosilicates hérités lorsque le pH des boues était élevé et ii) précipitation d'aluminosilicates mal cristallisés hydratés à partir de l'Al et du Si mis en solution lorsque le pH a diminué. La nature des phases formées dépend du pH, de la composition de la solution et du taux de saturation en eau. Ainsi, un environnement alcalin favorise les aluminosilicates avec un rapport Al/Si bas (Zevenbergen *et al.*, 1999) tandis que la présence de $CaCO_3$ et d'alcalins peut favoriser la précipitation de silice amorphe et/ou de zéolites dans de tels milieux (Sauer et Burghardt, 2006). Les phénomènes de dissolution/précipitation sous l'action du changement de potentiel d'oxydo-réduction (chapitre 1-1) peuvent également être une voie de formation des nodules riches en Mn, en plus de la condensation d'oxydes de Mn dans le haut-fourneau. Certains nodules sont entourés par une phase enrichie en C (couche 16), ce qui laisse suggérer une altération en couronne des nodules par carbonatation.

- La présence de **sulfates** (gypse, ettringite) uniquement dans les couches profondes suggère des phénomènes de dissolution et de reprécipitation en profondeur de ces phases solubles. En revanche, la présence de sulfates de Ba, composés peu solubles, dans la couche 16 reste à expliquer.

Ainsi, la minéralogie de ces matériaux témoigne des différentes étapes de leur formation depuis les matières premières introduites dans le haut-fourneau jusqu'à leur évolution dans le bassin sous l'influence des facteurs environnementaux.

IV.4. Localisation des métaux

Les analyses et cartographies élémentaires réalisées sur les lames minces (chapitre 1-1) et les sections polies en MEB-EDXS montrent que **le Pb a une répartition localisée** dans certaines phases (*e.g.* en périphérie de phases concentriques) ou dans certaines structures, où il est souvent associé au Mn (*e.g.* dans les revêtements et les nodules noirs). Il est aussi présent sous forme concentrée dans des particules d'hydroxydes ou de carbonates de Pb. **La répartition du Zn semble plus ubiquiste**, même s'il est principalement associé aux phases aluminosilicatées.

La localisation et la spéciation du Pb et Zn résultent de l'ensemble des processus subis par les matériaux. Ces éléments volatils sont **vaporisés** dans le haut-fourneau et se **condensent** au cours de la remontée du gaz. La température d'ébullition basse du Pb pourrait expliquer sa présence privilégiée en périphérie des phases minérales auxquelles il est associé. Il semble être **mobilisé lors des phénomènes de dissolution-précipitation d'oxydes de Mn**, qui mènent à la formation des revêtements et des nodules, dans lesquels il se retrouve en fortes concentrations. Les oxydes de Mn ont une affinité importante pour le Pb et peuvent en contenir de grandes quantités (Mc Kenzie, 1989). Les autres phases présentes (*e.g.* produits allophaniques, (hydr)oxydes de Fe) sont également des phases porteuses connues des métaux. Leur caractère non ou mal cristallisé les rend d'autant plus susceptibles d'héberger des métaux.

V. Conclusion

Le Technosol montre une alternance de couches dominées par les (hydr)oxydes de Mn et de couches constituées d'aluminosilicates (produits allophaniques et verre silicaté), de carbonates et d'(hydr)oxydes de Fe. De phases sulfatées sont observées en profondeur. L'étude de ces phases, souvent mal cristallisées et mal définies, en regard des connaissances sur les procédés sidérurgiques permettent d'établir des hypothèses quant à la formation des matériaux parents et du Technosol.

Les phases sont héritées des matières premières introduites dans le haut-fourneau (*e.g.* oxydes de Fe), dans lequel elles ont été plus ou moins transformées par les procédés sidérurgiques (*e.g.* réduction des oxydes, fusion, volatilisation/condensation) et/ou se sont formées lors de l'épuration des fumées de haut-fourneau puis dans le bassin de décantation, dans lequel elles évoluent sous l'action des facteurs environnementaux (*e.g.* hydratation, carbonatation). Les (hydr)oxydes de Mn et les produits allophaniques constituent les phases porteuses majeures du Pb et du Zn.

Chapitre 1-4 : Matières organiques

I. Introduction

La matière organique est un constituant essentiel du sol. La richesse en composés organiques, leur composition et leurs associations avec les constituants minéraux influencent de nombreuses propriétés chimiques et physiques du sol. La matière organique résulte des apports de matières organiques naturelles et anthropiques et de leur transformation dans le sol.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser les matières organiques i) comme constituant des matériaux et ii) comme traceurs de la formation du Technosol.

Démarche : les constituants organiques et leur origine ont été caractérisés de façon qualitative et quantitative en combinant différentes techniques analytiques appliquées à 12 couches du Technosol. La mesure du taux de matière organique et d'azote a été effectuée sur les échantillons de sols globaux. Les teneurs en C organique ont été calculées par différence entre les teneurs en C total et les teneurs en C inorganique, déterminées par calcimétrie. Le C organique rassemble donc les formes de C non carbonatées et notamment le C lié aux matières organiques naturelles et/ou anthropiques ainsi qu'aux cyanures.

Des analyses de la composition de la matière organique extractible (MOE) aux solvants organiques ont été ensuite réalisées. La fraction insoluble de la matière organique (MOI) n'a pas été analysée. La distribution des masses moléculaires des extraits a été obtenue par chromatographie à perméation de gel. Des analyses fonctionnelles ont été effectuées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). Des analyses moléculaires de la MOE ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). Seuls certains composés aliphatiques (*n*-alcanes) et aromatiques (hydrocarbures et composés aromatiques polycycliques) ont été quantifiés.

La distribution de certaines familles de composés aliphatiques (*n*-alcanes et triterpanes tri-, tétra- et pentacycliques), aromatiques (hydrocarbures et composés aromatiques polycycliques) et polaires (acides *n*-alcanoïques, *n*-alcanols et stérols) a été étudiée dans un but de traçage de l'origine des composés organiques par une approche multi-moléculaire, comme détaillée dans le chapitre 1.

II. Composition des matières organiques dans le Technosol

II.1. Caractéristiques de la matière organique dans le Technosol

La quantité et la composition de la matière organique sont variables selon les couches du Technosol (Tableau 11).

Les **teneurs en C organique varient fortement le long du profil** (Tableau 11). **L'horizon de surface** se distingue par sa forte concentration en C organique, qui s'élève à **108 g.kg^{-1}** tandis que les **couches sous-jacentes** ont des teneurs comprises entre **4 et 60 g.kg^{-1}** de sol lyophilisé. Elles sont plus élevées dans les couches du groupe 1 (2, 11, 23 et 24) et très faibles (4-5 g.kg^{-1} dans les couches consécutives du groupe 2 (12, 14, 16 et 18), situées entre 68 et 134 cm.

Le **rapport C/N** varie également fortement le long du profil. Il est de **17 en surface** et oscille entre **5 à 81** dans les couches sous-jacentes (Tableau 11).

Le **taux de matière organique extractible** au dichlorométhane est très élevé dans la couche 11, pour lequel 80 % de la teneur en C organique a été extraite. En revanche, l'extractibilité de la matière organique est relativement faible dans les couches 12, 16, 19, 23 et 24 (entre 10 et 30 % de la teneur en C organique) voire très faible dans les couches 1, 2, 9, 14, 18 et 22 (inférieure à 10 % de la teneur en C organique) (Tableau 11).

Tableau 11 : Teneurs en C et N totaux, C organique, rapport C/N et taux de matière organique extraite (MOE) pour 12 couches du Technosol

couche	profondeur	C_{total}	N_{total}	C_{org}	C/N	MOE	
	cm	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	% de C_{org}
1	0 - 18	125	6,2	107,7	17	1,5	1,4
2	18 - 26	60,3	1,2	34,5	28	2,1	6,2
9	42 - 55	31,7	0,2	14,1	81	0,4	2,5
11	65 - 68	89,5	1,7	53,3	31	42,5	79,9
12	68 - 82	17,5	0,5	4,4	9	0,5	10,4
14	82 - 91	25,3	0,4	4,7	11	0,2	3,6
16	93 - 112	10,9	0,3	4,7	15	0,5	10,7
18	112 - 134	37,2	0,2	4,9	21	0,4	8,0
19	135 - 150	36,9	2,8	13,5	5	1,5	11,2
22	150 - 165	36,9	0,3	16,6	47	0,5	2,8
23	165 - 180	86,6	1,3	58,8	46	10,8	18,4
24	> 180	53,7	1,4	32,3	23	8,9	27,6

Le rapport C/N est le rapport du C organique sur le N total. La matière a été extraite au dichlorométhane par ASE et les résultats sont exprimés en $g.kg^{-1}$de sol lyophilisé.

II.2. Composition de la matière organique extractible (MOE)

Les investigations à l'échelle moléculaire ont été menées sur la matière organique extractible malgré la part parfois faible qu'elle représente par rapport à la matière organique totale.

II.2.1. Distribution en masse de la matière organique (MOE)

La distribution des **masses moléculaires des extraits organiques**, obtenue par chromatographie à perméation de gel, **varie selon les couches** (Figure 34). Cependant, il est possible de distinguer des analogies et/ou des mélanges de distributions entre les différentes couches.

L'horizon de surface montre une prépondérance des composés de faible masse (inférieure à 50 Da). Cette distribution des molécules légères se retrouve également dans celle des couches 2 et 19 avec une contribution plus importante des molécules plus lourdes. La distribution de la couche 11 est centrée sur les molécules de masse proche de 100 Da. Les couches 23 et 24 présentent des distributions en masse assez similaires avec une prépondérance des molécules de masse entre 500 et 1000 Da.

La couche 14 est dominée par les molécules de masse autour de 10 Da. Les couches 16, 18 et 22 sont relativement similaires et montrent la contribution de composés de différentes gammes de masse moléculaire et notamment de composés lourds de masse supérieure à 1000 Da. Cette contribution se retrouve, dans une moindre mesure, dans les distributions des masses des extraits des couches 9 et 12, qui semblent montrer un mélange de contributions observables dans d'autres couches (mélange des distributions des couches 14 et 16 pour la couche 9 et des distributions 14, 16 et 11 pour la couche 12).

II.2.2. Analyses fonctionnelles de la matière organique extractible (MOE)

Les analyses fonctionnelles de la matière organique extractible, obtenues par IR-TF, soulignent la prépondérance des structures aliphatiques (longues chaînes carbonées) révélées par la présence de bandes d'élongation (νCH_{ali} : 3000-2800 cm^{-1}) et de déformation (δCH_{ali} : 1470-1440 cm^{-1}) des liaisons C-H dans toutes les couches. Des groupements $(CH_2)_n$ avec (n>4) sont également présents sur la plupart des échantillons (bande centrée sur 720 cm^{-1} correspondant à la rotation de la liaison CH_2) (Figure 35).

Les spectres des couches 2, 9, 12, 19, 23 et, dans une moindre mesure, 24 montrent une proportion relative plus importante des bandes νCH_3 (2960 et 2870 cm^{-1}) par rapport aux bandes νCH_2 (2920 et 2850 cm^{-1}) que pour les autres couches. Ceci indique la prépondérance de chaînes aliphatiques plus courtes et/ou ramifiées.

Les spectres des couches 2, 23 et 24 indiquent la présence de bandes liées aux liaisons νC=C (bande d'élongation : 1620-1590 cm^{-1}) et νC=O des groupements carboxyles et des cétones (bande d'élongation : 1710-1705 cm^{-1}). Quant au spectre de l'horizon de surface, il présenterait plutôt une bande liée à la liaison νC=O des esters et aldéhydes (bande d'élongation : 1745-1730 cm^{-1}).

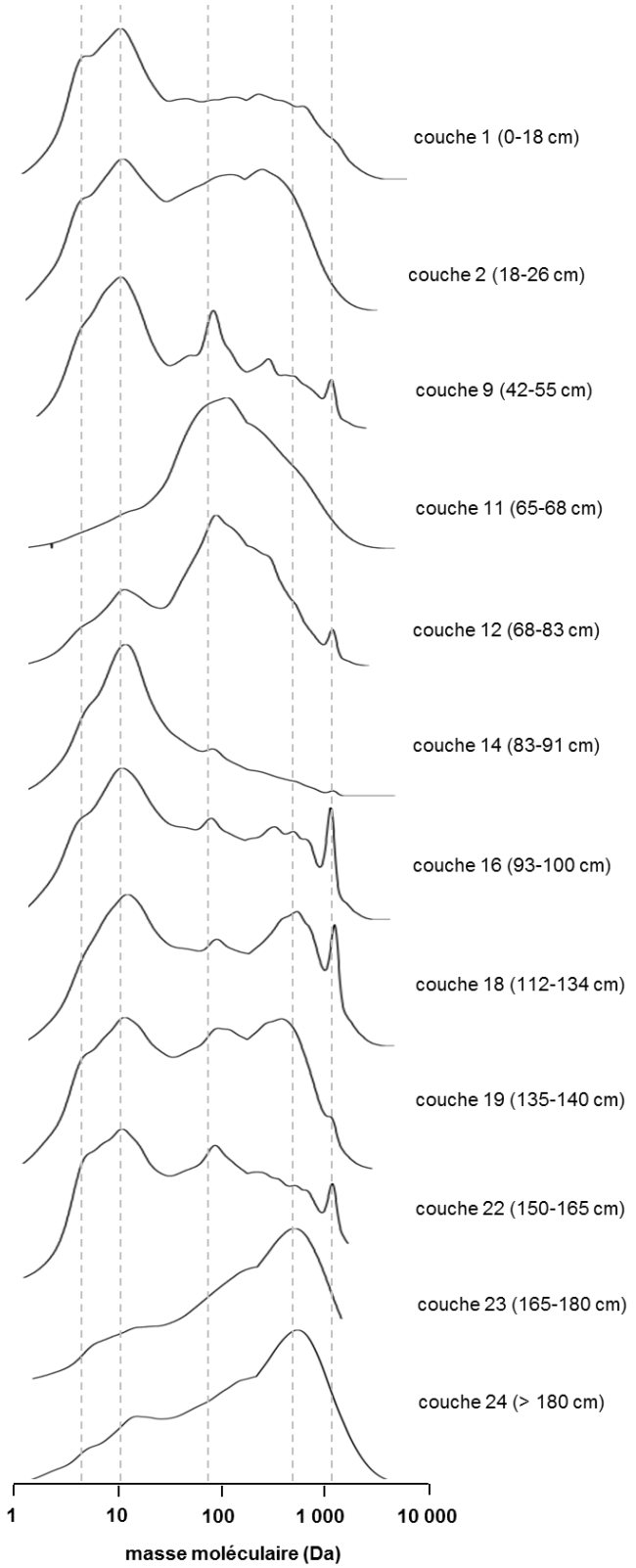


Figure 34 : Distribution des masses moléculaires des extraits organiques des 12 couches, obtenue par chromatographie à perméation de gel avec un détecteur UV à barrettes de diode (DAD) à 254 nm

La mesure d'absorbance a été normalisée par rapport au maximum pour chaque spectre et exprimée en % dans un but comparatif.

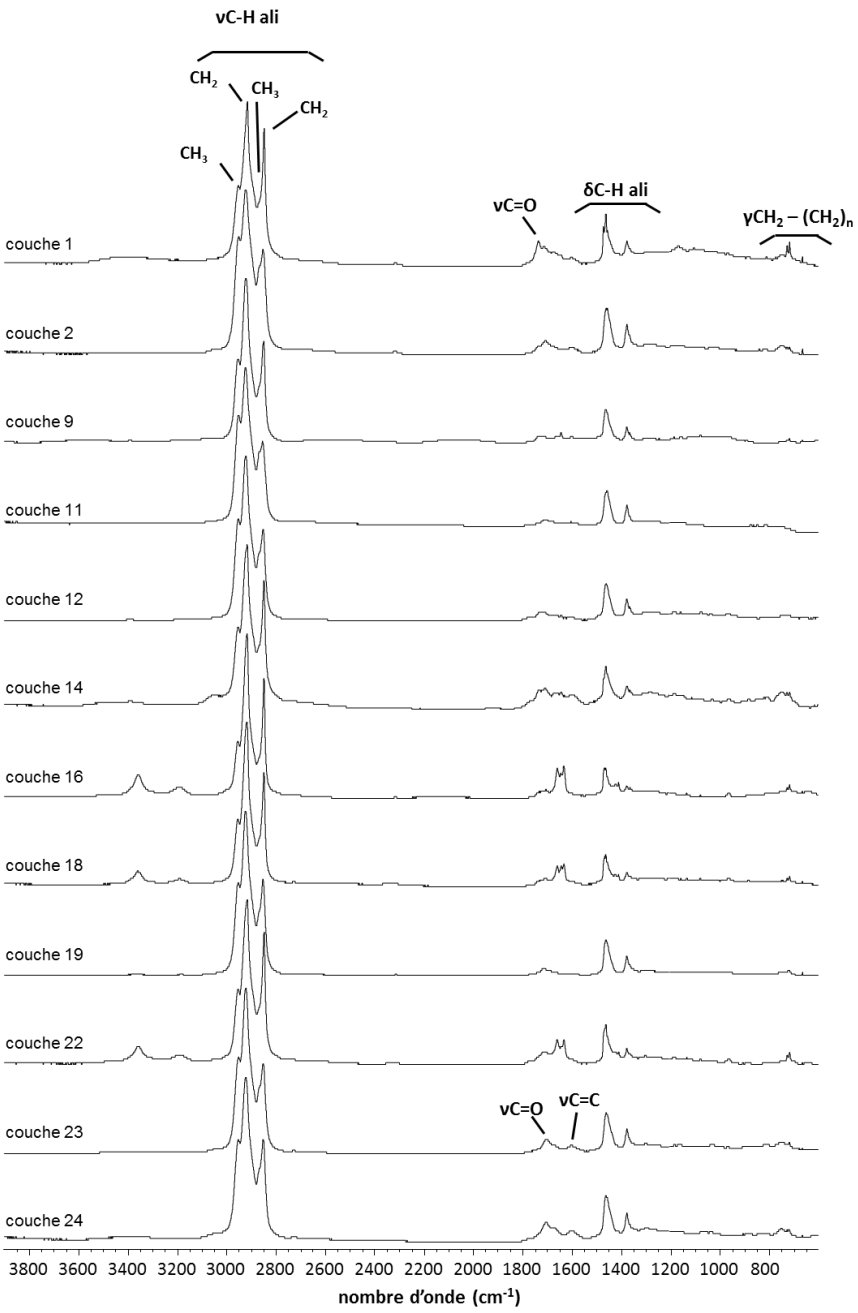


Figure 35 : Spectres obtenus en IR-TF sur les extraits organiques secs pour les 12 couches

II.2.3. Analyses moléculaires de la matière organique extractible (MOE)

Les composés aliphatiques (*n*-alcanes) et aromatiques (hydrocarbures et composés aromatiques polycycliques) représentent entre 1 et 13 % de la MOE et 0,1 et 1 % du C organique total selon les couches. Les chromatogrammes obtenus sur les extraits bruts reflètent la variabilité de la composition de la matière organique extractible (MOE) dans les 12 couches (Figure 36.a.). Certains chromatogrammes montrent des similitudes tels que ceux des couches 16, 18 et 22, des couches 9 et 12, des couches 2 et 19 ou des couches 23 et 24, confirmant les rapprochements observés sur les distributions des masses moléculaires. Les couches 1 et 14 semblent avoir une signature particulière.

- *Composés aliphatiques*

Les hydrocarbures aliphatiques se présentent sous la forme de chaînes carbonées parmi lesquelles figurent les alcanes, composés saturés de formule générale C_nH_{2n+2}. Les alcanes comprennent i) les alcanes linéaires

ou *n*-alcanes, ii) les iso-alcanes, dont les isoprénoïdes, comportant un ou plusieurs groupements alkyles et iii) les cyclo-alcanes contenant 1 à 6 cycles saturés avec différents degrés de substitutions alkyles.

Les hydrocarbures aliphatiques comptent également des triterpanes pentacycliques dont les hopanes. La somme des **alcanes** dosés (*n*-alcanes de *n*-C_{11} à *n*-C40, pristane et phytane) varie entre 8 et 396 $\mu g.g^{-1}$ de sol lyophilisé selon les couches, ce qui représente 1 à 7 % de la MOE et 0,03 à 1 % du C organique total des échantillons (Tableau 12). Le détail des quantifications figure en annexe 1-9.

Alcanes linéaires (n-alcanes)

La distribution montre principalement **la présence de *n*-alcanes ayant 16 à 32 atomes de C** (Figure 36.b). **L'horizon de surface** se distingue par la **prédominance des *n*-alcanes avec un nombre impair de C** (entre *n*-C_{25} et *n*-C_{33}) tandis que les distributions dans les **couches sous-jacentes** ne montrent **pas de prédominance** particulière. Certaines distributions sont dominées par des *n*-alcanes légers et montrent une proportion élevée en *n*-C_{18} (couches 9, 12 et 14) ou en *n*-C_{20} (couche 11) alors que d'autres sont décalées vers les *n*-alcanes plus lourds (couches 16, 22 et 24) (Tableau 12).

Le *Carbon Preference Index* (CPI), qui montre la prédominance des molécules à nombre impair de C par rapport aux molécules ayant un nombre pair de C atteint une valeur de 8 dans l'horizon de surface alors qu'il est seulement de 0,7 à 2 dans les autres couches (Tableau 12).

Tableau 12 : Teneurs en *n*-alcanes dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant la distribution des *n*-alcanes dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur	somme des *n*-alcanes dosés			HM	BPM/HPM	CPI
	cm	$\mu g.g^{-1}$ de terre lyophilisée	% de la MOE	% du COT	-	-	-
1	0 - 18	36,5	2,4	0,03	n-C_{27}	0,1	7,8
2	18 - 26	35,8	1,7	0,10	n-C_{21}	0,4	1,4
9	42 - 55	10,2	2,9	0,07	n-C_{18}	0,8	2,1
11	65 - 68	396,5	0,9	0,74	n-C_{20}	1,0	0,7
12	68 - 82	7,8	1,7	0,18	n-C_{18}	0,6	0,9
14	82 - 91	8,6	5,1	0,18	n-C_{22}	0,3	1,0
16	93 - 112	31,3	6,2	0,67	n-C_{25}	0,05	1,0
18	112 - 134	8,9	2,2	0,18	n-C_{22}	0,1	1,0
19	135 - 150	57,3	3,8	0,42	n-C_{22}	0,2	0,9
22	150 - 165	32,4	6,9	0,19	n-C_{29}	0,1	1,0
23	165 - 180	153,7	1,4	0,26	n-C_{22}	0,3	0,9
24	> 180	309,2	3,5	0,96	n-C_{23}	0,1	1,0

La somme des n-alcanes dosés comprend les n-alcanes de n-C_{11} à n-C_{40} et le pristane et le phytane et est exprimée en $\mu g.g^{-1}$ de terre lyophilisée, en % de la matière organique extractible (MOE) et en % du C organique total (COT) dans le sol. L'hydrocarbure majeur (HM) est le n-alcane présentant la teneur la plus élevée. Le rapport des n-alcanes de bas poids moléculaire (BPM) sur ceux de haut poids moléculaire (HPM) est calculé comme Σ n-alcanes$\leq$n-C_{20}/Σ n-alcanes$\geq$n-C_{21} (Colombo et *al.*, 1989).

Iso et cyclo-alcanes et isoprénoïdes (alcanes ramifiés et cycliques)

Les chromatogrammes des extraits des couches 2, 11, 19, 23 et 24 montrent une déformation de l'UCM, indiquant la présence d'iso- et cycloalcanes (Gough et Rowland, 1990) (Figure 36). L'UCM du chromatogramme de l'extrait de la couche 11 est particulièrement important et compris entre *n*-C23 et *n*-C30. Les autres sont plus restreints et décalés vers des temps de rétention plus élevés.

Hopanes

La distribution des triterpanes tri-, tétra-, et pentacycliques (hopanes) est similaire dans les couches où tous ces composés ont été détectés, à savoir les couches 2, 9, 11, 12, 19, 23 et 24. Les terpanes tri- et tétracycliques et certains hopanes n'apparaissent pas sur les chromatogrammes des extraits des couches 1, 14, 16, 18 et 22 (Figure 37.a.).

La distribution des hopanes est caractérisée par la prédominance des composés 17α(H),21β(H)-30-norhopane et 17α(H),21β(H)-hopane, associée à la décroissance des homohopanes de C_{31} à C_{35} avec une contribution plus forte des diastéréoisomères S par rapport aux R.

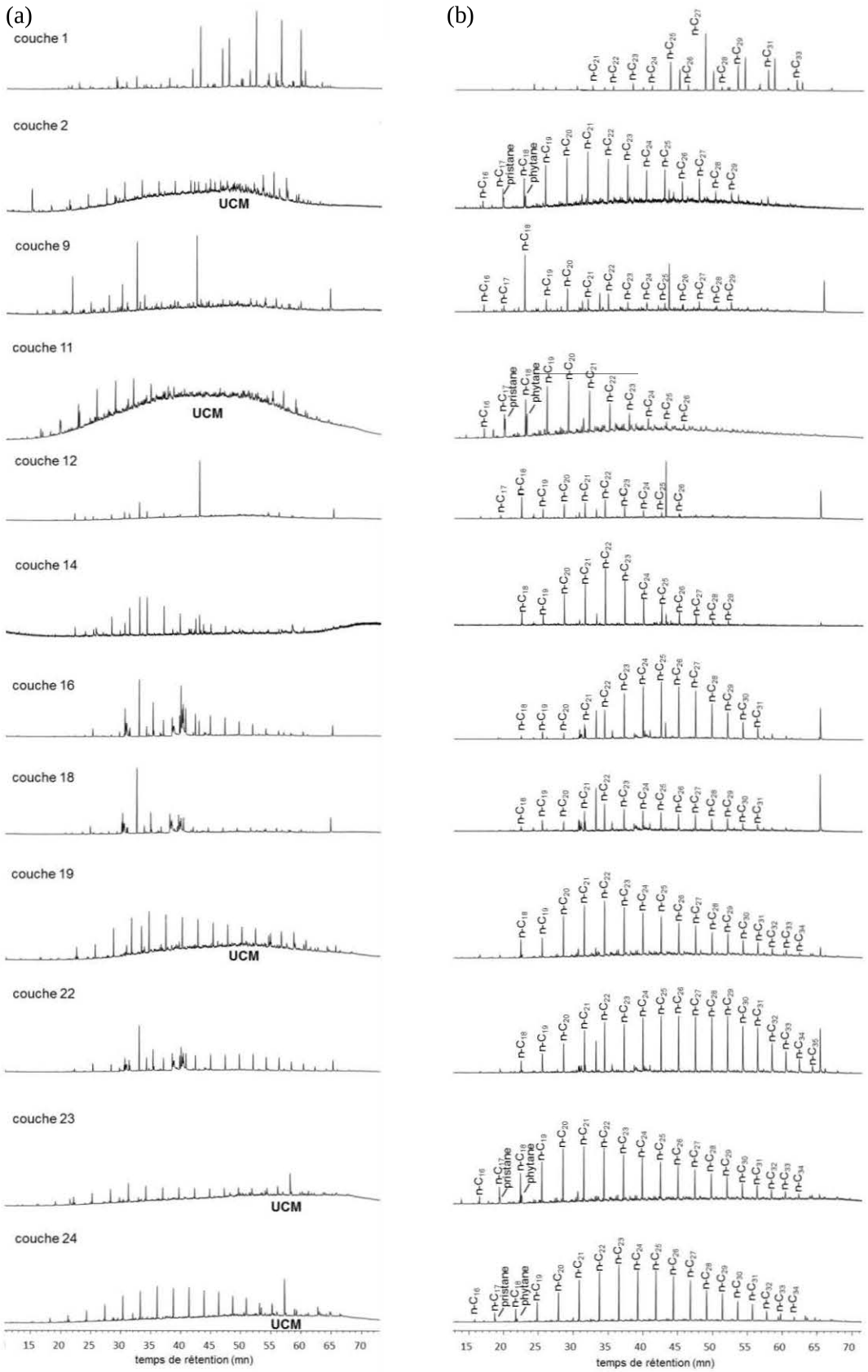
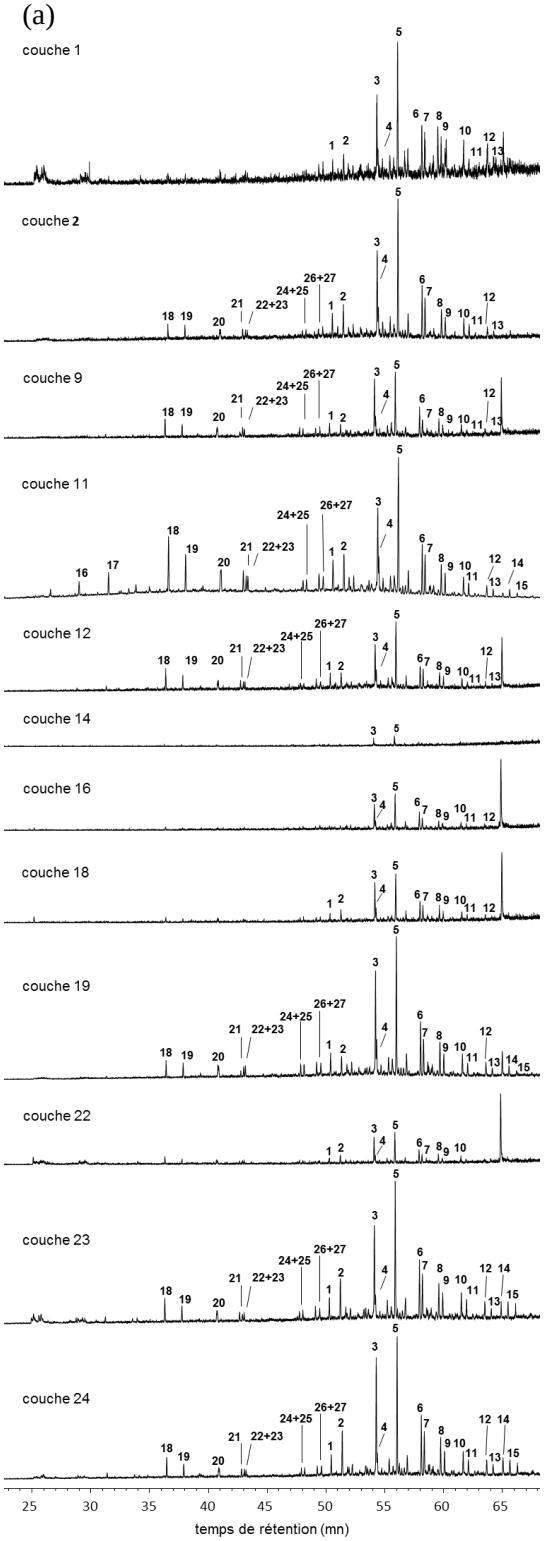


Figure 36 : Chromatogrammes (TIC) obtenus par CPG-SM sur les extraits organiques après silylation pour les 12 couches du Technosol (a) et distribution des *n*-alcanes (m/z 57 - SIM) (b)

La déformation de la ligne de base est appelée unresolved complex mixture (UCM) et les n-alcanes sont indiqués par leur nombre de d'atomes de C. Le pristane et le phytane sont deux isoprénoïdes.

(a)



(b)	***Hopanes***	
1	17 α(H)-22,29,30-trisnorhopane	C27
2	17 β(H)-22,29,30-trisnorhopane	C27
3	17α(H),21β(H)-30-norhopane	C29
4	18α(H)-30-norneohopane	C29
5	17α(H),21β(H)-hopane	C30
6	22S-17α(H),21β(H)-30-homohopane	C31
7	22R-17α(H),21β(H)-30-homohopane	C31
8	22S-17α(H),21β(H)-30-bishomohopane	C32
9	22R-17α(H),21β(H)-30-bishomohopane	C32
10	22S-17α(H),21β(H)-30-trishomohopane	C33
11	22R-17α(H),21β(H)-30-trishomohopane	C33
12	22S-17α(H),21β(H)-30-tetrakishomohopane	C34
13	22R-17α(H),21β(H)-30-tetrakishomohopane	C34
14	22S-17α(H),21β(H)-30-pentakishomohopane	C35
15	22R-17α(H),21β(H)-30-pentakishomohopane	C35
	Terpanes tri- et tétracyclique	
16	C20 tricyclique	C20
17	C21 tricyclique	C21
18	C23 tricyclique	C23
19	C24 tricyclique	C24
20	C25 tricyclique (R et S)	C25
21	C24 tétracyclique	C24
22	C26 tricyclique (R)	C26
23	C26 tricyclique (S)	C26
24	C28 tricyclique (R)	C28
25	C28 tricyclique i (S)	C28
26	C29 tricyclique (R)	C29
27	C29 tricyclique (S)	C29

(c) **Huile de vidange**

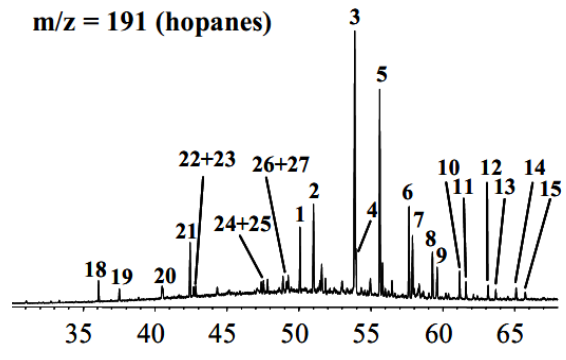


Figure 37 : Distribution des terpanes tri-, tétra- et pentacycliques (hopanes) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol (m/z 191 - SIM) en comparaison avec celle d'une huile de vidange (Jeanneau, 2007). *Les noms et le nombre de d'atomes de C des différents composés étudiés sont détaillés dans le tableau (b).*

- *Composés aromatiques*

Parmi les composés aromatiques ont été étudiés les HAP et les CAP. Les HAP formés d'au moins deux cycles benzéniques fusionnés sont composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Les 16 HAP réglementaires de la liste de l'US-EPA ont été dosés. Les composés aromatiques polycycliques (CAP)

polaires portent un ou plusieurs hétéroatomes (O, N, S). Sept composés ont été dosés : i) le carbazole, qui appartient aux azaarènes, analogues azotés des HAP, ii) la fluorènone, la périnaphtènone, l'anthraquinone, la benzoanthracènedione et la benzoanthrone qui appartiennent aux cétones aromatiques (CAP comportant un ou deux groupes cétones) et iii) - le dibenzofurane, qui appartient aux oxaarènes, analogues oxygénés des HAP.

La somme des **16 HAP varie entre 1 et 65 µg.g^{-1}** de sol lyophilisé selon les couches, ce qui représente 0,1 à 9 % de la matière organique extractible (MOE) et 0,01 à 0,7 % du C organique total des échantillons (Tableau 13et annexe 1-9)

Tableau 13 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant leur distribution dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur	somme des 16 HAP dosés			BPM/HPM
	cm	µg.g^{-1} de terre lyophilisée	% de la MOE	% du COT	-
1	0 - 18	16	1,0	0,01	0,1
2	18 - 26	26	1,2	0,08	0,2
9	42 - 55	2,4	0,7	0,02	0,2
11	65 - 68	38	0,1	0,07	0,2
12	68 - 82	1,5	0,3	0,03	0,4
14	82 - 91	5,6	3,3	0,12	0,1
16	93 - 112	2,6	0,5	0,06	0,2
18	112 - 134	36	9,0	0,73	0,2
19	135 - 150	7,7	0,5	0,06	0,2
22	150 - 165	4,8	1,0	0,03	0,4
23	165 - 180	65	0,6	0,11	0,3
24	> 180	54	0,6	0,17	0,1

La somme des 16 HAP de la liste de l'US-EPA et est exprimée en µg.g^{-1} de terre lyophilisée, en % de la matière organique extractible (MOE) et en % du C organique total (COT) dans le sol. Les HAP de bas poids moléculaire (BPM) considérés sont ceux comportant 2 à 3 cycles et de masse moléculaire ≤ 178 g.mol^{-1} (naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène et anthracène) et ceux de haut poids moléculaire (HPM) ceux comportant 4 à 6 cycles et de masse moléculaire ≥ 202 g.mol^{-1} (fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène et benzo(ghi)pérylène).

La distribution des HAP est dominée par les composés de 4 à 6 cycles et de masse moléculaire élevée (supérieure à 228 g.mol^{-1}), qui représente 40 à 80 % des 16 HAP dosés (Figure 38).

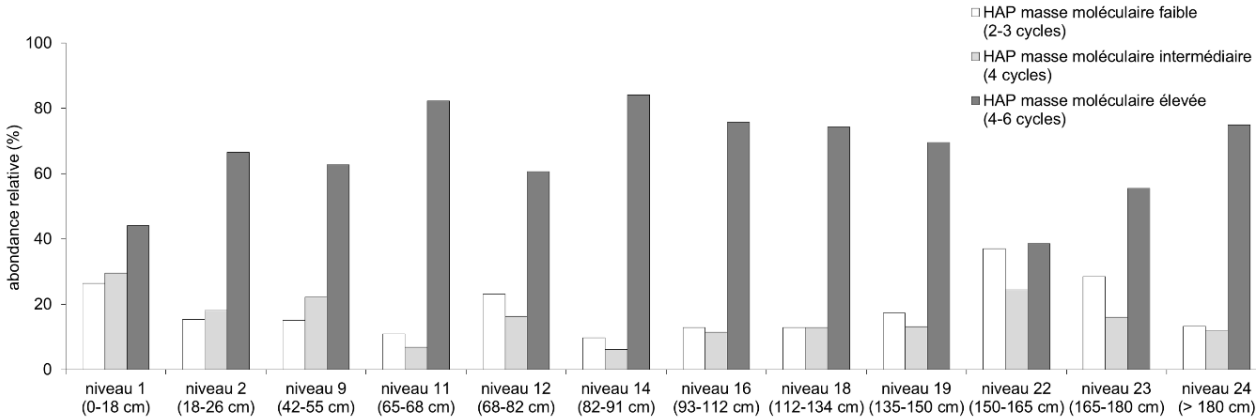


Figure 38 : Distribution des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans 12 couches du Technosol selon leur masse moléculaire et leur nombre de cycles en 3 catégories :

i) HAP de faible masse moléculaire (128-178 g.mol^{-1}) avec 2-3 cycles : naphtalène, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène ; ii) HAP de masse moléculaire intermédiaire (202 g.mol^{-1}) avec 4 cycles : fluoranthène, pyrène, iii) HAP de masse moléculaire élevée (228-278 g.mol^{-1}) avec 4-6 cycles : benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, indeno(cd-1,2,3)pyrène, benzo(ghi)pérylène. L'abondance relative est considérée comme l'aire du composé sur le chromatogramme obtenu par CPG-SM normalisée par rapport à l'aire des 16 HAP de la liste de l'US-EPA et est exprimée en %.

Les composés de faible masse moléculaire, principalement le naphtalène et le phénanthrène, sont présents en plus forte proportion dans les couches 1, 12, 22 et 23. Le fluoranthène a également une contribution non négligeable dans la distribution des couches 1, 2, 9, 12, 18, 19, 22, 23 et 24 (annexe 1-9). Les HAP quantifiés sont des HAP sans ramification, dits « parents » ; leurs dérivés alkylés n'ont pas été quantifiés mais ils semblent peu présents voire absents dans tous les couches.

La somme des 7 **CAP** dosés varie entre 0,3 et 9 $\mu g.g^{-1}$ de sol lyophilisé selon les couches, ce qui représente 0,003 à 2 % de la matière organique extractible (MOE) et 0,002 à 0,2 % du C organique total des échantillons (Tableau 14). Le détail des quantifications figure en annexe 1-9.

Tableau 14 : Teneurs en composés aromatiques polycycliques (CAP) dosés par CPG-SM et valeurs caractérisant leur distribution dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur	somme des CAP dosés		
	cm	$\mu g.g^{-1}$ de terre lyophilisée	% de la MOE	% du COT
1	0 - 18	2,2	0,1	0,002
2	18 - 26	1,5	0,1	0,004
9	42 - 55	1,2	0,3	0,009
11	65 - 68	1,4	0,003	0,003
12	68 - 82	0,4	0,09	0,009
14	82 - 91	1,2	0,7	0,025
16	93 - 112	0,3	0,06	0,006
18	112 - 134	8,0	2,0	0,164
19	135 - 150	0,6	0,04	0,005
22	150 - 165	0,8	0,2	0,005
23	165 - 180	5,7	0,05	0,010
24	> 180	8,6	0,1	0,027

La somme des CAP dosés comprend sept composés aromatiques polycyliques (dibenzofurane, fluorènone, carbazole, périnaphtènone, anthraquinone, benzoanthracènedione, benzoanthrone) et est exprimée en $\mu g.g^{-1}$ de terre lyophilisée, en % de la matière organique extractible (MOE) et en % du C organique total (COT) dans le sol.

- *Composés polaires*

Les acides *n*-alcanoïques sont des acides gras (RCOOH), composés de longues chaînes aliphatiques saturés de 12 à 36 atomes de C. Les *n*-alcanols sont des alcools à structure linéaire qui dérivent par biosynthèse des acides *n*-alcanoïques de même que les *n*-alcanes. Les stérols comprennent les alcools stéroïdaux, insaturés ou non. Les phytostérols, stérols produits par les organismes phytosynthétiques, comprennent les stérols des plantes supérieures (stigmastérol et β-sitostérol) et ceux du phytoplancton (épibrassicastérol) (Killops et Killops, 2005). Des octadécanamides (ou stéréamides) et octadécénamides (ou oléamides) ont également été détectés dans certains échantillons. Ces amides, composés de formule générale $RCO\text{-}NH_2$, sont constitués respectivement d'une longue chaîne saturée et insaturée (portant une double liaison) à 18 atomes de C.

La distribution des *n*-alcan-1-ols des extraits des **couches 1 et 2 montre une prépondérance paire de *n*-alcanols avec 18 à 30 atomes de C** (Figure 39.a). Dans les autres couches on observe une forte proportion du *n*-alcanol avec 18 atomes de C ($C_{18:0}$). Par rapport à l'ensemble des composés détectés par CPG-SM, les *n*-alcanols représente **40 %** dans l'horizon de surface. Les proportions sont plus faibles dans les couches sous-jacentes (0 à 20 %). La présence d'alcan-2-ols est probable dans les extraits des couches 16, 18 et 22.

La distribution des **acides *n*-alcanoïques** est marquée par la **prédominance des acides avec 16 et 18 atomes de C ($C_{16:0}$ et $C_{18:0}$)** (Figure 39.b). L'extrait de l'horizon de surface montre également des acides avec un nombre pair d'atomes de C compris entre 20 et 28. Par rapport à l'ensemble des composés détectés par CPG-SM, les acides *n*-alcanoïques représente **8 %** dans l'horizon de surface et des proportions inférieures dans les couches sous-jacentes (0 à 3 %).

La distribution des **stérols** montre principalement la présence du **sitostérol**. Des traces de sigmastanol sont également présentes dans l'extrait de l'horizon de surface (Figure 39.c). Le sitostérol représente 9 % dans l'horizon de surface et des proportions inférieures dans les couches sous-jacentes (0 à 2 %).

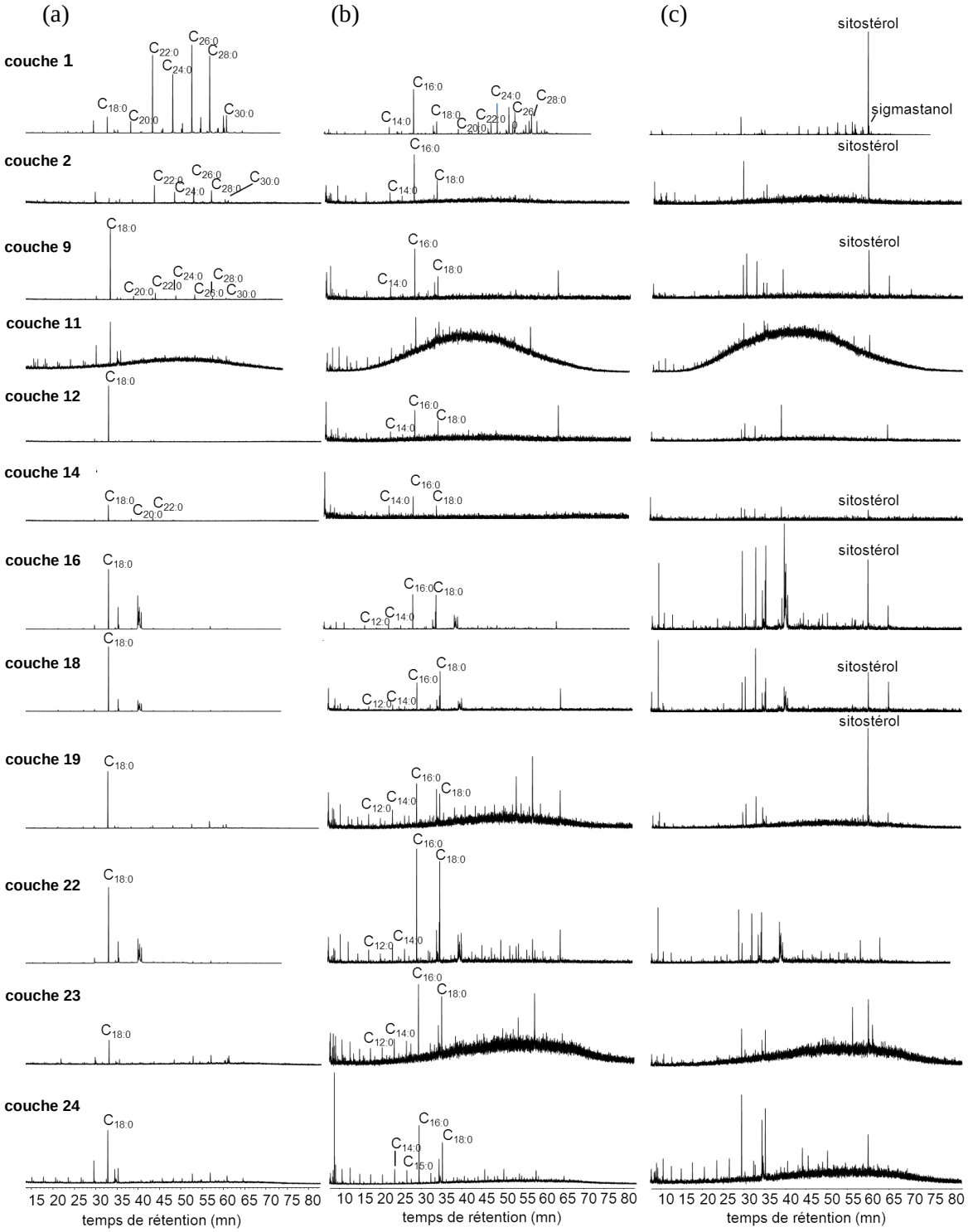


Figure 39 : Distribution des n-alcanols (m/z 75 - SIM) (a), des acides n-alcanoïques (m/z 117 - SIM) (b) et stérols (m/z 129 - SIM) (c) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol

Les chromatogrammes montrent la présence d'**octadécénamides** dans les couches les plus profondes (16 à 24) (Figure 40.a et b). Les octadécénamides représentent **3 à 4 %** dans les couches 16, 18 et 22 et 0,3 à 0,4 % dans les couches 19, 23 et 24. La présence de ces composés semble confirmée par la spectroscopie IR. Les spectres des couches 16, 18 et 22 montrent des bandes d'absorption supplémentaires par rapport aux autres couches (deux entre 3400 et 3200 cm^{-1} et une entre 1600 et 1700 cm^{-1}). Elles pourraient être expliquées par la présence d'octadécanamides, dont le spectre comporte deux bandes entre 3250 et 3450 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison N-H (Figure 40.c).

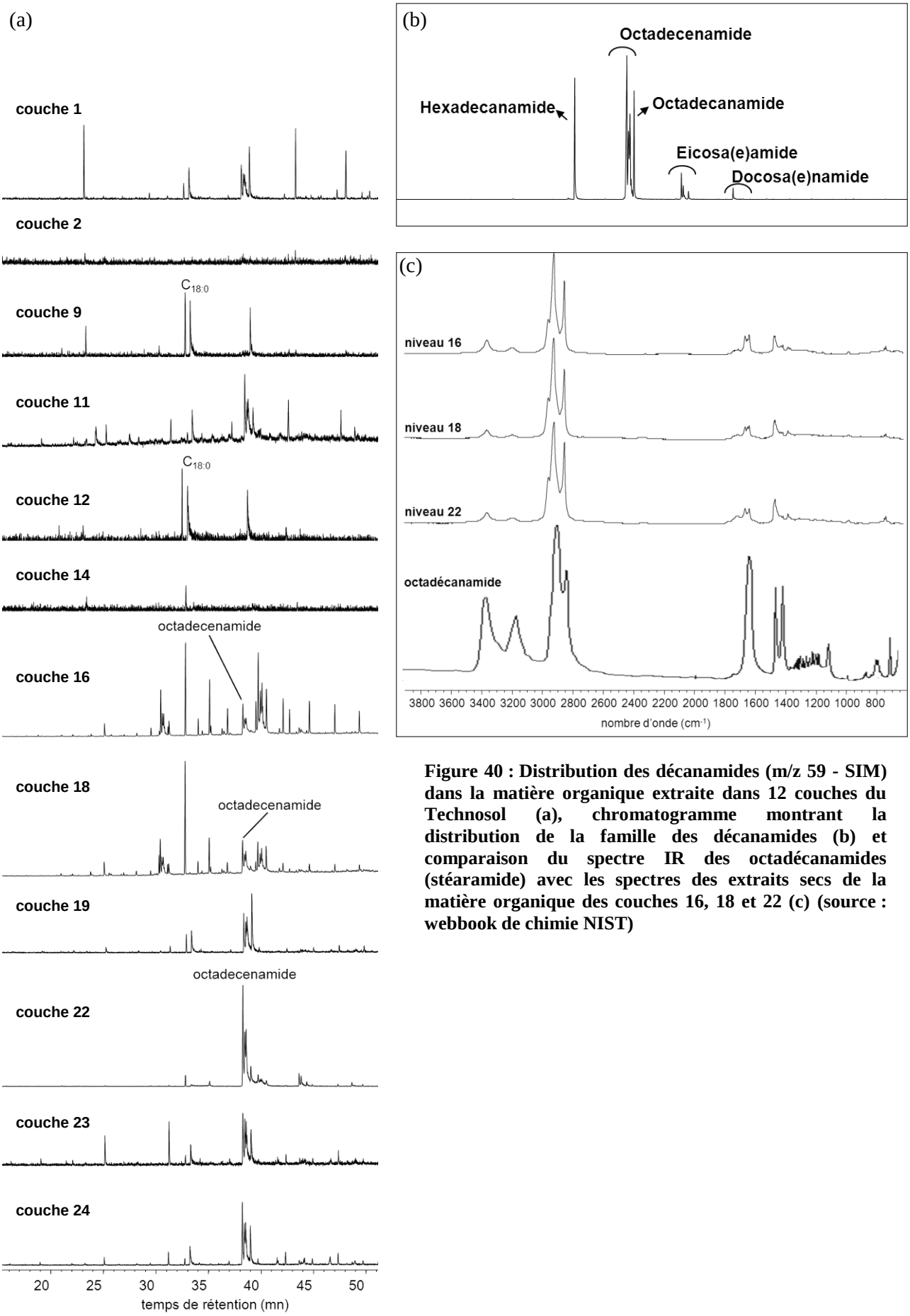


Figure 40 : Distribution des décanamides (m/z 59 - SIM) dans la matière organique extraite dans 12 couches du Technosol (a), chromatogramme montrant la distribution de la famille des décanamides (b) et comparaison du spectre IR des octadécanamides (stéaramide) avec les spectres des extraits secs de la matière organique des couches 16, 18 et 22 (c) (source : webbook de chimie NIST)

Tableau 15 : Caractéristiques de la matière organique analysée par la combinaison de différentes techniques de manière qualitative et quantitative (C organique, extractibilité au dichlorométhane, chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) sur matière organique extractible (MOE))

		Analyses globales			Analyses sur la MOE (molécules détectées en CPG-SM)										
couche	**profondeur (cm)**	**C_{org}**	**extractibilité**	**C/N**	**Σ *n*-alcanes**	**Σ 16 HAP**	**Σ 7 CAP**	**pristane-phytane**	***n*-alcanols**	**acides *n*-alcanoïques**	**stérols**	**UCM**	**hopanes**	**triterpanes tri- et tétra-cycliques**	**décanamides**
1	0 - 18	+++	+	+	++	++	++	+	X	X	X		X		
2	18 - 26	++	+	++	++	++	++	++	x	x	x	x	X	x	
9	42 - 55	+	+	+++	+	+	+	+	x	x	x		X	x	
11	65 - 68	++	+++	++	+++	++	++	+++	?	?	?	X	X	x	
12	68 - 82	+	+	+	+	+	+	+	x	x			X	x	
14	82 - 91	+	+	+	+	+	+	+	x	x			x		
16	93 - 112	+	+	+	++	+	+	+	x	x	x		x		X
18	112 - 134	+	+	+	+	++	+++	+	x	x	x		x		X
19	135 - 150	+	+	+	++	+	+	+	x	x	x	x	X	x	x
22	150 - 165	+	+	++	++	+	+	+	x	x	x		x		X
23	165 - 180	++	++	++	+++	+++	+++	++	x	x	x	x	X	x	x
24	> 180	++	++	+	+++	+++	+++	++	x	x	x	x	X	x	x

classes	C_{org} $g.kg^{-1}$	extractibilité % du C_{org}	C/N -	Σ *n*-alcanes $\mu g.g^{-1}$	Σ 16 HAP $\mu g.g^{-1}$	Σ 7 CAP $\mu g.g^{-1}$	pristane-phytane $\mu g.g^{-1}$
+ (faible)	< 20	< 15	< 25	≤ 10	< 10	< 1	< 1 (<0,1)
++ (moyen)	20-100	15-50	25-50	10-100	10-50	1-5	1-5
+++ (fort)	>100	>50	>50	>100	>50	>5	>5 (>20)

Pour les analyses quantitatives, trois classes ont été établies par rapport à l'étendue des valeurs mesurées sur les 12 couches. Elles sont définies dans le tableau ci-dessous.

Pour les analyses qualitatives, la présence des composés est notée par x, dont la grandeur dépend de leur importance relative sur les 12 couches sur les chromatogrammes.

Σ n-alcanes : somme des teneurs en n-alcanes (C_{11} à C_{40} sans pristane et phytane) ; Σ 16 HAP : somme des 16 hydrocarbures aromatiques polycyliques de la liste de l'US-EPA ; Σ 7 CAP : somme de 7 composés aromatiques polycyliques ; UCM : Unresolved Complex Mixture

III. Discussion : traçage des sources de matière organique (industrielles et pédogénétiques)

Les **analyses moléculaires ont permis de différencier les matières organiques d'origine naturelle et anthropiques** dans les matériaux ainsi que de tracer leurs origines (pétrogénétique ou pyrogénétique), qui peuvent être expliquées par les procédés sidérurgiques.

III.1. Traçage des matières organiques d'origine naturelle

Les analyses moléculaires suggèrent un **apport de matière organique végétale dans l'horizon de surface**. En effet, la distribution des *n*-alcanes montre une prédominance des *n*-alcanes impairs sur les *n*-alcanes pairs, mise en évidence par un CPI de 8. De plus, elle est centrée sur les composés entre *n*-C_{25} et *n*-C_{33}. Cette hypothèse est confortée par les distributions des *n*-alcanols et des acides *n*-alcanoïques, qui présentent une prépondérance paire des composés de haut poids moléculaire (entre 18 et 30 atomes de C) et par la présence de sitostérol et de traces de sigmastanol. Ceci est également en accord avec la très faible extractibilité de la matière organique de l'horizon de surface, la matière organique fraîche étant très peu extractible.

La matière organique extractible des couches inférieures ne montrent pas ces caractéristiques ou de manière atténuée par rapport à l'horizon de surface, laissant supposer un **apport de matière organique naturelle très faible voire inexistant en profondeur**. Seule la distribution des *n*-alcanols dans la couche 2 (18-26 cm) est similaire à celle observée dans l'horizon de surface mais en proportion plus faible. Ceci pourrait indiquer une incorporation de matières organiques d'origine végétale dans cette couche de sub-surface.

III.2. Traçage des matières organiques d'origine anthropique

III.2.1. Origines et distribution des matières organiques anthropique dans le Technosol

Si les caractéristiques de la matière organique de l'horizon de surface indiquent une forte contribution des végétaux supérieurs, celles des **couches sous-jacentes semblent plutôt signer une origine anthropique**.

La composition de la **fraction aliphatique** des extraits des couches inférieures est caractéristique de **matières organiques fossiles**. En effet, la distribution des *n*-alcanes ne montrent pas de prédominance paire-impaire, ce qui se traduit par un CPI entre 0,7 et 2,1. Ceci est appuyé par la présence d'iso- et de cycloalcanes (UCM), qui sont des biomarqueurs pétroliers, dans les couches du groupe 1. La distribution des hopanes des couches du groupe 1 et des couches 9 et 12, avec la présence de composés en configuration 17α,21β plus stable, est typique de matière organique fossile mature thermiquement (Peters *et al.*, 2005). Elle signe notamment des produits dérivés du pétrole tels que les huiles de vidange (Figure 37.c.), les bitumes routiers ou les graisses lubrifiantes (Jeanneau, 2007).

Dans la **fraction aromatique**, la présence de **dibenzofurane** (oxaarène) dans la plupart des couches confirme cette hypothèse. En revanche, la distribution des HAP, dominée par les composés de haut poids moléculaires et les HAP parents, indique plutôt une origine pyrogénétique. Ceci est confirmé par le calcul de différents rapports caractéristiques, qui montrent tous que les HAP présents sont issus de procédés de combustion et en particulier de combustion de charbon (Tableau 16).

La matière organique extractible a une signature aliphatique, qui montre la présence de **produits pétroliers** (*e.g.* huile de vidange, produits lubrifiants, fioul). La fraction aromatique indique une **contribution des procédés de combustion** mais qui reste limitée.

Cependant, le taux d'extractibilité de la matière organique aux solvants organiques est faible pour la plupart des couches (excepté la couche 11), la matière organique étant **majoritairement insoluble**. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de matières organiques telles que le **charbon ou le coke**, qui sont très voire totalement insoluble (Biache, 2010). Le fort taux d'extraction de la matière organique dans la **couche 11** ressemble davantage au comportement des **huiles de vidange** ou de **goudron de houille**, qui sont complètement extractibles (Jeanneau, 2007 ; Biache, 2010).

Tableau 16 : Valeurs des rapports de teneurs en hydrocarbures aromatiques polycyliques (HAP) utilisés pour différencier les origines pétrogénétique et pyrogénétique des HAP pour les 12 couches étudiés le long du profil du Technosol

couche	profondeur (cm)	An/ An+Ph	Fl/ Fl+Py	IP/ IP+Bghi	BaA/ BaA+Ch	Ph/An	Fl/Py
1	0 -18	-	0,7	0,5	0,23	-	2,4
2	18 - 26	0,2	0,7	0,4	0,30	3,5	2,0
9	42 - 55	0,1	0,7	0,6	0,36	6,9	2,4
11	65 - 68	0,5	0,6	0,4	0,38	0,8	1,4
12	68 - 82	0,5	-	0,7	0,42	1,0	-
14	82 - 91	0,5	-	0,5	0,31	1,0	-
16	93 - 112	0,5	-	0,5	0,48	1,1	-
18	112 - 134	0,5	-	0,5	0,37	0,9	-
19	135 - 150	0,2	0,6	0,3	0,47	3,2	1,7
22	150 - 165	0,2	0,6	0,5	0,37	3,8	1,5
23	165 - 180	0,3	0,6	0,3	0,50	2,8	1,7
24	> 180	0,4	0,6	0,2	0,44	1,6	1,7

An : anthracène ; Ph : phénanthrène ; Fl : fluorène ; Py : pyrène ; IP : indéno(1,2,3-cd)pyrène ; Bghi : benzo(ghi)pérylène ; BaA : benzo(a)anthracène ; Ch : chrysène

III.2.2. Sources potentielles des matières organiques anthropiques dans le Technosol

Les matières organiques anthropiques détectées dans le Technosol sont liées aux activités sidérurgiques.

Apports des matières premières : le **coke** est le principal combustible utilisé au haut-fourneau et une des principales sources de matière organique introduite dans le haut-fourneau. Au cours du procédé sidérurgique, des fines de coke sont produites sous l'action de différentes réactions, dont une partie part avec le gaz (Gupta *et al.*, 2005). Elle est susceptible de se retrouver dans les boues. Le coke peut représenter 90 % du C total des boues (Mansfeldt et Dohrmann, 2004). Le coke n'a pas été étudié dans le Technosol mais il pourrait constituer une part importante de la matière organique insoluble.

Production de HAP : la distribution des **HAP** présents dans le Technosol indique qu'ils résulteraient de procédés de combustion et plutôt de combustion de charbon. Différentes installations de l'industrie sidérurgique dont le haut-fourneau émettent des HAP (Yang *et al.*, 1998). A la sortie, les HAP sont principalement dans la phase gazeuse (92 % en moyenne) et peu sous forme de particules en raison des températures élevées des gaz émis par ces installations. Leur distribution est dominée par les HAP de faible poids moléculaire et notamment ceux à 2 cycles (naphtalène), qui constituent 89 % en masse des HAP totaux (sur 21 HAP). Les HAP de plus haut poids moléculaires sont en proportion non négligeable sur les particules reflétant ainsi la plus grande volatilité des HAP de faible poids moléculaire et la plus grande capacité de sorption sur les particules des HAP de haut poids moléculaire (Yang *et al.*, 2002). Ceci pourrait contribuer à expliquer la forte proportion de HAP de haut poids moléculaire dans le Technosol, outre le fait que les HAP de bas poids moléculaire sont plus facilement dégradés.

Déversement de produits dans le bassin : la présence de matières organiques extractibles, en plus ou moins forte proportion, avec une **signature de produits pétroliers** suggère qu'il y ait pu avoir des **déversements** d'huiles de vidange, de graisse ou de lubrifiants, qui sont notamment utilisés au cours du procédé sidérurgique (laminage, traitement de l'acier). La présence d'octadécénamides, notamment utilisés comme lubrifiant, dans les couches les plus profondes, pourrait également être expliquée par de tels déversements. Cependant, ces composés sont également utilisés comme agents de flottation des minerais (http://www.chemicalland21.com) et leur présence pourrait être liée au type de minerai utilisé.

III.2.3. Matières organiques anthropiques et problématiques environnementales

Les HAP sont connus pour leur toxicité. Leurs teneurs moyennes et maximales retrouvées dans le Technosol sont supérieures à celles du référentiel géochimique réalisé autour de friches industrielles le long de la plaine alluviale de la Moselle (Darmendrail *et al.*, 2000), notamment pour le benzo(a)pyrène et

l'indéno(1,2,3-cd)pyrène qui sont en moyenne 20 à 30 fois plus concentrés dans le Technosol (Tableau 17). Cependant elles sont très inférieures à celles rencontrées dans des sols de cokerie ou d'anciennes usines à gaz, qui atteignent 800 à 2000 $mg.kg^{-1}$ de sol pour les 16 HAP réglementaires (Barnier, 2009; Biache, 2010). De plus, elles restent acceptables par rapport aux critères définis dans certaines réglementations même si les valeurs maximales en indéno(cd-123)pyrène sont un peu élevées par rapport aux valeurs de constat d'impact (VCI) pour les HAP dans les sols (Bocard, 2006), qui sont les valeurs guides françaises anciennement utilisées dans le cadre de la méthode d'évaluation simplifiées des risques.

Tableau 17 : Comparaison des teneurs en six hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) mesurées dans le bassin de décantation du Ban-la-Dame sur les 12 couches étudiées avec les teneurs moyennes et maximales déterminées dans des sols prélevés autour de sites sidérurgiques dans le cadre de l'établissement d'un référentiel géochimique autour de friches industrielles pour la plaine alluviale de la Moselle (Darmendrail *et al.*, 2000).

	bassin de décantation (ancien site de Pompey-Frouard-Custines)			plaine alluviale de la Moselle (autour sites de Custines et Thionville)	
	moyenne	**minimum**	**maximum**	**moyenne**	**maximum**
	$mg.kg^{-1}$ de sol sec				
Fluoranthène	1,3	0,0	6,3	0,33	3
Benzo(b)fluoranthène	2,0	0,1	6,7	0,17	1
Benzo(k)fluoranthène	0,6	0,1	2,4	0,1	0,6
Benzo(a)pyrène	2,4	0,0	6,8	0,09	0,15
Benzo(ghi)pérylène	2,3	0,2	7,1	0,18	0,6
Indéno(1,2,3,c,d)pyrène	3,6	0,1	20,3	0,17	0,8
HAP totaux (6 HAP)	12,1	0,8	40,3	1,2	6,2

Les matières organiques peuvent également se révéler être des phases porteuses des métaux et donc jouer sur leur biodisponibilité. Certains métaux, tels que Fe, Ti, F, Co, Ni, V et Zr sont corrélés aux teneurs en C organique (annexe 1-10). Cependant, l'association entre ces métaux et la matière organique n'a pas été étudiée. En revanche, la présence simultanée de teneurs importantes en V et en Ni dans des couches ayant une signature de produits pétroliers (couches 11 et 23) pourrait s'expliquer par le fait que ces éléments sont contenus dans les produits pétroliers comme métalloporphyrines (Filby et Van Berkel, 1987).

IV. Conclusion

La nature et la quantité de matière organique sont variables tout au long du profil du Technosol. L'approche de traçage par marqueurs moléculaires renseigne sur les origines des composés organiques. Ainsi, l'horizon organo-minéral de surface est constitué de matières organiques apportées en surface par la végétation. Les couches inférieures contiennent des composés organiques d'origine anthropique, dont la majorité est insoluble aux solvants organiques et pourrait être du coke. La matière organique extractible montre une signature de produits pétroliers, qui pourraient être liés au déversement d'huiles ou de lubrifiants utilisés dans le procédé sidérurgique. Elle indique également une contribution limitée de procédés de combustion, probablement liée aux émissions du haut-fourneau.

Conclusion de la partie 1

Le profil du Technosol est composé d'une alternance de couches de couleurs claires et de structure laminaire compacte riches en produits allophaniques et en carbonates, en (hydr)oxydes de Fe et de couches de couleurs foncées et de structure friable riches en (hydr)oxydes de Mn. Un horizon organo-minéral s'est développé en surface par accumulation de matière organique naturelle. La composition élémentaire de ces matériaux, dominée par Mn, Fe, Al, Si, Ca, C, Pb et Zn avec de fortes teneurs en métaux et métalloïdes (Cd, Cu, As), reflète l'enrichissement en éléments volatils durant le procédé. Certaines phases minérales sont héritées des matières premières (*e.g.* oxydes de Fe), d'autres résultent du procédé sidérurgique (*e.g.* verre silicaté, Fe métallique) et d'autres se sont formées dans le bassin, sous l'action des facteurs environnementaux (*e.g.* produits allophaniques, carbonates, (hydr)oxydes de Fe). Les analyses organiques mettent en évidence le déversement de produits pétroliers ainsi que des sous-produits de combustion. L'analyse de la microstructure et de la minéralogie révèlent l'existence de processus passés, physiques (fissuration, mouvements de solutés) et chimiques (dissolution et précipitation de minéraux secondaires), localisés principalement à l'interface des couches. Le Pb, qui peut atteindre 10 % dans certaines couches, est principalement porté par les (hydr)oxydes de Mn tandis que le Zn est plutôt associé aux aluminosilicates.

Partie 2

Propriétés chimiques et physiques du Technosol (hypothèses de fonctionnement)

Introduction de la partie 2

La première partie a montré que les matériaux du Technosol contiennent une large gamme de métaux, dont certains à concentration très élevée, comme le Pb et le Zn, qui atteignent dans certaines couches une teneur de 10 et 8 % respectivement. Le développement d'une forêt caducifoliée analogue à une forêt alluviale de cette région climatique et sans signe de toxicité apparent sur ces matériaux laisse supposer que la biodisponibilité des métaux dans le sol est faible. Dans le but de tester cette hypothèse et de comprendre le fonctionnement du Technosol, en relation avec la biosphère et l'hydrosphère, les propriétés chimiques et physiques du sol ont été étudiées, avec une attention particulière pour la fertilité chimique, les propriétés hydriques et la disponibilité des métaux. Le travail a été conduit à partir d'échantillons prélevés dans des couches contrastées du point de vue de la composition en métaux.

Cette deuxième partie est organisée en deux chapitres :

- Chapitre 2-1 : propriétés chimiques et extractilibilité des métaux
- Chapitre 2-2 : propriétés physiques et hydriques

Chapitre 2-1 : Propriétés chimiques et extractibilité des métaux

I. Introduction

Le développement d'une forêt sur un substrat issu des activités sidérurgiques, riche en éléments métalliques et en composés toxiques à forte concentration laisse supposer que 1) la biodisponibilité des éléments potentiellement toxiques est faible et 2) les ressources en nutriments sont suffisantes et sous forme assimilable pour assurer la croissance des plantes. Ces paramètres dépendent notamment de la spéciation des éléments (forme chimique et phases porteuses) ainsi que des conditions chimiques (pH, potentiel d'oxydo-réduction) du milieu.

L'objectif de ce chapitre est d'estimer la fertilité chimique ainsi que la biodisponibilité des métaux dans le sol et de les relier à la nature des constituants et des propriétés chimiques. Ces paramètres renseignent également sur les conditions de pédogenèse qui règnent dans le Technosol.

Démarche : *l*a fertilité chimique a été appréciée par la détermination des paramètres agronomiques classiques des sols, à savoir le pH, le calcaire actif, la capacité d'échange cationique (CEC) et les cations basiques échangeables (Ca, Mg, K et Na) ainsi que le P assimilable. Les teneurs en matière organique et en N ont été présentées dans le chapitre 1-4. Les formes de l'Al, du Si, du Fe et du Mn ont été étudiées à partir des extractions de Tamm (oxalate) et de Mehra-Jackson (citrate-bicarbonate-dithionite (CBD)).

La biodisponibilité et la compartimentation des métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) a été mesurée à partir d'extractions sélectives de force croissante (trichlorure de cobaltihexammine, $CaCl_2$ et DTPA). Le Pb et le Zn ont également été dosés dans les extraits à l'oxalate et au CBD. L'extractibilité de ces éléments a été mise en perspective avec les acquis sur les constituants et les phases porteuses des métaux obtenus par observations et spectroscopies (chapitre 1-3).

II. Paramètres agronomiques

Le Technosol est caractérisé par un **pH légèrement alcalin** (7,8 à 8,4) et relativement constant le long du profil. Les **teneurs en calcaire total sont élevées** (60 à 320 $g.kg^{-1}$). Les fractions fines (calcaire actif) représentent 27 à 89 % du calcaire total, soit des teneurs comprises entre 50 et 135 $g.kg^{-1}$ (Tableau 1). La distribution le long du profil montre un **enrichissement en calcaire actif en profondeur** (couches 18 à 24).

Tableau 1 : Paramètres agronomiques dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur	pH_{eau}	calcaire actif		P_{Olsen}	CEC et cations basiques échangeables				
						CEC	Ca_{ech}	Mg_{ech}	K_{ech}	Na_{ech}
	cm	-	$g.kg^{-1}$	% du total	$g.kg^{-1}$	$cmol^{+}.kg^{-1}$				
1	0 - 18	7,9	47,7	31	0,15	51,4	51,9	3,6	2,0	0,1
2	18 - 26	8,4	81,8	36	0,02	24,2	22,0	2,6	1,8	0,1
9	42 - 55	8,1	86,5	54	0,10	61,8	52,1	9,5	4,2	0,3
11	65 - 68	8,3	85,5	27	0,01	29,7	20,2	8,6	4,2	0,4
12	68 - 82	8,2	79,1	67	0,14	63,3	44,1	15,2	5,9	0,4
14	82 - 91	8,3	88,8	47	0,08	78,4	53,8	21,8	11,7	0,7
16	93 - 112	8,3	51,2	89	0,06	70,4	39,8	20,5	12,3	0,8
18	112 - 134	8,2	114	39	0,09	67,6	50,9	11,5	10,5	1,5
19	135 - 150	8,1	135	63	0,04	69,5	63,1	13,3	9,6	1,3
22	150 - 165	8,0	111	59	0,12	83,0	91,6	8,5	9,1	1,1
23	165 - 180	8,0	109	44	0,06	50,1	68,6	8,4	4,0	0,6
24	> 180	7,8	120	61	0,04	62,3	150	15,0	3,4	0,3

La CEC et les cations basiques échangeables ont été déterminés par extraction au trichlorure de cobaltihexammine. Le P assimilable a été déterminé par la méthode Olsen (P_{Olsen}). Le calcaire actif a été mesuré par la méthode Drouineau-Galet.

Ces matériaux développent une **capacité d'échange cationique (CEC) importante** (24 à 83 $cmol^+.kg^{-1}$). Le **complexe adsorbant est saturé**, principalement par Ca^{2+} ; les cations basiques étant retenus selon l'ordre : $Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+>Na^+$. Par rapport aux teneurs totales, la fraction échangeable représente, en moyenne, 11 à 12 % pour Ca et Mg et 30 à 40 % pour Na et K. Les couches 2, 11 et 23 (groupe 1) et l'horizon de surface ont une CEC inférieure ou égale à 50 $cmol^+.kg^{-1}$. En revanche, elle est supérieure à 60 $cmol^+.kg^{-1}$ dans les couches du groupe 2 (9, 12, 14, 16, 18, 22) et dans les couches 19 et 24 du groupe 1.

L'estimation du P assimilable par les plantes par la méthode Olsen (P_{Olsen}) varie de 0,01 à 0,15 $g.kg^{-1}$ et représente 0,7 à 7 % du P total. L'horizon de surface ainsi que certaines couches du groupe 2 (12 et 22) ont des teneurs les plus élevées en P_{Olsen}.

III. Extractibilité des métaux

L'état chimique des éléments métalliques et du Si a été apprécié par une série d'extractions sélectives de forces distinctes (trichlorure de cobaltihexammine, $CaCl_2$, DTPA, oxalate et CBD). L'extractibilité varie selon trois facteurs : i) la nature de l'extractant, ii) l'élément considéré et iii) la couche du Technosol (nature du matériau).

III.1. Extractibilité des métaux selon la nature de l'extractant

Les **métaux analysés** (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) **sont peu échangeables** au trichlorure de cobaltihexammine. Ils représentent moins de 1 % de la CEC et moins de 0,2 % des teneurs totales en ces éléments dans le sol. Ils sont également **peu extraits au $CaCl_2$ à 0,01 M** ; la fraction extractible représentant moins de 0,1 % de leur teneur totale (annexe 2-2 et Figures 1et 2). L'ordre de rétention des métaux sur le complexe adsorbant, basé sur les teneurs extraites moyennes sur les 12 couches analysées, est : Mn>Al>Fe>Zn>Pb>Cd>Cu-Ni ; les teneurs en Cu et Ni échangeables étant sous la limite de détection. L'ordre d'extractibilité au $CaCl_2$, selon la fraction extractible moyenne, est : Cd=Cu>Zn>Mn>Pb ; Ni et Cr montrant des valeurs sous la limite de détection.

La **fraction extractible au DTPA est plus élevée** et peut atteindre jusqu'à 15-20 % de la teneur totale pour le Pb et le Cd. L'ordre d'extractibilité au DTPA, selon la fraction extractible moyenne, est : Pb > Cd > Zn > Cu > Ni (annexe 2-2 et Figures 1 et 2).

Les métaux analysés (Al, Fe, Mn, Pb et Zn) ainsi que le Si sont **extractibles en des proportions importantes à l'oxalate**, jusqu'à 96 % de la teneur totale pour Zn et **au CBD**, jusqu'à 80 % de la teneur totale pour Mn (annexe 2-2 et Figures 1 et 2). Ils sont extraits préférentiellement à l'oxalate selon l'ordre : Al>Zn>Mn>Fe>Si>Pb et au CBD selon l'ordre : Mn>Fe>Zn>Al>Pb>Si, d'après la fraction extractible moyenne.

III.2. Extractibilité selon les éléments

Les formes d'Al, Si, Fe et Mn ont été appréciées par les extraits à l'oxalate et au CBD (Tableau 2). L'**Al et le Si sont préférentiellement extraits à l'oxalate** avec un rapport molaire Al_o/Si_o variant entre 0,8 et 3. Le **Fe et le Mn sont extraits plus fortement au CBD** par rapport à l'oxalate (Tableau 2 et Figure 1). Le fer libre (Fe_d) représente 40 à 73 % du Fe total et son degré de désorganisation (Fe_o/Fe_d) est majoritairement inférieur ou égale à 0,5. Le compartiment échangeable à la cobaltihexammine de l'Al, du Fe et du Mn représente moins de 0,1 % de la teneur totale en ces éléments. Le Mn est très faiblement extrait au $CaCl_2$ (moins de 0,02 % de la teneur totale en Mn) (annexe 2-2 et Figure 1).

L'extractibilité du Pb en fonction des extractants varie selon les couches (Figure 1). Cependant, le Pb est extrait préférentiellement, en se basant sur les fractions extractibles moyennes calculées sur 12 couches, selon l'ordre : **DTPA > CBD > oxalate >> $CaCl_2$ et cobaltihexammine**. Le DTPA et le CBD permettent d'extraire respectivement 124 à 6850 $mg.kg^{-1}$ et 200 à 2400 $mg.kg^{-1}$ de Pb (2 à 21 % du Pb total). L'oxalate extrait 10 à 800 $mg.kg^{-1}$ de Pb (0,01 à 12 % du Pb total) tandis que le $CaCl_2$ et la cobaltihexammine extraient au maximum 2 $mg.kg^{-1}$ (moins de 0,01 % du Pb total). L'extractibilité du Pb au DTPA est corrélée à celle du Mn à l'oxalate (r_s=0,713, p=0,012) et celles du Pb à l'oxalate et au CBD sont corrélées entre elles (r_s=0,860, p=0,001) (annexe 2-3).

Tableau 2 : Formes de l'Al, du Si, du Fe et du Mn extraits par les méthodes de Tamm (oxalate (o)) et de Mehra-Jackson (CBD (d)) pour 12 couches du Technosol

couche	profondeur	extraction à l'oxalate			extraction au CBD			rapports caractéristiques		
		Si_o	Al_o	Fe_o	Si_d	Al_d	Fe_d	Fe_o/Fe_d	Al_o/Si_o	$Al_o+1/2Fe_o$
	cm	g.kg^{-1}			g.kg^{-1}			-	-	% (m/m)
1	0 - 18	19,9	18,5	63,2	3,7	9,6	123	0,5	1,0	5,0
2	18 - 26	32,1	27,3	32,1	3,2	10,0	82,7	0,4	0,9	4,3
9	42 - 55	7,1	18,9	2,9	3,6	20,8	8,8	0,3	2,8	2,0
11	65 - 68	27,9	28,4	3,7	2,6	6,9	7,4	0,5	1,1	3,0
12	68 - 82	6,1	14,3	3,2	3,5	13,1	7,6	0,4	2,4	1,6
14	82 - 91	4,9	14,3	1,7	3,2	13,3	4,4	0,4	3,0	1,5
16	93 - 112	11,1	21,8	16,9	3,8	17,3	30,9	0,5	2,0	3,0
18	112 - 134	4,4	12,0	1,5	3,2	11,6	4,3	0,4	2,8	1,3
19	135 - 150	18,9	26,0	10,5	3,4	13,6	31,8	0,3	1,4	3,1
22	150 - 165	7,1	17,6	6,6	3,5	15,3	29,6	0,2	2,6	2,1
23	165 - 180	15,9	16,2	37,5	2,9	6,0	57,1	0,7	1,1	3,5
24	> 180	23,6	18,3	12,4	3,3	9,3	24,0	0,5	0,8	2,4

Les rapports caractéristiques sont le degré de désorganisation du fer libre (Fe_o/Fe_d), le rapport molaire Al_o/Si_o et la somme ($Al_o+1/2Fe_o$), qui est un critère diagnostic des propriétés andiques de la WRB.

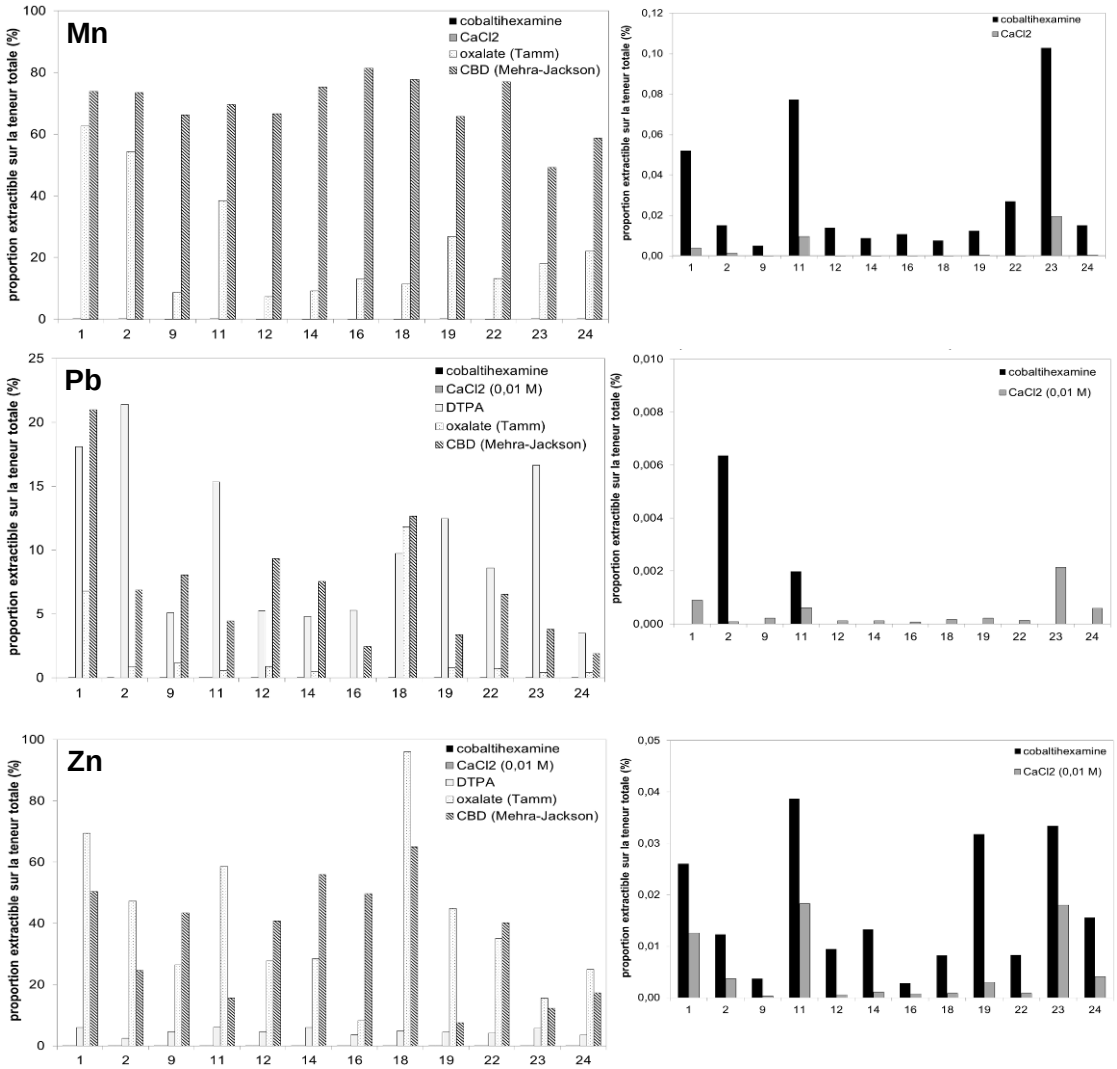


Figure 1 : Proportions extractibles du Mn, du Pb et du Zn en fonction des extractants pour 12 couches du Technosol

En moyenne, **le Zn** est extrait selon l'ordre : **oxalate > CBD > DTPA >> cobaltihexammine ≈ $CaCl_2$**. Il est fortement extrait par l'oxalate (8 à 96 % de la teneur totale). Cependant, il est plus extractible au CBD dans les couches 9, 12, 14, 16 et 22 (8 % à 65 % de la teneur totale). Le DTPA extrait 215 à 2750 $mg.kg^{-1}$ de Zn (2 à 6 % du total) tandis que le $CaCl_2$ et la cobaltihexammine extraient jusqu'à 11 $mg.kg^{-1}$ de Zn (0,02 % du total) (Figure 1). L'extractibilité à l'oxalate est corrélée à celle du Fe au CBD (r_s=0,601, p=0,041) et celle du Zn au CBD est corrélée à celles du Si, Al et Mn au CBD (Zn_d-Si_d : r_s=0,748, p=0,007 ; Zn_d-Al_d : r_s=0,783, p=0,004 et Zn_d-Mn_d : r_s=0,734, p=0,009). Les extractibilités du Pb et du Zn à l'oxalate et au CBD sont corrélée (Pb_o-Zn_o : r_s=0,699, p=0,014 et Pb_d-Zn_d : r_s=0,657, p=0,023) (annexe 2-2).

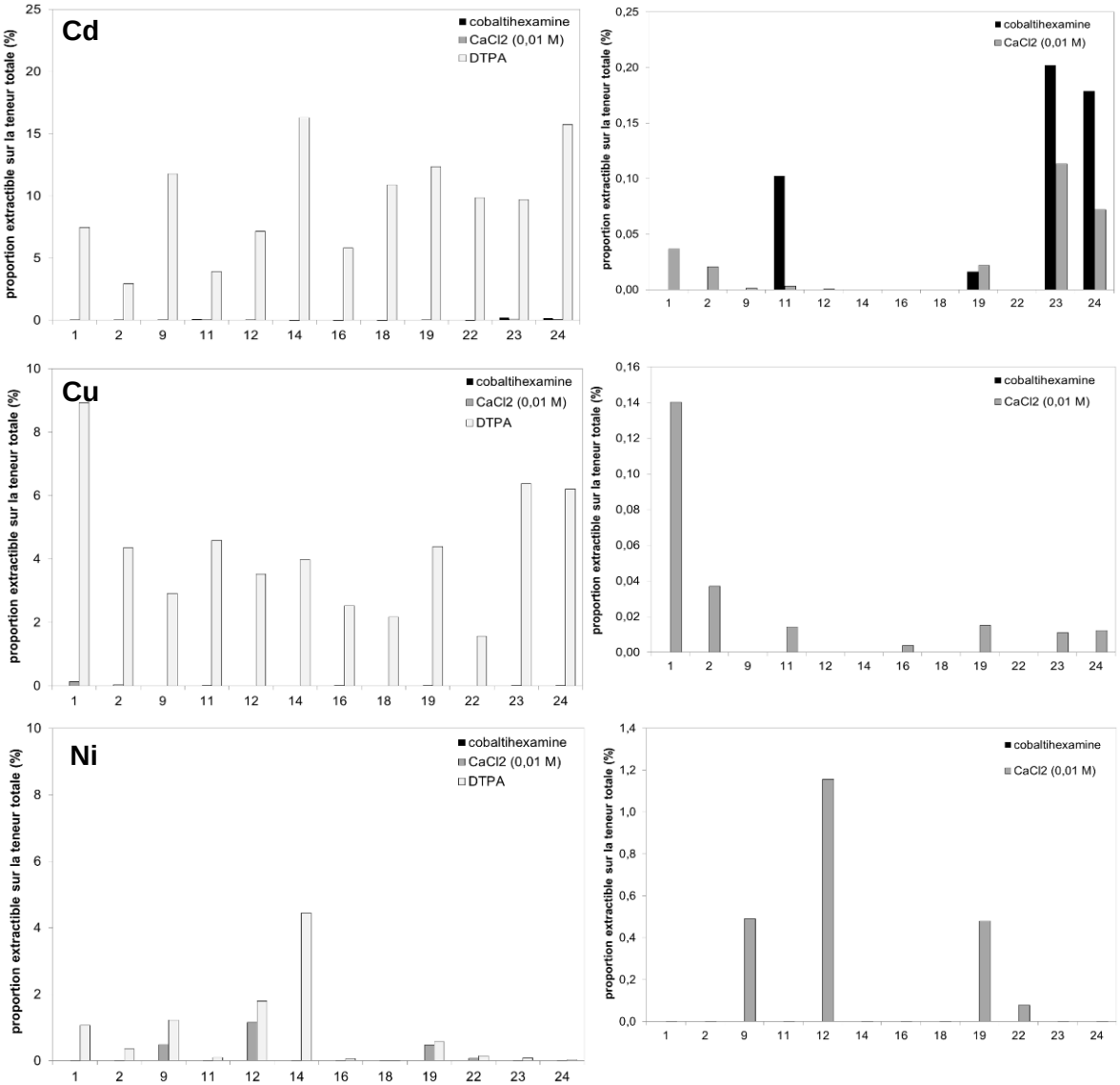
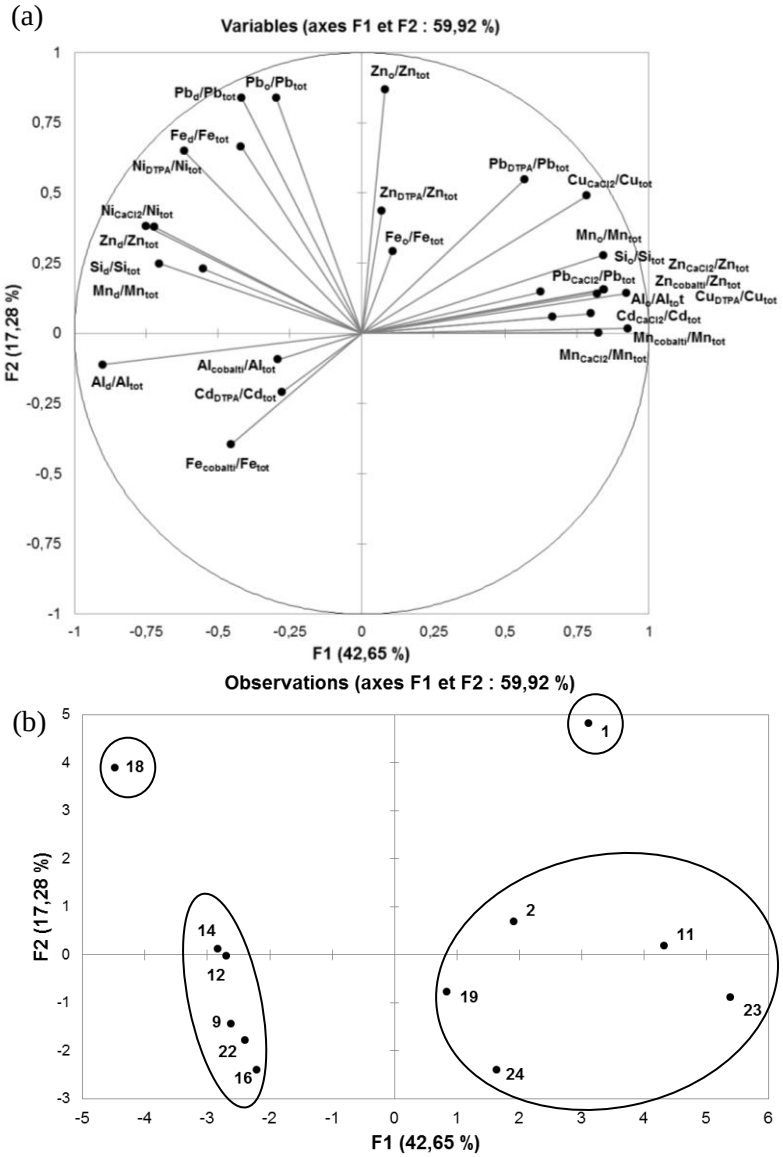


Figure 2 : Proportions extractibles du Cu, du Cd et du Ni en fonction des extractants pour 12 couches du Technosol

Le **Cd, le Cu et le Ni sont extraits préférentiellement par le DTPA** par rapport au $CaCl_2$ et à la cobaltihexammine, même si pour le Ni, la différence entre les fractions extractibles au DTPA et au $CaCl_2$ sont parfois faibles. Le DTPA extrait 1 à 35 $mg.kg^{-1}$ de Cd (3 à 16 % du Cd total), 1 à 15 $mg.kg^{-1}$ de Cu (2 à 9 % du Cu total) et 0,1 à 0,9 $mg.kg^{-1}$ de Ni (0,05 et 4,5 % du Ni total). Le $CaCl_2$ extrait jusqu'à 0,1 $mg.kg^{-1}$ de Cd (0,1 % du Cd total) et jusqu'à 0,2 $mg.kg^{-1}$ de Cu et de Ni (jusqu'à 0,1 % et 1 % du Cu et du Ni total) (Figure 2). La fraction de Cd extractible au DTPA est anti-corrélée à celle de Pb (r_s=-0,636, p=0,030). La fraction de Cu extractible au DTPA est corrélée à celles du Si, Al et Mn à l'oxalate (r_s= de 0,601 à 0,748, p<0,04) et anti-corrélée à celles du Al et du Mn au CBD (r_s=-0,699 et -0,629, p<0,03). La fraction extractible de Ni au DTPA est corrélée à celles du Pb à l'oxalate et du Fe, Pb et Zn au CBD (r_s=de 0,601 à 0,818, p<0,04) et anti-corrélée à celle de l'Al à l'oxalate (r_s=-0,643, p=0,028) (annexe 2-2).

III.3. Extractibilité selon la nature des matériaux le long du profil

L'extractibilité des métaux dépend des couches et de la nature des matériaux le long du profil. Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur l'extractibilité des métaux (fractions extractibles par rapport aux teneurs totales) déterminées sur 12 couches du Technosol en se basant sur la matrice de corrélation de Spearman (Figure 3 et annexe 2-3).



(c)	F1	F2	F3	F4
Zn_{cob}/Zn_{tot}	**0,842**	0,157	-0,247	0,352
Al_{cob}/Al_{tot}	-0,292	-0,094	0,592	0,397
Fe_{cob}/Fe_{tot}	-0,456	-0,397	0,352	0,429
Mn_{cob}/Mn_{tot}	**0,825**	0,002	0,238	0,212
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	0,665	0,058	-0,118	0,261
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**0,784**	0,490	-0,062	-0,217
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	**-0,752**	0,382	-0,380	-0,195
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	0,624	0,148	-0,440	0,340
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**0,922**	0,143	0,043	0,258
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**0,926**	0,018	0,015	-0,114
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	-0,278	-0,210	-0,670	0,328
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	**0,845**	0,155	-0,202	0,225
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	-0,619	0,649	-0,310	0,185
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	0,567	0,548	0,384	-0,114
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	0,070	0,437	-0,166	0,733
Si_o/Si_{tot}	**0,820**	0,141	0,101	-0,395
Al_o/Al_{tot}	**0,798**	0,071	0,389	-0,184
Fe_o/Fe_{tot}	0,107	0,293	0,490	0,484
Mn_o/Mn_{tot}	**0,841**	0,278	0,236	-0,207
Pb_o/Pb_{tot}	-0,298	**0,839**	-0,224	-0,257
Zn_o/Zn_{tot}	0,080	**0,868**	0,018	-0,108
Si_d/Si_{tot}	-0,704	0,248	-0,017	-0,185
Al_d/Al_{tot}	**-0,902**	-0,112	0,112	-0,004
Fe_d/Fe_{tot}	-0,421	0,665	0,261	0,124
Mn_d/Mn_{tot}	-0,552	0,230	0,682	0,024
Pb_d/Pb_{tot}	-0,418	**0,838**	-0,067	0,083
Zn_d/Zn_{tot}	**-0,721**	0,379	0,240	0,188

Figure 3 : Analyse en composantes principales sur les données d'extractibilité des métaux déterminées sur 12 couches du Technosol

(a) cercle de corrélation montrant la répartition des variables selon les axes définis par les composantes F1 et F2
(b) répartition des couches dans le plan défini par les composantes principales F1 et F2 formant 4 groupes de couches
(c) corrélations entre les variables (propriétés physiques et constituants) et les composantes principales (F1 à F4))

Les composantes principales F1 et F2 expliquent 60 % de la variabilité et la projection des 12 couches dans le plan défini par F1 et F2 permet de les séparer en plusieurs groupes selon l'extractibilité des métaux (Figure 3) :

- Les **couches du groupe 1** (2, 11, 19, 23 et 24) sont caractérisées par une **extractibilité plus forte du Si, de l'Al et du Mn à l'oxalate** ainsi que du **Cu au DTPA** et un caractère **échangeable** plus important de **Zn, Mn** et, dans une moindre mesure, de **Cu et de Pb**.
- A l'inverse, les **couches du groupe 2** (9, 12, 14, 16 et 22) montrent une faible extractibilité relative de ces paramètres et sont caractérisés par une **extractibilité plus forte de l'Al, du Mn et du Zn au CBD** et du **Ni au DTPA**.
- Sur la base de ces extractions, **l'horizon de surface** (1) se rapproche du groupe 1 et la **couche 18** du groupe 2, auquel elle appartient sur des bases morphologiques et compositionnelles (partie 1) mais ces deux couches (1 et 18) se distinguent par la **forte extractibilité du Pb et du Zn à l'oxalate et du Pb au CBD.**

IV. Discussion

Le développement d'une forêt sur des matériaux riches en éléments métalliques potentiellement phytotoxiques à forte concentration pose la question de la disponibilité des métaux dans le sol ainsi que sa fertilité. L'étude des paramètres agronomiques et de l'extractibilité des métaux apporte des éléments de réponse et renseigne sur les conditions de pédogenèse.

IV.1. Disponibilité des métaux

Les extractions chimiques renseignent sur la compartimentation des métaux et les liaisons avec leurs phases porteuses et constituent un moyen d'estimer la disponibilité et leur mobilité.

IV.1.1. Compartimentation des métaux et estimation de la phytodisponibilité

L'extraction au trichlorure de cobaltihexammine permet de quantifier le compartiment échangeable des métaux puisqu'elle repose sur l'échange des cations du complexe adsorbant du sol par les ions cobaltihexammine ($Co(NH_3)_6^{3+}$). De même, l'extraction met principalement en œuvre des réactions d'échange cationique (déplacement des ions par Ca^{2+}), les capacités complexantes de l'anion Cl^- pouvant également jouer sur la solubilisation des métaux, notamment pour Cd et Zn (Gupta et Aten, 1993 cité dans Lebourg *et al*., 1996). Les résultats montrent que **le compartiment échangeable des métaux (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) est très faible par rapport aux teneurs totales**. Les quantités de métaux en solution par ces extractions sont également limitées.

L'extraction au $CaCl_2$ fait partie des méthodes chimiques recommandées pour estimer la fraction biodisponible des métaux lourds en considérant qu'elle simule les concentrations dans la solution du sol, dans laquelle puisent les plantes et les organismes du sol (AFNOR, 2008). En se basant sur ces extractions, **la phytodisponibilité des métaux peut être qualifiée de faible dans le Technosol**.

L'utilisation d'un complexant organique permet d'estimer le compartiment échangeable et le compartiment potentiellement mobilisable par la plante au cours de sa croissance par exsudation d'agents complexants. Le DTPA permettrait de solubiliser les éléments échangeables ainsi que les éléments complexés par la matière organique et fixés sur les hydroxydes de Fe, de Mn et d'Al (Lebourg *et al.*, 1996). **Les extractions au DTPA solubilisent des quantités de métaux nettement plus élevées que le $CaCl_2$** et qui peuvent se révéler phytotoxiques, notamment pour le Pb. Cependant, l'usage du DTPA pour estimer la phytodisponibilité des métaux lourds dans les sols pollués reste controversé, car i) ce test a été initialement conçu pour évaluer les seuils de carence en Fe, Zn, Mn et Cu des sols à pH neutre à alcalin (Lindsay et Norwell, 1978) et ii) les corrélations avec les teneurs en métaux dans les plantes diffèrent selon les éléments (O'Connor, 1988; Lebourg *et al.*, 1996).

Ainsi, les métaux analysés (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) sont peu échangeables mais potentiellement mobilisables par des agents complexants en des proportions plus ou moins importantes.

IV.1.2. Extractibilité et phases porteuses des métaux

Les extractions selon les méthodes de Tamm (oxalate) et de Mehra-Jackson (CBD) renseignent sur les **formes d'Al, Si, Fe et Mn**. L'extraction à l'oxalate met en solution les complexes organo-minéraux et les oxyhydroxydes non ou mal cristallisés de Fe, d'Al et de Mn ainsi que les produits allophaniques. L'extraction au CBD permet d'apprécier les formes « libres » de Fe, Mn et Al, c'est-à-dire la totalité du Fe et du Mn qui ne sont pas inclus dans les réseaux silicatés et de l'Al qui n'est ni sous forme d'oxydes bien cristallisés (gibbsite) ni dans des silicates. Pour le Fe et le Mn, elle met en solution les formes mal cristallisées minérales et organiques, comme avec l'oxalate, auxquelles s'ajoutent les oxyhydroxydes bien cristallisés (excepté la magnétite). Les teneurs en Si_o et Fe_o permettent d'estimer respectivement les teneurs en produits allophaniques et en ferrihydrite (chapitre 1-3). Les fractions de Pb et de Zn extractibles à l'oxalate donnent une idée de la fraction associée aux phases extractibles à l'oxalate (produits allophaniques, ferrihydrite et complexes organo-minéraux d'Al, Fe et Mn). La forte extractibilité du Zn à l'oxalate concorde avec les conclusions tirées des observations, selon lesquelles les produits allophaniques sont une des phases porteuses majeures du Zn (chapitre 1-3).

Les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) sont davantage extractibles au $CaCl_2$ et Cu et Pb au DTPA dans les couches du groupe 1 et l'horizon de surface, qui sont riches en produits allophaniques, en oxy(hydr)oxydes de Fe et en matière organique, que dans les couches du groupe 2, riches en oxydes de Mn. Ceci est confirmé par des corrélations positives entre les fractions échangeables et extractibles au DTPA de ces éléments et les teneurs en C_{org} et/ou Si_o et/ou Fe_o ou Fe_d et négatives avec Mn_d (Tableau 3 et annexe 2-3). En revanche, le Ni a le comportement inverse, il est plus extractible au $CaCl_2$ et au DTPA dans les couches riches en oxydes de Mn. Une hypothèse pourrait être que les métaux (Cd, Cu, Pb et Zn) soient plus fortement retenus quand ils sont associés aux oxydes de Mn que lorsqu'ils sont portés par les allophanes, les (hydr)oxydes de Fe ou la matière organique.

Les oxydes de Mn sont connus pour retenir fortement les cations métalliques (Co, Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) par adsorption spécifique avec une affinité particulière pour le Pb et le Co (McKenzie, 1989). Il a été montré que l'ajout de MnO_2 dans les sols réduit le prélèvement de ces deux éléments par les plantes (McKenzie, 1978). Ces métaux s'adsorbent également sur les oxydes de Fe, mais avec une affinité souvent moindre que pour les oxydes de Mn, notamment pour Pb et Cu. La complexation par les acides fulviques et humiques constitue également un mécanisme de rétention des métaux dans les sols, en particulier pour Cu et Pb (Bradl, 2004). Cependant, la matière organique d'origine anthropique des couches inférieures du Technosol pourrait avoir un comportement particulier vis-à-vis des métaux, qui reste à étudier. Les produits allophaniques permettent également la sorption des métaux (Pb, Cu, Zn et Cd) sur leurs charges de surface négatives variables (Abd-Elfattah et Wada, 1981; Wada, 1989).

Tableau 3 : Corrélation entre les fractions des métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) extractibles au $CaCl_2$ et au DTPA et les teneurs en Si, Mn et Fe extraites à l'oxalate et au CBD et en C organique

fractions extractibles	Si_o	Mn_d	Fe_o	Fe_d	C_{org}
Extractions au $CaCl_2$ 0,01 M					
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}		- (p=0,012)			+ (p=0,044)
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	+ (p=0,008)	- (p=0,004)			+ (p=0,006)
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	- (p=0,028)	+ (p=0,010)	- (p=0,015)		- (p=0,028)
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}					+ (p=0,011)
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	+ (p=0,015)	- (p=0,001)			+ (p=0,003)
Extractions au DTPA					
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}					
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	+ (p=0,020)	- (p=0,019)	+ (p=0,036)		+ (p=0,020)
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	- (p=0,032)	+ (p=0,039)	- (p=0,030)		
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}		- (p=0,008)		+ (p=0,041)	+ (p=0,027)
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}					

Les teneurs en Si_o et Fe_o permettent d'estimer respectivement les teneurs en allophanes et en ferrihydrite tandis que celles en Mn_d et Fe_d représentent le Mn et le Fe « libres » (sous forme amorphe et d'oxydes plus ou moins bien cristallisés). Les corrélations positives significatives au seuil de significativité de 5 % sont indiquées par « + » et les négatives par « - ». Les p-values associées sont entre parenthèses (matrice de corrélation de Spearman, annexe 2-3).

IV.1.3. Disponibilité et propriétés chimiques

Il n'y a pas de relation évidente entre les propriétés chimiques et l'extractibilité des métaux. Le pH est un paramètre important influençant la mobilité des métaux. Le pH légèrement alcalin contribue à expliquer la faible disponibilité des métaux dans le Technosol.

IV.2. Fertilité chimique

Les matériaux du Technosol sont caractérisés par un pH légèrement alcalin, une forte CEC avec un complexe saturé préférentiellement par Ca^{2+}. Le complexe présente aussi des teneurs en Mg^{2+} et en K^+ proches de celles rencontrées dans les sols agricoles. Toutefois, certaines couches sont relativement dépourvues en ces deux cations. Le Na^+ est présent à faible concentration. L'horizon de surface est enrichi en C, N et P en raison des cycles biogéochimiques (partie 1).

Le pH légèrement alcalin (7,8 à 8,4) des matériaux peut s'expliquer par la présence des carbonates. Cependant, au vu des constituants des boues, le pH initial devait être plus élevé et la chaux et les hydroxydes de Ca, qui subsistent aujourd'hui, représentent un potentiel de basification. La CEC est

corrélée avec les teneurs en Mn_d (r_s=0,65 et p=0,025) et anti-corrélée avec les teneurs en C_{org} (r_s=-0,69, p=0,016) et en Si_o (r_s=-0,70, p=0,015) (matrice de corrélation de Spearman, annexe 2-1). Ainsi, les CEC très élevées de certaines couches seraient liées à la présence d'oxydes de Mn alors que les couches riches en produits allophaniques et/ou en matière organique présenteraient des CEC plus faibles. Quoiqu'il en soit, la CEC de ces matériaux reste élevée en lien avec les CEC importantes dévelopées par leurs constituants : oxydes de Mn (150-230 $cmol^+.kg^{-1}$), allophanes (3-350 $cmol^+.kg^{-1}$) (Kabata-Pendias, 2004) et la matière organique naturelle (acides humiques 60-600 $cmol^+.kg^{-1}$ et acides fulviques 100-1500 $cmol^+.kg^-1$) (Calvet, 2003). Le P assimilable est anti-corrélé aux teneurs en produits allophaniques (r_s=-0,61, p=0,037).

IV.3. Pédogenèse

IV.3.1. Analogie avec les propriétés chimiques des sols naturels

Le Technosol présente des **analogies avec les propriétés chimiques des Andosols**. Les propriétés andiques sont principalement expliquées par la présence de phases de faible degré d'ordre telles que les aluminosilicates (allophanes, imogolite) et les oxyhydroxydes d'Al et de Fe résultant de l'altération rapide des matériaux volcaniques (Shoji et Fujiwara, 1984). Ces composés étant extractibles à l'oxalate, un des critères diagnostics des **propriétés andiques** de la WRB est une somme (Al_o+1/2Fe_o) supérieure ou égale à 2 % (m/m). Les couches du groupe 1 et l'horizon de surface remplissent ce critère (Al_o+1/2Fe_o = 3,3±0,7 % pour le groupe 1). Les couches du groupe 2 ont une somme plus faible (Al_o+1/2Fe_o = 1,9±0,6 %) et certaines couches (12, 14 et 18) ne remplissent pas le critère. Le Si extrait à l'oxalate permet d'estimer les teneurs en allophanes et de séparer les propriétés silandiques (Si_o>6 $g.kg^{-1}$) et aluandiques (Si_o<6 $g.kg^{-1}$) (IUSS Working Group WRB, 2006). La plupart des couches, excepté les couches 14 et 18, montrent un caractère silandique. Les couches du groupe 1 et l'horizon de surface ont des teneurs en allophanes supérieures à celle du groupe 2 (Si_o=24±7 $g.kg_{-1}$ pour le groupe 1 et 7±2 $g.kg^{-1}$ pour le groupe 2) avec un rapport Al/Si plus bas (Al_o/Si_o=1,0±0,2 pour le groupe 1 et 2,6±0,4 pour le groupe 2).

En comparaison avec une collection de sols volcaniques européens (n=94 horizons) (Buurman *et al.*, 2007), les teneurs en Si_o sont inférieures (test de Mann-Whitney, U=10 042, p=0,01<0,05) et celles en Al_o sont comparables (U=10 057, p=0,6>0,05). En conséquence, le rapport molaire Al_o/Si_o des aluminosilicates est plus faible dans le Technosol que dans ces sols volcaniques (U=7790, p=0,001<0,05). Les teneurs en Fe_o et Fe_d sont comparables (Fe_o : U=10 055, p=0,5>0,05 et Fe_d : U=10 057, p=0,27>0,05) tandis que celles en Mn_o et en Mn_d sont nettement supérieures dans le Technosol (Mn_o : U=10 052, p<0,0001 et Mn_d : U=10 043, p<0,0001). Ainsi, **les couches du groupe 1 et l'horizon de surface sont silandiques** mais avec la présence d'aluminosilicates de rapport Al/Si bas et de fortes teneurs en oxydes de Mn par rapport aux sols volcaniques. **Certaines couches du groupe 2 remplissent également ces critères** mais elles sont davantage caractérisées par leur **richesse en oxydes de Mn.**

Les Andosols ont également une forte **CEC**, qui augmente avec le pH en raison de la charge de surface variable des composés mal cristallisés qui les composent (Madeira *et al.*, 2007 ; AFES, 2008). Les Andosols sont généralement des **sols fertiles**, même si la forte rétention des phosphates dans ces sols peut poser des problèmes (USS Working Group WRB, 2006). Les sols volcaniques ont également **forte capacité de sorption des métaux lourds**, qui dépend plus ou moins fortement du pH selon les métaux (Tanneberg et Jahn, 2007).

Cependant, le Technosol présente également des **différences** avec les propriétés des sols volcaniques, dont la principale concerne le **pH**, qui est plutôt acide dans les sols volcaniques. En comparaison avec la collection de sols volcaniques européens (pH=6,3±1,0, n=93 horizons), le pH est significativement plus élevé dans le Technosol (test de Mann-Whitney, U=9857, p<0,0001). De même, la présence de **carbonates** et de **sulfates** est rare dans les sols volcaniques (Zikeli *et al.*, 2005). Parmi les sols européens étudiés lors de l'action COST (Buurman *et al.*, 2007), seuls certains horizons de sols volcaniques grecs sont légèrement calcaires (0,2 à 3%), ce qui restent inférieures aux teneurs trouvées dans le Technosol (6 à 32 %). Ces teneurs, supérieures à 2 %, permettent de qualifier les matériaux du Technosol de « calcaric » selon la WRB. Ainsi, les propriétés chimiques du Technosol (pH alcalin, forte CEC saturée en Ca^{2+}, fortes teneurs en carbonate total et actif) le rapproche plutôt des **sols carbonatés** et notamment des rendzines (Duchaufour, 1991).

Par analogie avec les propriétés chimiques de sols naturels, **le profil du Technosol se compose d'une alternance de couches** avec des propriétés de **sols volcaniques (silandiques)** et de couches dominées par les **oxydes de Mn**, l'ensemble des matériaux étant **carbonatés.**

IV.3.2. Conditions de la pédogenèse

La faible mobilité des éléments liée à la nature des constituants et aux conditions chimiques (pH alcalin, forte CEC) sont plutôt favorables à des phénomènes de transfert et de redistribution limités à l'échelle du profil. Le pH est également un facteur important jouant sur les cinétiques d'altération des phases. Ainsi, l'altération des silicates est favorisée par les pH très faibles ou très élevés (>9) et est donc probablement limitée au pH actuel du sol. En outre, le pH et la nature de la composition de la solution du sol (présence de $CaCO_3$, Mg^{2+}, Na^+, K^+) jouent sur la nature des phases aluminosilicatées formées (Sauer et Burghardt, 2006). Par exemple, un environnement alcalin favorise la formation d'aluminosilicates non cristallisés avec un rapport Al/Si bas (Zevenbergen *et al.*, 1999).

Le profil est constitué d'une alternance de couches qui ont des propriétés chimiques analogues à celles de sols avec une évolution pédogénétique différente (sols volcaniques, sols manganifères et sols carbonatés) et qui sont rarement concomittantes dans les environnements naturels. Ceci pose question par rapport à la nature des processus pédogénétiques à l'œuvre dans le sol. Même si une analogie de propriétés n'implique pas une analogie de processus, cette combinaison particulière de propriétés pourrait créer les conditions d'une pédogenèse particulière.

V. Conclusion

Le développement d'une forêt sur des matériaux sidérurgiques riches en éléments métalliques potentiellement toxiques pour les organismes est rendu possible par la faible disponibilité des métaux dans le sol ainsi que par la fertilité chimique du milieu (forte CEC saturée en Ca^{2+}, calcaire actif). Ces caractéristiques sont liées à la présence de phases minérales et organiques réactives vis-à-vis des métaux (oxydes de Mn et de Fe, produits allophaniques) et au pH alcalin, en relation avec la présence de carbonates, qui règne dans le sol.

D'un point de vue pédogénétique, les conditions chimiques sont peu favorables à une altération forte des phases minérales et à des transferts d'éléments et s'oppose à une évolution rapide des matériaux. L'analogie des propriétés chimiques des matériaux avec celles de sols très différents (sols volcaniques, sols manganifères et sols carbonatés) et rarement concomittantes dans le milieu naturel questionne par rapport aux processus pédogénétiques à l'œuvre dans le Technosol.

La fertilité et la pédogenèse dépendent également des propriétés physiques et hydriques et des phénomènes de transport dans le sol, qui seront étudiés dans le chapitre suivant.

Chapitre 2-2: Propriétés physiques et hydriques du Technosol

I. Introduction

La taille et l'organisation des particules conditionnent le volume et la morphologie des vides du sol, qui déterminent les phénomènes de disponibilité en eau et de circulation de fluides dans le sol ainsi que la surface d'échange entre la phase liquide et la phase solide. Deux relations permettent de caractériser le comportement hydrodynamique d'un sol, la courbe de rétention en eau ($h(\theta)$) et la fonction conductivité hydraulique ($K(h)$). La courbe de rétention en eau relie la teneur en eau (θ) au potentiel de pression matricielle (h), qui représente l'état de sous-pression par rapport à la pression atmosphérique résultant des forces de capillarité et d'adsorption dues à la matrice solide (Musy et Soutter, 1991). La fonction conductivité hydraulique relie la conductivité (K) à la teneur en eau (θ) ou au potentiel de pression matricielle (h) et atteint sa valeur maximale (K_s) en conditions saturées ($h=0$ et θ maximale).

L'étude des propriétés physiques (associations des particules et espace poral) et hydriques (rétention en eau et conductivité hydraulique) se révèle importante dans le cadre de l'évaluation de la fertilité physique et des risques de transfert d'éléments métalliques dans le Technosol. Elle renseigne également sur les conditions de pédogenèse et notamment sur les phénomènes de transport dans le sol.
L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés physiques et hydriques du Technosol le long du profil et de les relier à la structure et à la nature des constituants.

Démarche : la répartition en taille des particules et des associations organo-minérales ainsi que leur stabilité ont été étudiées en combinant différentes techniques d'analyses granulométriques précédées ou non de traitements pour détruire certains agents liants et sous l'action de différentes forces de dispersion : 1) distribution granulométrique pondérale des particules élémentaires (texture) sans et avec décarbonatation préalable, 2) distribution granulométrique volumique (granulométrie laser) avec et sans ultrasonication préalable et 3) distribution granulométrique pondérable des associations stables à l'eau. La surface spécifique des matériaux a été mesurée par adsorption de gaz. L'espace poral (porosité totale et distribution des tailles de pores) ainsi que les propriétés de rétention en eau et de conductivité ont été étudiés sur des cylindres de sol non perturbés. Les courbes de rétention en eau et de conductivité hydraulique ont été déterminées pour 3 couches (50, 100 et 150 cm) par la méthode par évaporation couplée à de la modélisation selon le modèle de van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980 ; Mualem, 1976). La conductivité proche de la saturation a également été mesurée *in situ* par infiltrométrie.

II. Propriétés physiques (taille et associations des particules)

II.1. Taille et associations des particules

II.1.1. Distribution granulométrique des particules élémentaires (texture)

L'analyse de la distribution de la taille des particules élémentaires (texture) nécessite la destruction des associations organo-minérales à travers la suppression de l'action des ciments (matière organique, carbonates,…) (Baize, 1989).

Texture sans décarbonatation

La distribution des tailles de particules obtenue après destruction de la matière organique et dispersion révèle que la granulométrie de ces matériaux est **dominée par les fractions fines** (0-20 µm), qui représentent 40 à 80 % (m/m) selon les couches. Les argiles (0-2 µm) et les limons fins (2-20 µm) représentent respectivement 20 à 51 % (m/m) et 19 à 43 % (m/m) (Tableau 4).

Cependant, les teneurs en sables (50-2000 µm) peuvent être importantes dans certaines couches. Ainsi, les sables fins (50-200 µm) atteignent 34 % dans l'horizon de surface tandis que la couche 11 compte 20 % (m/m) de sables grossiers (200-2000 µm) (Tableau 4).

Il ne semble pas y avoir de répartition des classes granulométriques en fonction de la profondeur, à part une tendance à avoir des fractions grossières (sables) en proportion plus importante dans les couches supérieures (Figure 5).

Tableau 4 : Distribution pondérale des tailles de particules selon cinq fractions (<2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) après destruction de la matière organique et sans décarbonatation selon norme NF X 31-107 pour 12 couches du Technosol

couche	profondeur	argiles	limons fins	limons grossiers	sables fins	sables grossiers
		< 2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-200 µm	200-2000 µm
	cm	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
1	0 - 18	19,1	20,2	23	33,9	3,8
2	18 - 26	34,6	21	18,6	18,7	7,1
9	42 - 55	22,8	40,8	16,8	10,8	8,8
11	65 - 68	34,2	34,7	6,5	4,2	20,4
12	68 - 82	33,3	23,4	35,4	4,8	3,1
14	82 - 91	32,7	45,1	12,4	8,4	1,4
16	93 - 100	34,8	30,7	16,9	16	1,6
18	112 - 134	34,5	30,3	15,9	14,4	4,9
19	135 - 150	42,8	37,6	12	7	0,6
22	150 - 165	26,5	35,3	21,5	9,6	7,1
23	165 - 180	27,9	35,1	21	10,7	5,3
24	> 180	27,5	50,6	12,5	6,8	2,6

Les fractions sont exprimées en % massique et la somme des cinq fractions est égale à 100 %.

En se fondant sur la classification définie par l'United States Department of Agriculture (USDA, 1975 adapté par Gobat *et al.*, 1998), la **texture de ces matériaux est à dominante limono-argileuse**. Certaines couches montrent des enrichissements relatifs en argiles ou en sables. Ainsi, les couches 12, 14, 16, 18, 23 et 24 sont limono-argileux fins, la couche 19, plus riche en argiles, est argilo-limoneux. Les couches 9 et 22, plus riches en limons, sont respectivement limoneux fin et limoneux fin-argileux et les couches 2 et 11, plus riches en sables, sont limono-argileux. L'horizon de surface, qui se distingue par son enrichissement en sables et corrélativement son appauvrissement en argiles, est limoneux (annexe 2-4).

Les analyses présentées ont été conduites après destruction de la matière organique et dispersion par un court passage aux ultrasons avec un dispersant (hexamétaphosphate et carbonate de Na), les sables grossiers ayant été préalablement récupérés par tamisage. Au vu de la nature des matériaux, il est possible que ce traitement n'ait pas suffit pour les dissocier complètement en raison des teneurs importantes en carbonates ainsi que la présence d'autres agents liants potentiels tels que les matières organiques anthropiques, les (hydr)oxydes de Fe et de Mn et les aluminosilicates, qui ne sont peut-être pas complètement détruits par ce protocole. En effet, ces techniques d'analyses granulométriques montrent certaines limites avec les matériaux contenant des phases de type allophanes (Bartoli *et al.*, 2007). Notamment, il est possible que la dispersion avec l'héxamétaphosphate de Na ne soit pas totale.

Texture avec décarbonatation

Afin d'apprécier le rôle des carbonates comme agent liant, la distribution granulométrique après destruction de la matière organique et décarbonatation a été réalisée.

Par rapport à la distribution obtenue sans décarbonatation préalable, la texture après décarbonatation montre un **enrichissement en limons fins et en sables grossiers** et un **appauvrissement en argiles**, excepté pour la couche 11 (Tableau 5). Ce résultat pourrait être lié au fait que l'attaque acide a entraîné la destruction d'autres phases que des carbonates (les couleurs des solutions obtenues en témoignent) et qu'en conséquence, la totalité des carbonates n'ait pas été détruite (communication personnelle, N.Proix). De plus, des phénomènes de reprécipitation des phases mises en solution auraient pu avoir lieu, expliquant la forte proportion d'associations de taille des sables grossiers.

Tableau 5 : Distribution pondérale des tailles de particules selon cinq fractions (<2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) après destruction de la matière organique et décarbonatation selon norme NF X 31-107 pour 12 couches du Technosol

couche	profondeur	argiles	limons fins	limons grossiers	sables fins	sables grossiers
		< 2 µm	2-20 µm	20-50 µm	50-200 µm	200-2000 µm
	cm	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
1	0 - 18	16	25	22	29	8
2	18 - 26	22	25	22	19	13
9	42 - 55	6	69	8	3	14
11	65 - 68	64	12	5	1	18
12	68 - 82	12	52	2	1	33
14	82 - 91	n.d.*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
16	93 - 112	3	23	30	8	36
18	112 - 134	15	50	6	2	27
19	135 - 150	9	56	5	2	28
22	150 - 165	4	62	11	4	19
23	165 - 180	29	24	19	5	23
24	> 180	11	45	11	2	30

** n.d. signifie « non déterminé »*
Les fractions sont exprimées en % massique et la somme des cinq fractions est égale à 100 %.

II.1.2. Effet de l'ultrasonication sur la distribution granulométrique

Les distributions volumiques de la taille des particules et associations de particules obtenues par granulométrie laser sans prétraitement aux ultrasons (agitation mécanique) et après passage aux ultrasons permettent d'apprécier l'effet de la dispersion par ultrasonication sur les associations organo-minérales et leur stabilité (Figure 4).

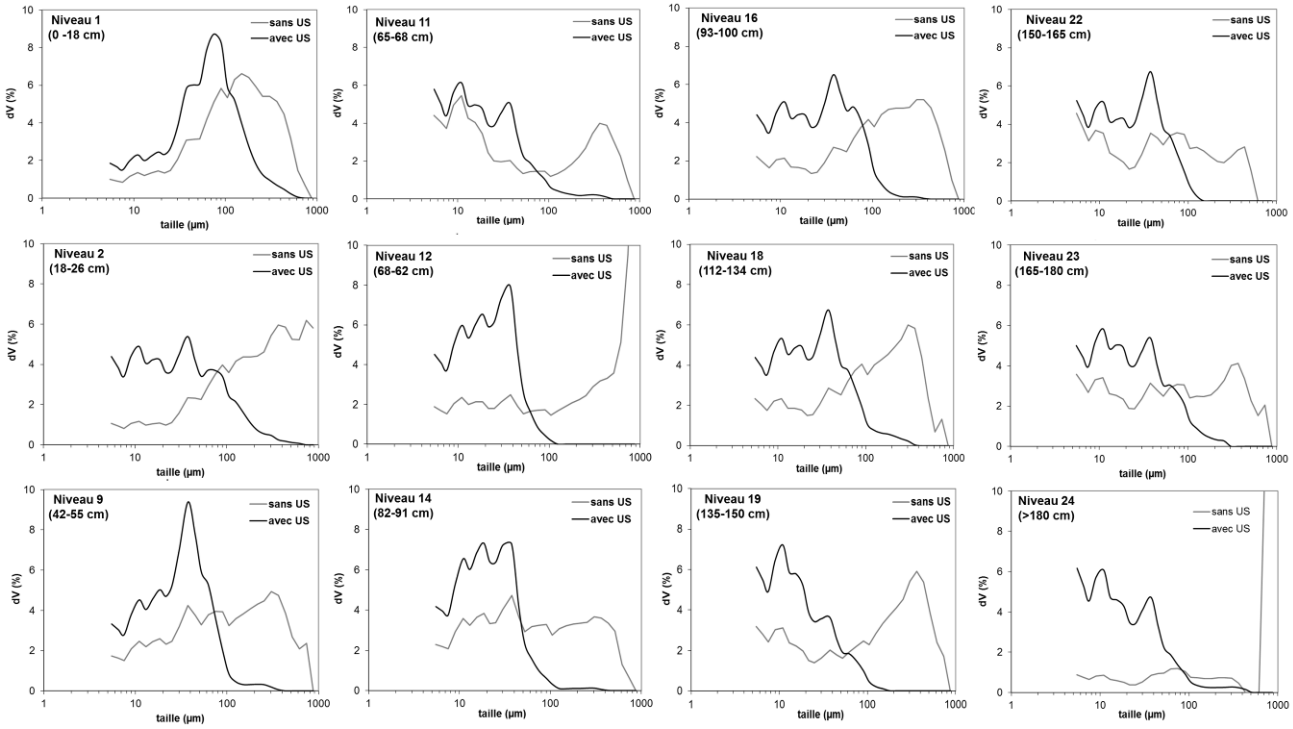


Figure 4 : Influence de l'ultrasonication sur la distribution volumique des tailles des particules et associations de particules pour 12 couches du Technosol

Pour chaque couche sont représentées les distributions volumiques de taille des particules et associations de particules entre 4,5 et 875 µm obtenues par les analyses en granulométrie laser sans passage aux ultrasons (sans US) et après passage aux ultrasons pendant 120 s (avec US). Chaque courbe correspond à la moyenne de deux mesures.

- **Sans prétraitement aux ultrasons** (agitation mécanique), les distributions montrent une faible reproductibilité avec **des instabilités** pour les fractions grossières, en particulier pour les couches 12 et 24. La présence probable d'associations de particules de taille supérieure à 875 µm est signalée pour les couches 2, 9, 12, 18, 19, 23 et 24.
  La plupart des distributions met en évidence une proportion importante des fractions entre 300 et 400 µm et de la fraction autour de 150 µm pour l'horizon de surface (Figure 4).
- **Après passage aux ultrasons, les modes principaux sont décalés vers les fractions plus fines.** La distribution de l'horizon de surface se distingue par un mode à 75 µm alors que celles des autres couches ont un ou deux modes principaux autour de 10 et 40 µm. Ainsi, les couches 11, 19, 23 et 24 sont caractérisées par une distribution unimodale avec un mode majeur autour de 10 µm voire moins tandis que les couches 9, 12, 18 et 22 ont un mode principal vers 30-40 µm. Les couches 2 et 16 présentent plutôt une distribution bimodale avec des modes à 10 et 40 µm. La couche 14 montre un mode à 20 µm et à 40 µm.
- Les associations de particules de taille supérieure à 52,5 à 75 µm pour les couches inférieures et à 125 µm pour l'horizon de surface sont sensibles aux ultrasons. La proportion volumique des associations de taille supérieure à ce seuil qui sont désagrégées lors de l'ultrasonication dépasse 40 % dans les couches 9, 14, 16, 18, et 19 et 50 % pour les couches 2, 12 et 24 (Tableau 6).

Tableau 6 : Proportion volumique des associations de particules désagrégées sous l'action des ultrasons

couche	profondeur	diamètre à partir duquel les associations sont sensibles aux US	proportion volumique d'associations de particules de taille supérieure à d_{seuil}		proportion volumique d'associations de particules de taille supérieure à d_{seuil} désagrégées par les US
			sans US	avec US	
		d_{seuil}	$P_{>dseuil\ sans\ US}$	$P_{>dseuil\ avec\ US}$	$P_{>dseuil\ désagr} = P_{>dseuil\ sans\ US} - P_{>dseuil\ avec\ US}$
	cm	µm	%	%	%
1	0 - 18	125	44,7	12,2	32,5
2	18 - 26	75	69,2	13,1	56,1
9	42 - 55	75	48,1	4,8	43,3
11	65 - 68	75	29,9	3,5	26,4
12	68 - 82	62,5	62,1	1,5	60,6
14	82 - 91	52,5	44,2	4,2	40,0
16	93 - 100	75	54,0	6,1	47,9
18	112 - 134	62,5	54,9	9,0	45,9
19	135 - 150	52,5	52,1	5,1	47,0
22	150 - 165	62,5	30,9	5,1	25,8
23	165 - 180	62,5	39,5	8,6	30,9
24	> 180	75	83,5	3,5	80,0

Le diamètre seuil (d_{seuil}) a été déterminé comme le diamètre séparant les fractions granulométriques augmentées et celles diminuées par désagrégation des fractions grossières sous l'action des ultrasons. La proportion volumique d'associations de particules de taille supérieure à ce diamètre seuil désagrégées par les ultrasons a été calculée comme la différence des proportions volumiques des associations de taille supérieure à d_{seuil} sans et après l'action des ultrasons.

II.1.3. Distribution des associations de particules stables à l'eau

Le fractionnement granulodensimétrique à l'eau permet de déterminer la **distribution des associations organo-minérales stables à l'eau** puisque la matière organique et les ciments sont conservés et que les seules forces de dispersion appliquées sont l'agitation par retournement dans l'eau. La distribution pondérale des associations organo-minérales stables à l'eau dans les 12 couches révèle **la proportion importante des fractions grossières** (50-2000 µm), qui varie de 38 à 83 % de la terre fine sèche et corrélativement la faible proportion d'argiles (< 2 µm), qui représente 0,7 à 20 % de la terre fine sèche (Tableau 7).

A l'échelle du profil, **l'horizon de surface** se distingue par ses **fortes proportions en sables** (83 %), avec une forte contribution des sables fins (38 %), et ses faibles proportions en limons (9 %) (Figure 5.b).

Les couches claires et compactes du **groupe 1** (2, 11, 19, 23 et 24) sont caractérisées par leurs **fortes proportions** relatives (35 à 50 %) en **fractions fines** (0-20 µm) ; la couche 19 étant particulièrement riche en limons fins (2-20 µm) et les couches 2 et 11 en argiles (< 2 µm).
Les couches noires du **groupe 2** (9, 12, 14 et 18) montrent une tendance à avoir une **fraction limoneuse** dominée par les limons grossiers (20-50 µm) et une **fraction argileuse faible**. Les autres couches du groupe 2 (16 et 22) ont des teneurs importantes en limons fins (Figure 5.b).

Tableau 7 : Distribution pondérale des tailles des associations organo-minérales stables à l'eau selon cinq fractions (< 2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) pour 12 couches du Technosol

couche	profondeur	argiles < 2 µm	limons fins 2-20 µm	limons grossiers 20-50 µm	sables fins 50-200 µm	sables grossiers 200-2000 µm
	cm	% de la terre fine séchée				
1	0 - 18	2,1 ± 0,05	6,1 ± 0,2	8,7 ± 0,4	38,4 ± 0,9	44,8 ± 0,7
2	18 - 26	19,5 ± 0,4	19,8 ± 0,3	11,1 ± 0,2	16,1 ± 0,3	33,5 ± 0,8
9	42 - 55	0,9 ± 0,03	10,2 ± 0,2	26,7 ± 0,8	18,7 ± 0,2	43,5 ± 0,5
11	65 - 68	12,4 ± 0,1	32,0 ± 0,5	3,3 ± 0,1	7,2 ± 0,1	45,1 ± 0,7
12	68 - 82	0,7 ± 0,2	12,3 ± 0,5	23,8 ± 0,7	11,2 ± 0,3	52,0 ± 0,8
14	82 - 91	0,9 ± 0,1	17,3 ± 0,8	21,3 ± 0,6	15,1 ± 0,4	45,3 ± 0,5
16	93 - 112	1,3 ± 0,1	25,0 ± 0,2	7,6 ± 0,5	17,6 ± 0,4	48,5 ± 0,1
18	112 - 134	1,2 ± 0,05	13,3 ± 1,9	17,4 ± 1,2	16,9 ± 0,3	51,2 ± 2,8
19	135 - 150	1,8 ± 0,04	46,3 ± 0,6	4,3 ± 1,1	11,2 ± 0,4	36,4 ± 1,3
22	150 - 165	2,1 ± 0,2	19,2 ± 1,0	18,5 ± 0,5	19,6 ± 0,2	40,6 ± 0,8
23	165 - 180	2,3 ± 0,2	35,1 ± 0,6	16,3 ± 0,6	14,5 ± 0,3	31,7 ± 0,5
24	< 180	5,7 ± 0,1	38,3 ± 1,7	17,9 ± 2,0	12,4 ± 0,3	25,6 ± 0,4

Les fractions sont exprimées en % massique et la somme des cinq fractions est égale à 100 %. Les résultats sont représentés par la moyenne et l'écart-type calculés sur les quatre répétitions réalisées.

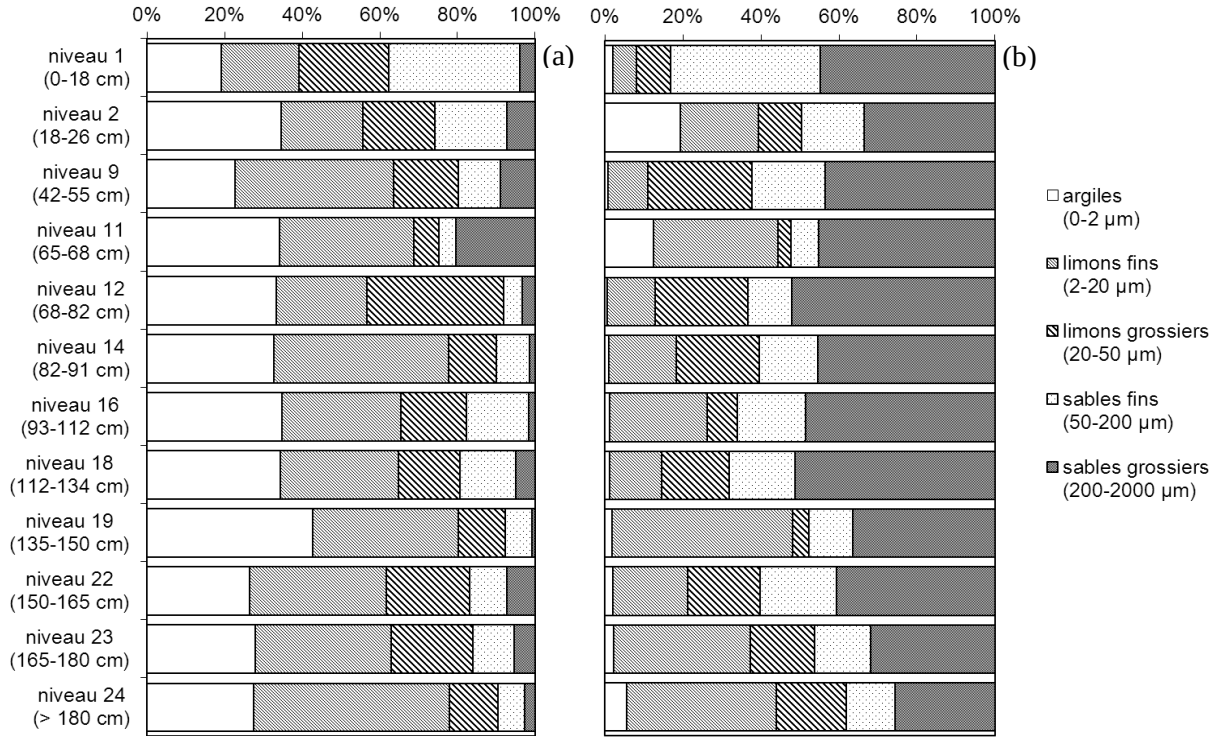


Figure 5 : Comparaison de la distribution des cinq fractions granulométriques (0-2 µm ; 2-20 µm ; 20-50 µm ; 50-200 µm et 200-2000 µm) obtenue par granulométrie sans décarbonatation et avec destruction de la matière organique selon la norme NF X 31-107 (a) et par fractionnement granulodensimétrique à l'eau (b)

La comparaison des répartitions des cinq fractions granulométriques des associations organo-minérales stables à l'eau (fractionnement granulodensimétrique à l'eau) et des particules et associations de particules (texture sans décarbonatation) montre le potentiel des fines (0-50 µm) à former des associations organo-minérales stables à l'eau de la taille des sables grossiers en proportion importante (Figure 5). La fraction argileuse contribue majoritairement à la formation des associations grossières pour toutes les couches. Une contribution des limons fins est notable dans les couches 9, 12, 14, 18, 22 et 24 et des limons grossiers dans les couches 2 et 16. L'horizon de surface montre une contribution importante des argiles et des limons.

Cependant, la proportion importante d'associations stables à l'eau de taille des sables grossiers pourrait aussi être un artefact lié à la préparation des échantillons et au fractionnement à l'eau. Les couches consolidées du groupe 1 ont été fragmentées artificiellement créant des fractions de taille des sables grossiers qui n'ont pas été désagrégés lors du fractionnement. D'autre part, la faible densité de certains constituants de ces matériaux (présence d'amorphes) peut aussi entraîner la présence d'éléments de taille plus grande que celle de la fraction où ils se trouvent.

Ainsi, les différentes distributions granulométriques réalisées sous l'action de différentes forces de dispersion et avec ou sans destruction des agents liant montrent que **les matériaux du Technosol sont majoritairement constitués de fractions fines (argiles et limons), qui peuvent s'agréger pour former des associations de taille des sables, stables à l'eau mais sensibles aux ultrasons.**

II.2. Porosités et surface spécifique

La taille des particules et leur mode d'assemblage conditionne les vides du sol (quantité et morphologie) ainsi que les surfaces d'échange.

II.2.1. Masses volumiques et porosité totale

La **masse volumique apparente sèche** (ρ_{as}) des matériaux varie entre **0,2 et 0,8 g.cm^{-3}** (Tableau 8). L'horizon de surface et la couche de sub-surface se distinguent par leur densité plus forte (ρ_{as} entre 0,6 et 0,8 g.cm^{-3}) par rapport aux couches inférieures (ρ_{as} entre 0,2 et 0,3 g.cm^{-3}), excepté pour la couche 23, qui est légèrement plus dense (ρ_{as} = 0,5 g.cm^{-3}).

La **masse volumique réelle** (ρ_d) des matériaux varie entre **2,5 et 2,9 g.cm^{-3}**, l'horizon de surface et les couches 2, 12 et 16 contenant des particules plus denses que les autres couches.

La **porosité totale** (ε) des matériaux, calculée à partir des valeurs de ρ_{as} et ρ_d, varie de **0,7 à 0,9 cm^3.cm^{-3}** le long du profil. L'horizon de surface et la couche sous-jacente se caractérisent par une porosité plus faible entre 0,7 et 0,8 cm^3.cm^{-3} que les couches inférieures dont la porosité oscille autour de 0,9 cm^3.cm^{-3}, excepté la couche 23 qui a une porosité de 0,8 cm^3.cm^{-3}.

Tableau 8 : Masse volumique apparente sèche (ρ_{as}), masse volumique réelle (ρ_d) et porosité totale (ε) pour 11 couches du Technosol

couche	profondeur cm	ρ_{as} g.cm^{-3}	ρ_d g.cm^{-3}	ε cm^3.cm^{-3}
1	5 - 10	0,61 ± 0,1	2,71 ± 0,2	0,78 ± 0,04
1/2	16 - 21	0,77 ± 0,1	2,94 ± 0,1	0,74 ± 0,03
9	45 - 50	0,31 ± 0,03	n.d.*	n.d.
11	65 - 70	0,32 ± 0,01	2,62 ± 0,05	0,88 ± 0,01
12	70 - 75	0,21 ± 0,01	2,78 ± 0,06	0,92 ± 0,004
14-14'	85 - 90	0,23 ± 0,005	2,66 ± 0,04	0,91 ± 0,001
16'	100 - 105	0,19 ± 0,01	2,85 ± 0,01	0,93 ± 0,002
18	120 - 125	0,28 ± 0,03	2,57 ± 0,03	0,89 ± 0,01
19	135 - 140	0,25 ± 0,004	2,48 ± 0,02	0,90 ± 0,002
22	155 - 160	0,26 ± 0,02	2,46 ± 0,02	0,89 ± 0,01
23	165 - 170	0,51 ± 0,005	2,67 ± 0,04	0,81 ± 0,002

** n.d. signifie « non déterminé »*

II.2.2. Porosité capillaire

La **porosité capillaire** (ε_{cap}), estimée par remontée capillaire sur des échantillons de sol frais non perturbés, varie entre **0,6 et 0,9 $cm^3.cm^{-3}$**. Elle est plus élevée dans les couches inférieures (ε_{cap} entre 0,75 et 0,9 $cm^3.cm^-3$) que dans l'horizon de surface et la couche de sub-surface (ε_{cap} de 0,6 à 0,7 $cm^3.cm^{-3}$) (Tableau 9). **La porosité capillaire représente 82 à 100 % de la porosité totale**, soulignant ainsi l'importance des pores capillaires (pores de diamètre entre 0,2 et 10 à 30 µm) et la **très faible contribution de la macroporosité** dans ces matériaux (Tableau 9).

Lors des prélèvements sur le terrain en mai 2010, 53 à 89 % de la porosité capillaire était remplie par de l'eau. L'horizon de surface se distingue par un taux de remplissage plus faible (53 %) qui confirme la sensation de matériaux plus secs sur le terrain. Les autres couches ont un taux de remplissage de la porosité capillaire entre 72 et 89 % et pour la plupart supérieur à 80 %, mettant en évidence la **capacité élevée de ces matériaux à retenir l'eau dans la porosité capillaire**.

Tableau 9 : Porosité capillaire pour 11 couches du Technosol

couche	profondeur cm	ε_{cap} $cm^3.cm^{-3}$	$\varepsilon_{cap}/\varepsilon$ %	taux de remplissage de ε_{cap} sur le terrain %
1	5 - 10	0,71 ± 0,02	90,9	53,4
1/2	16 - 21	0,61 ± 0,11	82,2	71,9
9	45 - 50	0,76 ± 0,01	n.d.*	88,8
11	65 - 70	0,75 ± 0,01	85,8	81,0
12	70 - 75	0,77 ± 0,02	83,7	86,7
14-14'	85 - 90	0,89 ± 0,01	97,1	86,6
16'	100 - 105	0,87 ± 0,03	92,7	74,4
18	120 - 125	0,80 ± 0,02	89,7	86,4
19	135 - 140	0,91 ± 0,01	101	86,3
22	155 - 160	0,89 ± 0,02	99,2	83,0
23	165 - 170	0,82 ± 0,01	101	85,4

La porosité capillaire (ε_{cap}) a été estimée comme étant la teneur en eau après remontée capillaire dans des échantillons de sols frais non perturbés. Sa proportion par rapport à la porosité totale ($\varepsilon_{cap}/\varepsilon$) a été calculée. Le taux de remplissage de ε_{cap} sur le terrain représente la part de la teneur en eau volumique sur le terrain lors des prélèvements par rapport à ε_{cap}. La moyenne et l'écart-type calculés sur trois répétitions sont présentées pour la porosité capillaire.

II.2.3. Influence de la dessiccation sur les propriétés physiques

Le **séchage** engendre des **phénomènes de retrait** et de **perte de capacité de rétention en eau dans la porosité capillaire** plus ou moins marqués selon les couches.

Tableau 10 : Influence du séchage sur le volume et la porosité capillaire

couche	profondeur prélèvement cm	différence de volume avant et après séchage %	différence de porosité capillaire avant et après séchage %
1	5 - 10	4,5 ± 4,5	2,6 ± 1,1
1/2	16 - 21	1,7 ± 1,1	-13 ± 21
9	45 - 50	n.d.*	n.d.
11	65 - 70	0,8 ± 1,5	2,9 ± 0,9
12	70 - 75	19 ± 9,2	22 ± 5,3
14-14'	85 - 90	2,9 ± 1,3	15 ± 1,4
16'	100 - 105	16 ± 0,4	23 ± 0,4
18	120 - 125	3,4 ± 2,7	5,8 ± 1,2
19	135 - 140	0,8 ± 1,6	9,3 ± 0,4
22	155 - 160	0,7 ± 2,1	19 ± 1,7
23	165 - 170	0,3 ± 1,2	2,8 ± 1,5

**n.d. « non déterminé ». La modification de volume et de porosité capillaire due au séchage a été appréciée par le calcul de la différence de volume et de teneur en eau après remontée capillaire sur les cylindres de sol à humidité du terrain (V_{cap} et θ_{cap}) et après séchage à 105°C et resaturation par capillarité (V_{resat} et θ_{resat}). Le séchage à 105°C a été précédé de l'application de pressions successives jusqu'à 15 000 kPa et d'un séchage prolongé à 30°C (excepté pour les couches 22 et 23).*

Les couches 12 et 16' sont particulièrement sensibles à ces phénomènes avec une diminution de plus de 15 % de leur volume et de 20 % de la porosité capillaire après un séchage prolongé à 30°C puis à 105°C (Tableau 10). Certaines couches, telles que la 22 (et dans une moindre mesure la 14), montrent une diminution importante de la porosité capillaire mais limitée du volume. Dans le cas de la couche 22, l'absence de séchage prolongé à 30°C pourrait contribuer à l'expliquer puisque les phénomènes de retrait (fissuration, décollement de la paroi du cylindre) semblent plutôt se produire lors de ce séchage à faible température (Figure 6). La resaturation par remontée capillaire suite au séchage ne semble pas induire de modifications de volume (absence de gonflement).

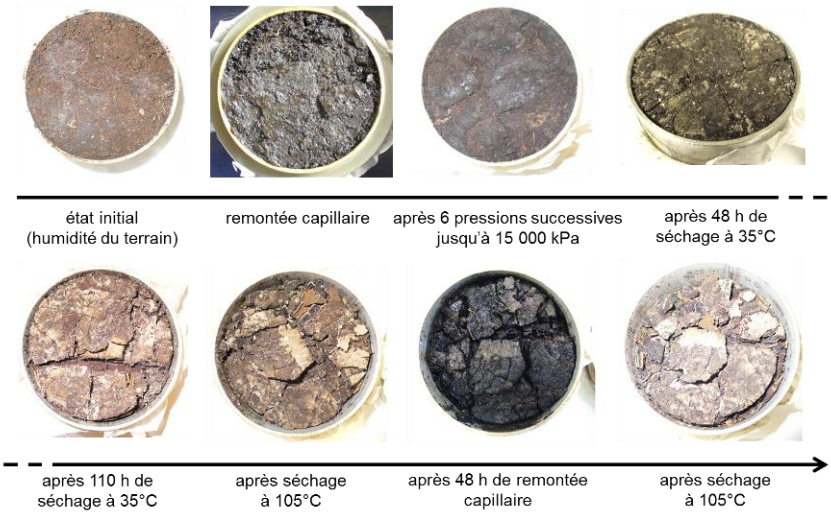


Figure 6 : Exemple d'évolution de la surface supérieure d'un cylindre de 250 cm^3 (8 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) prélevé dans la couche 16' (100-105 cm) sensible au retrait sous l'action du séchage

Après prélèvement, le cylindre a été saturé par remontée capillaire puis soumis à six pressions croissantes de 10 à 15 000 kPa dans des presses à membrane avant d'être séché à 35°C puis à 105°C. Lors du séchage prolongé à 35°C, des fentes de retrait sont apparues puis le sol s'est décollé de la paroi du cylindre et s'est affaissé. Le cylindre a été ensuite resaturé par une remontée capillaire de 48 h puis séché à nouveau à 105°C.

II.2.4. Surface spécifique

Ces matériaux présentent des valeurs de **surface spécifique élevées**, qui s'échelonnent de **50 à 320 m².g^{-1}** de sol sec le long du profil (Figure 7). Trois groupes de couches se distinguent. L'horizon de surface et les couches 2 et 11 sont caractérisés par une surface spécifique inférieure à 100 m².g^{-1}, les couches 9, 12, 18, 23 et 24 par une surface spécifique comprise entre 150 et 225 m².g^{-1} et les couches 14, 16, 19 et 22 par une surface spécifique supérieure à 250 m².g^{-1}.

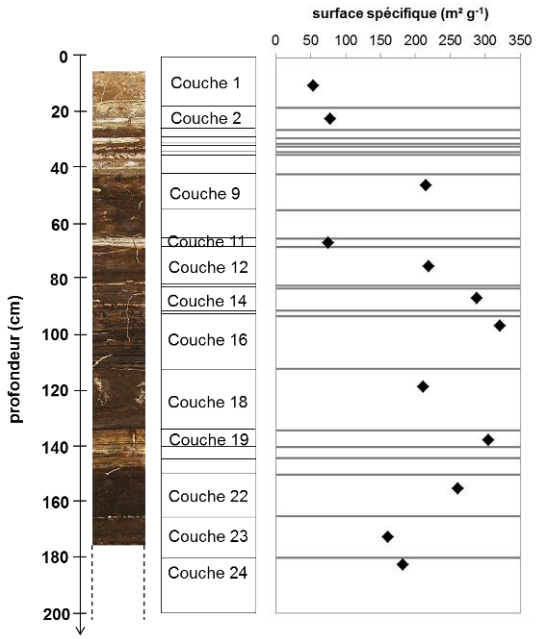


Figure 7 : Surface spécifique mesurée par adsorption de gaz dans 12 couches le long du profil du Technosol

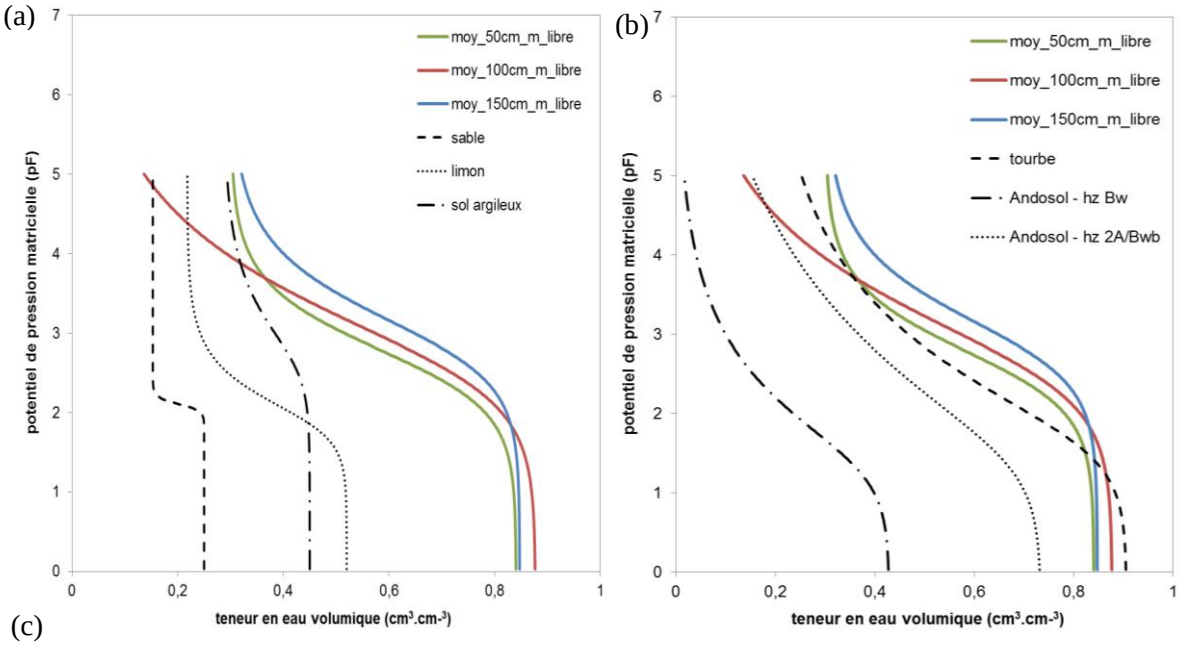
III. Propriétés hydriques

III.1. Etats de l'eau dans le sol

III.1.1. Courbe de rétention en eau

Les courbes de rétention en eau déterminées pour trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) confirment la **forte capacité de rétention en eau** de ces matériaux (Figure 8). La comparaison avec des courbes obtenues sur des matériaux sableux, limoneux et argileux (Calvet, 2003) fait ressortir que la **teneur en eau à saturation de ces matériaux est très élevée** (84 à 88 % (v/v)) (Figure 8.a.) et que la déshydratation de ces matériaux débute à des potentiels relativement élevés (pF 2 à 3), comme pour les sols tourbeux et certains Andosols (Figure 8.b.). Cette caractéristique est d'autant plus marquée dans la couche à 150 cm.

La teneur en eau résiduelle est importante (30 % (v/v)) pour les couches 50 et 150 cm et faible pour celle à 100 cm. Cependant, ce paramètre est sensible et dépend du modèle de courbe et des données choisies (annexe 2-6). Les courbes de rétention en eau obtenues sur les 11 couches avec des presses à membranes montrent également de fortes teneurs en eau pour des potentiels élevés (annexe 2-5).



(c)

profondeur	ρ_{as} g.cm^{-3}	θ_r cm^3.cm^{-3}	θ_s cm^3.cm^{-3}	α cm^{-1}	n -	m -	RMSE cm^3.cm^{-3}	AIC
50 cm	0,20±0,02	3,0.10^{-1}	0,84	0,002	1,2	0,77	0,03	630
100 cm	0,20±0,004	1,5.10^{-7}	0,88	0,003	1,0	0,33	0,02	550
150 cm	0,29±0,03	3,0.10^{-1}	0,85	0,001	1,2	0,60	0,02	492

Figure 8 : Courbes de rétention en eau et paramètres de modélisation (c) réalisée à partir des mesures par la méthode d'évaporation (ku-pF) à 50, 100 et 150 cm de profondeur et comparaison avec des sols naturels de différentes textures (a) et des sols tourbeux et volcaniques (b)

Le potentiel de pression matricielle h est exprimé en pF tel que pF=log(-h) avec h en cm d'eau. Pour chaque couche étudiée (à 50, 100 et 150 cm), une courbe globale a été générée par modélisation à partir de l'ensemble des données des 3 réplicats en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m libre (Peters et Durner, 2008). ρ_{as} est la masse volumique apparente sèche déterminée sur les cylindres de sol prélevés pour la mesure en ku-pF (n=3 par profondeur). θ_r et θ_s représentent respectivement la teneur en eau résiduelle et la teneur en eau à saturation et α, n et m sont des paramètres de forme. L'erreur sur la teneur en eau a été appréciée par la root-mean-square error (RMSE) et l'adéquation du modèle par le Akaike information criterion (AIC). A titre comparatif sont représentées des courbes de rétention en eau modélisées à partir de mesures réalisées sur des sols sableux, limoneux et argileux (Calvet, 2003). Pour les sols tourbeux, la courbe a été tracée à partir des paramètres du modèle de van Genuchten moyens sur 87 échantillons de tourbes de Pologne (Gnatowski et al., 2010) et pour les Andosols, à partir des paramètres de deux horizons d'un Andosol italien (Basile et al., 2003).

III.1.2. Disponibilité de l'eau (eau utile)

La **teneur en eau utile estimée à partir des courbes de rétention modélisées varie entre 50 et 60 % (v/v)**, ce qui correspond à une réserve en eau utile de 4,5 à 6 mm d'eau par cm de sol (Tableau 11). Ces estimations varient selon le modèle de courbe utilisée (annexe 2-6).

Tableau 11 : Teneurs en eau utile estimées à partir des courbes de rétention en eau modélisées

profondeur de prélèvement	$\theta_{pF\ 2}$ $cm^3.cm^{-3}$	$\theta_{pF\ 4,2}$ $cm^3.cm^{-3}$	eau utile % (v/v)	réserve en eau utile mm par cm de sol
50 cm	0,78	0,32	45,8	4,6
100 cm	0,82	0,25	56,7	5,7
150 cm	0,82	0,37	45,1	4,5

La teneur en eau utile a été estimée par la différence entre les teneurs en eau à pF 2 et à pF 4,2 déterminées sur les courbes de rétention en eau modélisées en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (1980) avec m non contraint (Peters et Durner, 2008). Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), une courbe globale a été générée par modélisation à partir de l'ensemble des données des 3 réplicats.

III.1.3. Distribution de taille de pores

La distribution de taille de pores estimée à partir des courbes de rétention modélisées indique que **la majorité des pores de ces matériaux sont de rayon inférieur à 100 µm** et ont une distribution centrée autour d'un rayon équivalent moyen de 2,5 µm à 50 cm et de 1,3 à 1,1 µm à 100 et 150 cm (Figure 9).

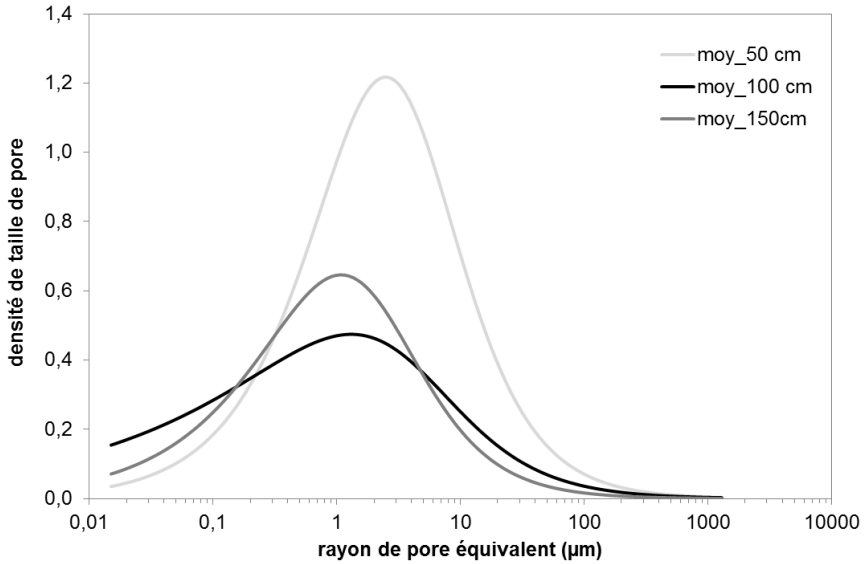


Figure 9 : Distribution de taille de pores estimée à partir des courbes de rétention en eau modélisées pour les trois couches situées à 50, 100 et 150 cm

Les courbes de densité de distribution de taille de pores sont estimées à partir des courbes de rétention en eau modélisées en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m non contraint (Peters et Durner, 2008) et par application de la loi de Jurin-Laplace. Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), une courbe globale a été générée par modélisation à partir de l'ensemble des données des 3 réplicats.

III.2. Mouvements de l'eau dans le sol

III.2.1. Conductivité hydraulique en milieu saturé (K_s)

La **conductivité hydraulique à saturation** (K_s), déterminée au laboratoire avec un perméamètre à charge constante, varie de **2.10^{-6} à 1.10^{-3} $m.s^{-1}$** selon les couches (Tableau 12). Le coefficient de variation oscille entre 30 et 150 %, indiquant que la variabilité peut être conséquente au sein d'une couche. La plupart des couches ont des valeurs de K_s comprises entre 5.10^{-5} et 5.10^{-4} $m.s^{-1}$, ce qui correspond à une perméabilité moyenne à grande (Calvet, 2003). Les couches 12 et 18 montrent une plus grande perméabilité (K_s>10^{-4} $m.s^{-1}$) tandis que la couche 23 a une conductivité plus faible. L'ensemble des couches peuvent être considérées comme des matériaux **semi-perméables** (Musy et Soutter, 1991).

De telles valeurs de K_s suggèrent que 0,2 à 0,5 % de la porosité est constituée par des macropores avec des fissures d'au moins 2 mm de diamètre dont la moitié traverse l'horizon (Calvet, 2003).

Tableau 12 : Conductivité hydraulique à saturation (K_s) pour 11 couches du Technosol

couche	profondeur cm	épaisseur cm	K_s $m.s^{-1}$	t_{5cm} min	t_{couche} min
1	5 - 10	18	$7.10^{-5} \pm 8.10^{-5}$	24	41
1/2	16 - 21	8	$2.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	5,5	5,6
9	45 - 50	13	$1.10^{-4} \pm 5.10^{-5}$	6,8	16
11	65 - 70	3	$9.10^{-5} \pm 6.10^{-5}$	9,2	5,4
12	70 - 75	14	$1.10^{-3} \pm 4.10^{-4}$	0,7	1,8
14-14'	85 - 90	9	$5.10^{-5} \pm 2.10^{-5}$	22	32
16'	100 - 105	13	$4.10^{-4} \pm 4.10^{-4}$	15	4,9
18	120 - 125	22	$1.10^{-3} \pm 4.10^{-4}$	0,7	2,8
19	135 - 140	15 *	$1.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	199	21
22	155 - 160	15	$1.10^{-4} \pm 2.10^{-4}$	168	17
23	165 - 170	15	$2.10^{-6} \pm 1.10^{-6}$	612	1400

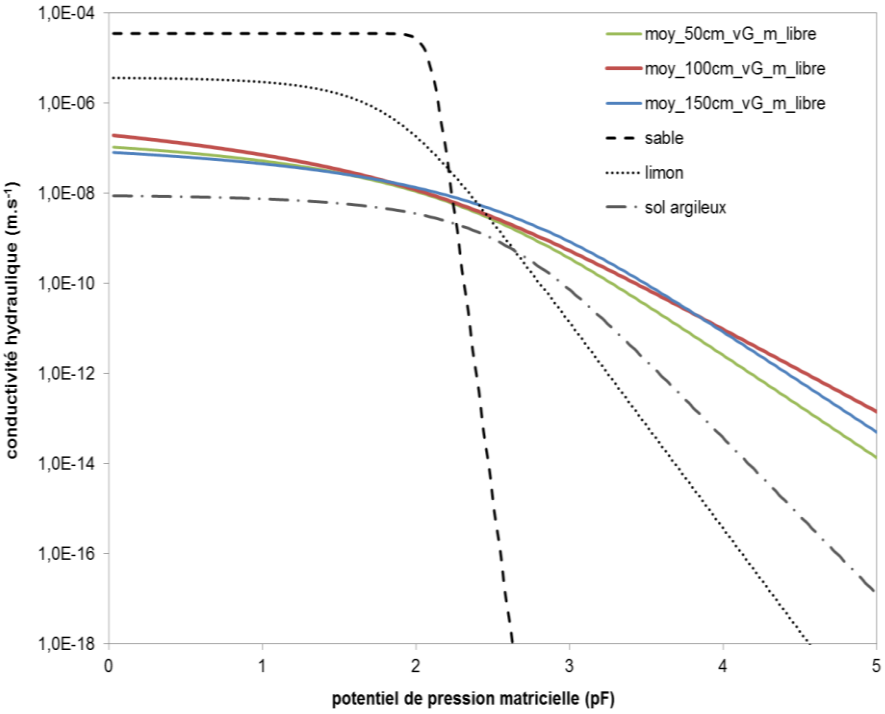
**en considérant que les couches 19 à 21 ont les mêmes propriétés hydriques*
La moyenne et l'écart-type des valeurs de K_s, déterminée au laboratoire (perméamètre à charge constante) pour chaque couche ont été calculés sur trois répétitions. Les temps moyens nécessaires pour traverser 5 cm de sol (t_{5cm}) et la couche entière dans laquelle ont été prélevés les cylindres (t_{couche}) ont été calculés avec la valeur moyenne de K_s.

III.2.2. Conductivité hydraulique en milieu non saturé (K(h))

La conductivité hydraulique dans le sol non saturé en eau a été approchée i) par la méthode par évaporation (ku-pF) sur des cylindres de sol non perturbés prélevés à 50, 100 et 150 cm le long du profil et ii) par des mesures d'infiltrométrie *in situ* à la surface du bassin de décantation.

Les courbes de conductivité hydraulique modélisées à partir des mesures par la méthode par évaporation sont similaires pour les trois couches étudiées (50, 100 et 150 cm) (Figure 10). La comparaison avec des courbes générées pour des sols de différentes textures (Calvet, 2003) montre une fonction de conductivité hydraulique K(h) se rapprochant plutôt de celle d'un **sol argileux** avec une conductivité qui reste élevée pour des potentiels de pression élevés (ou des teneurs en eau faibles). En revanche, les conductivités hydrauliques à saturation (de 2.10^{-7} à 6.10^{-6} $m.s^{-1}$) y sont plus fortes que dans un sol argileux (Figure 10). Par rapport aux valeurs de K_s déterminées en laboratoire (III.2.1), la modélisation sous-estime les valeurs de K_s, suggérant que le modèle de Mualem (Mualem, 1976) n'est peut-être pas le mieux adapté à ce type de milieu. En outre, il est montré que le K_s extrapolé à partir de la modélisation est, en moyenne, un ordre de grandeur plus petit que le K_s mesuré. Le paramètre τ, qui prend en considération la connectivité et la tortuosité des pores, est négatif pour les trois couches. Dans ce cas, ce paramètre n'a pas de réelle signification physique et peut être considéré comme un paramètre de forme (Schaap et Leij, 2000).

La conductivité hydraulique proche de la saturation a été déterminée *in situ* **par infiltrométrie** en octobre 2010 et en mai 2011 pour l'horizon de surface. Le taux d'infiltration semble plus faible en mai 2011, ce qui pourrait être lié à un état hydrique initial du sol plus faible (Figure 11). Il est également possible que le sol développe un caractère hydrophobe en surface, ce qui expliquerait la faible infiltration et l'absence de bulbe d'infiltration visible après les tests d'infiltrométrie. Cependant, les valeurs de K_s extrapolées à partir de l'ajustement d'une courbe exponentielle sur les points expérimentaux sont comparables entre 2010 et 2011 (K_s $=8.10^{-5}\pm4.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ en 2010 et K_s $=5.10^{-5}\pm1.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ en 2011) mais restent inférieures à celles obtenues au laboratoire sur l'horizon de surface avec un perméamètre à charge constante (K_s $=1.10^{-4}\pm1.10^{-4}$ $m.s^{-1}$) (annexe 2-7).



prof. cm	K_s $m.s^{-1}$	τ -	RMSE $m.s^{-1}$	AIC
50	$3{,}0.10^{-7}$	-1,7	$1{,}6.10^{-8}$	630
100	$6{,}3.10^{-6}$	-2,5	$1{,}5.10^{-8}$	550
150	$2{,}1.10^{-7}$	-1,6	$6{,}6.10^{-9}$	492

Figure 10 : Courbe de conductivité hydraulique K(h) et paramètres de modélisation à partir des mesures par la méthode par évaporation (ku-pF) à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) le long du profil du Technosol

Le potentiel de pression matricielle h est exprimé en pF tel que pF=log(-h) avec h en cm d'eau. Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), une courbe globale a été générée par modélisation à partir de l'ensemble des données des 3 réplicats en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m libre et le modèle de Mualem (Mualem, 1976) (Peters et Durner, 2008). K_s est la conductivité hydraulique à saturation et τ un paramètre empirique. L'erreur sur la conductivité a été appréciée par la root-mean-square error (RMSE) et l'adéquation du modèle par le Akaike information criterion (AIC). A titre comparatif sont représentées des courbes de rétention en eau modélisées à partir de mesures réalisées sur des sols sableux, limoneux et argileux avec le modèle de Mualem (Calvet, 2003).

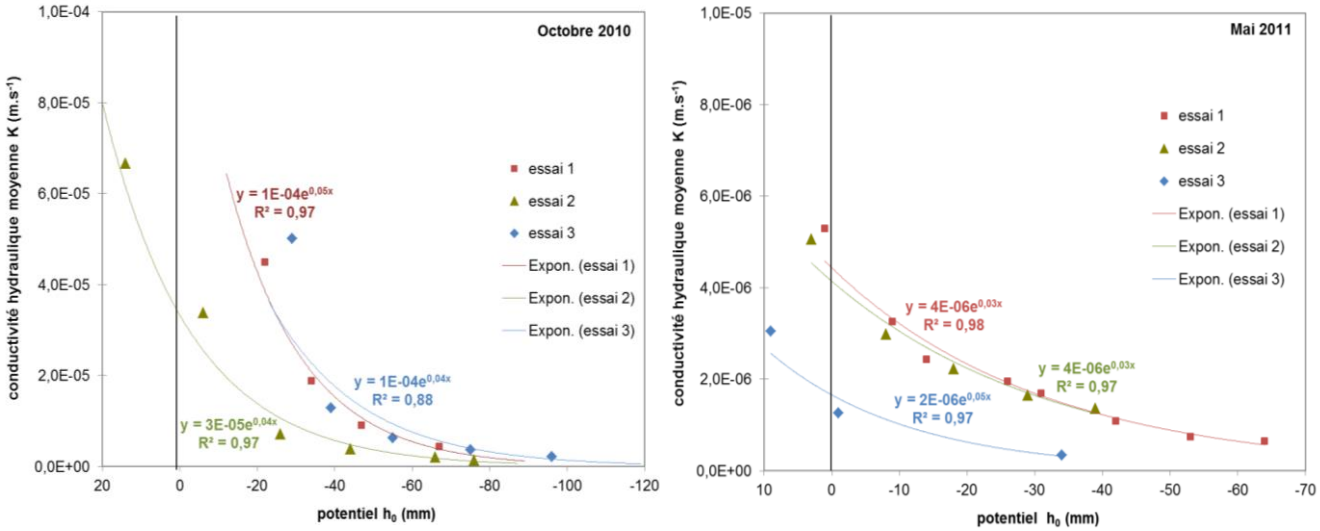


Figure 11 : Courbes de conductivité hydraulique moyenne au voisinage de la saturation déterminées à partir des essais d'infiltrométrie *in situ* sur le bassin de décantation en octobre 2010 et en mai 2011

Les points correspondent aux conductivités hydrauliques moyennes estimées à partir des mesures d'infiltrométrie pour chaque potentiel d'infiltration (h_0) imposé. Une courbe de tendance exponentielle $K(h)= K_s \exp(\alpha h)$ a été ajustée sur les points afin de déterminer une conductivité hydraulique à saturation apparente (K_s).

IV. Discussion

IV.1. Distribution des propriétés physiques et hydriques le long du profil en lien avec la structure et les constituants

Le Technosol est composé de **matériaux fins** (fractions inférieures à 50 µm majoritaires) mais qui montrent une potentialité à s'agréger sous forme d'associations de la taille des sables stables à l'eau mais qui se dissocient sous l'action des ultrasons. Ces matériaux présentent des **surfaces spécifiques** (SSA) **élevées** et de **très faibles masses volumiques apparentes sèches** (ρ_{as}) en lien avec une **forte porosité**, principalement composée de **pores capillaires** (ε_{cap}) (de diamètre équivalent entre 0,2 et 10-30 µm) avec une faible contribution des macropores (de diamètre équivalent supérieur à 200 µm) (corrélation de Spearman, $\rho_{as}/\varepsilon_{cap}$: r_s=-0,69, p=0,02 ; ρ_{as}/SSA : r_s=-0,88, p=0,001) (annexe 2-8). Ces caractéristiques de l'espace poral expliquent la **forte capacité de rétention en eau** et le caractère **thixotrope** développé par ces matériaux.

Par rapport à la circulation de l'eau dans le sol, ces matériaux peuvent être considérés comme **semi-perméables** en conditions saturées avec des nuances entre les couches. En revanche, en conditions insaturées, l'infiltration de l'eau semble relativement lente lorsque le milieu est sec en surface. Ces matériaux montrent une **sensibilité à la dessiccation**, plus ou moins forte selon les couches, entraînant des phénomènes de perte irréversible de volume (retrait) et de de capacité de rétention en eau (diminution de la porosité capillaire après séchage).

Ces propriétés physiques et hydriques varient selon les couches en lien avec leur structure et la nature de leurs constituants. Par rapport à l'ensemble du profil, les couches du **groupe 2** (9, 12, 14, 16, 18 et 22), de **structure friable**, se distinguent par leurs **fortes surfaces spécifiques et porosités capillaires** et corrélativement leurs très faibles masses volumiques apparentes sèches. Elles sont de texture limono-argileuse et montrent une fraction argileuse stable à l'eau faible et une fraction de limons grossiers stable à l'eau élevée. Ces matériaux semblent davantage sensibles à la dessiccation (perte irréversible de la capacité de rétention en eau). Leur perméabilité est variable et plus élevée dans les couches 12 et 18, ce qui pourrait être lié à la présence de fissures ouvertes avec des revêtements d'oxydes de Mn et/ou de calcite (chapitre 1-1). Les propriétés physiques et hydriques de ces couches pourraient être expliquées en partie par leur composition dominée par les **oxydes de Mn** (Tableau 13) ; ces phases minérales développant de fortes surfaces spécifiques (jusqu'à 100-200 $m^2.g^{-1}$) (McKenzie, 1980) et pouvant héberger des molécules d'eau dans leur structure en tunnel ou en feuillets (McKenzie, 1989).

Par rapport aux couches du groupe 2, les couches du **groupe 1** (2, 11, 19, 23 et 24), de **structure compacte laminaire**, ont, excepté la couche 19, des surfaces spécifiques et des porosités capillaires plus faibles et corrélativement des masses volumiques apparentes sèches plus fortes. Leur fraction argileuse stable à l'eau est plus importante. Leur texture est variable, plus sableuse pour les couches 2 et 11 et plus argileuse pour la couche 19. Leur perméabilité peut être faible (couche 23) et pourrait être liée à la structure compacte laminaire.

L'**horizon de surface** se distingue par sa plus forte masse volumique apparente sèche et ses plus faibles porosité et surface spécifique et sa perméabilité importante, probablement en lien avec sa **texture plus sableuse** et sa **structure grumeleuse**.

Ces couches sont caractérisées par leur richesse relative en matière organique, minéraux allophaniques et hydroxydes de Fe (ferrihydrite), qui peuvent expliquer certaines propriétés physiques des matériaux (Tableau 13). Ces phases peu cristallisées développent également de fortes surfaces spécifiques : surface spécifique calculée de 1000 $m^2.g^{-1}$ pour les allophanes (Wada, 1989) et surface de 200-500 $m^2.g^{-1}$ pour la ferrihydrite (Schwertmann et Taylor, 1989). Elles contribuent à la grande capacité de rétention en eau des sols où elles sont présentes, *e.g.* Andosols (AFES, 2008) (IV.3.1).

Tableau 13 : Corrélation entre les propriétés physiques et les constituants

propriétés physiques	constituants				
	allophanes	**ferrihydrite**	**Mn_d**	**C_{org}**	**$CaCO_3$**
ρ_{as}	+ (p=0,04)		- (p=0,010)	+ (p=0,001)	
ε_{cap}					
SSA				- (p=0,01)	
K_s					
$S_{texture}$				+ (p=0,05)	
A_{fract_eau}	+ (p=0,004)	+ (p=0,03)	- (p<0,0001)	+ (p=0,004)	

Propriétés physiques : ρ_{as} : masse volumique apparente sèche ; ε_{cap} : porosité capillaire ; SSA : surface spécifique ; K_s : conductivité hydraulique à saturation, $S_{texture}$: taux de sables lors de la texture sans décarbonatation ; A_{fract_eau}: taux d'argiles lors du fractionnement granulodensimétrique à l'eau.

Constituants : $CaCO_3$: taux de carbonates ; allophanes : taux d'allophanes estimé avec Si_o ; ferrihydrite : taux de ferrihydrite estimé avec Fe_o ; Mn_d : taux de Mn extrait au CBD (Mn sous forme amorphe et d'oxydes plus ou moins bien cristallisés) et C_{org} : taux de carbone organique.

Les corrélations positives significatives au seuil de significativité de 5 % sont indiquées par « + » et les négatives par « - ». Les p-values associées sont entre parenthèses (matrice de corrélation de Spearman, annexe 2-8).

IV.2. Fertilité et transfert des métaux

Par rapport à la **fertilité physique**, la **réserve en eau utile de ces matériaux est importante**, permettant d'assurer l'alimentation hydrique des plantes. Cependant, la modélisation de la courbe de rétention en eau pourrait surestimer la quantité d'eau biodisponible ; une partie plus grande de l'eau pouvant être fortement retenue dans des pores de petite taille et se révéler non accessible aux plantes. En outre, la présence de couches compactes pourrait être une contrainte à la pénétration et au développement des racines (chapitre 3-2).

Par rapport aux **risques de transfert**, les matériaux offrent une forte surface de contact (surface spécifique) entre la phase liquide et la phase solide, constituée de phases minérales réactives vis-à-vis des métaux. La forte porosité capillaire permet la grande capacité de rétention de l'eau dans le sol et pourrait également contribuer à piéger et/ou à ralentir la migration des solutés, à l'image du piégeage de la chlordécone dans la microstructure fractale générée par les agrégats d'allophanes dans les sols volcaniques (Chevallier, 2008 ; Woignier, 2012). L'infiltration et la circulation de l'eau dans le sol dépend de son degré de saturation. La conductivité hydraulique peut se révéler importante lorsque le milieu poreux est saturé mais varie selon les couches. Ainsi, certaines pourraient être un frein pour les écoulements à l'échelle du profil et sur toute la profondeur du bassin de décantation jusqu'à la nappe d'eaux souterraines.

Ainsi, l'ensemble de ces paramètres sont plutôt favorables à des phénomènes de transfert des métaux limités et/ou lents à l'échelle du profil et vers les eaux souterraines.

IV.3. Pédogenèse

IV.3.1. Des propriétés hydriques analogues avec certains sols naturels

Le Technosol présente des propriétés physiques et hydriques analogues à celles rencontrés dans certains **sols naturels** dont les **Andosols** et en particulier les sols développés sur des matériaux volcaniques, les **Histosols** ou tourbes et les **sols manganifères.**

Les **Andosols** sont caractérisés par une faible masse volumique apparente sèche en relation avec une forte microporosité (0,6 à 0,9 $cm^3.cm^{-3}$) due à une structure grumeleuse très fine ou en micro-agrégats stables à l'eau (AFES, 2008). La porosité capillaire importante (75 à 97% de la porosité totale) de ces sols explique leur forte capacité de rétention en eau ainsi que leur sensibilité à la dessiccation. Le séchage peut entraîner un fort retrait (jusqu'à 60-80%) ainsi que des effets irréversibles sur la stabilité des agrégats et les propriétés hydriques (perte de la capacité de la rétention en eau et augmentation de la conductivité hydraulique) en modifiant la porosité (diminution de la porosité capillaire et augmentation de la macroporosité) (Bartoli *et al.*, 2007).

Les **Histosols** (ou tourbes) possèdent également une capacité de stockage de l'eau importante en relation avec leur forte porosité (0,8 à 0,98 $cm^3.cm^{-3}$) et leur faible masse volumique apparente (0,02 à 0,25 $g.cm^{-3}$), qui dépend de la nature des débris végétaux qui les composent et de leur degré d'évolution (AFES, 2008). Leur teneur en eau à saturation varie de 0,75 jusqu'à 0,98 $cm^3.cm^{-3}$ et celle au point de flétrissement (pF 4,2) peut atteindre 0,5 $cm^3.cm^{-3}$ pour certaines tourbes (Figure 8). Leur teneur en eau utile varie de 0,2 à 0,6 $cm^3.cm^{-3}$ (Gnatowski *et al.*, 2010).

Certains **sols manganifères** sont également caractérisés par une faible masse volumique apparente sèche, une forte porosité, qui peut atteindre 0,88 $cm^3.cm^{-3}$ et qui contribue à la forte capacité de rétention en eau de ces sols (Bourgault et Rabenhorst, 2011).

IV.3.2. Conditions de pédogenèse

Par rapport aux conditions de pédogenèse, les propriétés physiques et hydriques des matériaux suggèrent que les phénomènes de transfert de solutés et de redistribution à l'échelle du profil sont limités et/ou lents. En outre, l'alternance de couches avec des propriétés différentes entre elles et analogues à celles développées dans des sols différents (Andosols, sols manganifères) pourrait entraîner une évolution pédogénétique particulière de ce profil stratifié. Chaque couche pourrait être le siège de processus différents et/ou d'intensité différente.

Conclusion de la partie 2

L'analyse des paramètres physiques et chimiques d'un ensemble de couches du profil du Technosol montre que ces matériaux sont caractérisés, sur le plan chimique, par un pH alcalin et une forte CEC saturée et sur le plan hydrique, par une forte capacité de rétention en eau en lien avec une forte porosité capillaire. Ces caractéristiques confèrent au profil une fertilité chimique et une réserve en eau utile satisfaisante qui explique en partie l'installation d'un couvert végétal dense. La disponibilité des métaux, mesurée par différentes extractions chimiques, est faible et ce, quel que soit l'élément considéré. Cette faible biodisponibilité est le résultat de facteurs chimiques et physiques qui limitent la solubilisation des métaux et leur transport et de l'association des métaux avec des phases porteuses minérales ayant une forte capacité de rétention de ces éléments *(e.g.* (hydr)oxydes de Mn). Enfin, au plan de la pédogenèse, les propriétés physiques et chimiques montrent des analogies avec certains sols naturels (volcaniques, carbonatés, manganifères), qui ont des propriétés qui cohabitent rarement en milieu naturel. Il en résulte qu'au plan taxonomique, le profil relève d'une dénomination complexe. Selon la WRB, le sol pourrait être un Spolic Technosol (Calcaric, Laxic, Hydric, Thixotropic, Andic, Toxic). Dans ces conditions, la pédogenèse installée sur ces matériaux stratifiés qui montrent des propriétés de sols naturels est le produit d'un matériau parent où les conditions coexistent rarement dans le milieu naturel (*e.g.* Andosols carbonatés).

Partie 3

Evolution des matériaux sous l'influence du climat et de la végétation

Introduction de la partie 3

La première partie et la deuxième partie ont permis d'établir des scénarios de formation et de fonctionnement du Technosol, à partir de l'étude du profil et de l'analyse des constituants et des propriétés chimiques et physiques sur un ensemble de couches. L'objectif de cette troisième partie est de suivre l'évolution des matériaux, qui ont été caractérisés, sous l'influence du climat et de la végétation. Cette approche dynamique a d'abord été appliquée à une échelle globale en suivant les flux en dispositifs lysimétriques de grande taille. Puis, une attention particulière a été portée aux processus rhizosphériques, en considérant que les racines sont un acteur majeur d'altération des matériaux en profondeur. Dans ce but, la distribution des racines le long du profil a été étudiée et le sol rhizosphérique de certaines couches a été caractérisé. L'exsudation racinaire d'acides organiques a été simulée à travers des expériences en colonne.

Cette partie est organisée en trois chapitres :

- Chapitre 3-1 : Evolution des matériaux sous l'influence des facteurs environnementaux (dynamique des flux)
- Chapitre 3-2 : Influence des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux du Technosol
- Chapitre 3-3 : Simulation de l'exsudation racinaire d'acides organiques – expériences en batch et en colonne de laboratoire

Chapitre 3-1 : Evolution des matériaux sous l'influence des facteurs environnementaux (dynamique des flux)

I. Introduction

Les analyses des prélèvements effectués le long du profil du Technosol ont permis d'identifier les processus de formation du Technosol (partie 1) et d'établir des hypothèses de fonctionnement, notamment la faible disponibilité des métaux liée à la présence de phases minérales réactives vis-à-vis des métaux et de facteurs chimiques (pH alcalin, milieu carbonaté, forte capacité d'échange cationique) et physiques (forte porosité et capacité de rétention en eau) (partie 2).

L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'évolution des matériaux sous l'action de plusieurs facteurs pédogénétiques (climat et organismes vivants) à partir du suivi de la **dynamique des flux** d'éléments dans le sol. Résultantes des processus de transport, d'altération et d'accumulation, les flux renseignent sur le fonctionnement du sol et sa pédogenèse, ainsi que sur les risques liés à la présence de métaux et d'autres substances polluantes.

Démarche : la dynamique des flux hydriques et d'éléments sous l'influence des facteurs environnementaux (climat, organismes vivants) a été étudiée pendant trois années à partir de **dispositifs lysimétriques**. Deux monolithes de sol intact du bassin de décantation (2 m de haut - 1 m² de surface) ont été prélevés et installés à la station expérimentale du GISFI. Trois modalités de couvert végétal ont été appliquées au cours des trois années : i) végétation spontanée, ii) terre nue et iii) couvert de luzerne. Les conditions climatiques, la masse des lysimètres et le débit de drainage ont été suivis en continu afin d'établir des bilans hydriques. L'humidité, la tension du sol et la température ont été mesurées à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm). Les solutions du sol prélevées à ces trois profondeurs ainsi que les percolats ont été collectés et une gamme d'éléments a été analysée (C organique et inorganique, métaux, cations et anions majeurs). Enfin, la détermination des débits hydriques et des concentrations dans les percolats a permis de calculer les flux d'éléments lixiviés.

II. Fonctionnement hydrodynamique

II.1. Bilan hydrique à l'échelle du lysimètre

II.1.1. Bilan global

Les variations de masse des lysimètres montrent une **alternance de périodes de recharge et de diminution des réserves en eau**, qui dépendent de la pluviométrie, du drainage et de l'évapotranspiration réelle (ETR) (Figure 1). Les deux lysimètres ont suivi la même évolution. Les colonnes se rechargent en eau à partir de la fin de l'été ou du début de l'automne jusqu'au début de l'hiver, à l'exception de la première année pendant laquelle le drainage est quasiment inexistant (P3) et l'accumulation d'eau dure jusqu'au printemps. Les deux années suivantes, les périodes de recharge (P5 et P7) sont plus courtes et les quantités accumulées plus faibles. Les périodes de diminution des réserves en eau (P6 et P8) (printemps et été) sont de plus en plus précoces et longues au fur et à mesure des années.

Tableau 1 : Bilans hydriques annuels pour les lysimètres A et B en fonction du couvert végétal : végétation spontanée (VS), terre nue (TN) et luzerne (MF)

période	modalité végétation	lysimètre	pluviométrie cumulée	drainage cumulé		ETR cumulée	
			$L.m^{-2}$	$L.m^{-2}$	%	$L.m^{-2}$	%
septembre 2009 - septembre 2010	VS	A	803	3,6	0,4	643	80
		B		0,5	0,1	664	83
septembre 2010 - septembre 2011	TN	A	757	177	23	456	60
		B		87,3	12	450	59
septembre 2011 - septembre 2012	MF	A	785	254	32	929	118
		B		249	32	969	123

Le drainage et l'évapotranspiration réelle sont exprimés en $L.m^{-2}$ et en % de la pluviométrie cumulée.

L'ETR explique la majeure partie de la sortie d'eau des lysimètres. Elle représente plus de 50 % de la pluviométrie incidente sur une année (Tableau 1). Le bilan entre pluviométrie et ETR est négatif durant les périodes estivales. Il est maximal en présence de couvert végétal. Il atteint -200 mm en août 2009 et -300 mm en août 2012. La part du **drainage** dans le bilan hydrique dépend des années mais reste inférieure à celle de l'ETR. Elle atteint au maximum 32 % de la pluviométrie incidente sur l'année 2012 (Tableau 1). Les différents termes du bilan hydrique (précipitations, ETR, drainage et capacité de stockage) dépendent des **conditions climatiques** et de la **végétation** ainsi que des **propriétés hydriques des matériaux**.

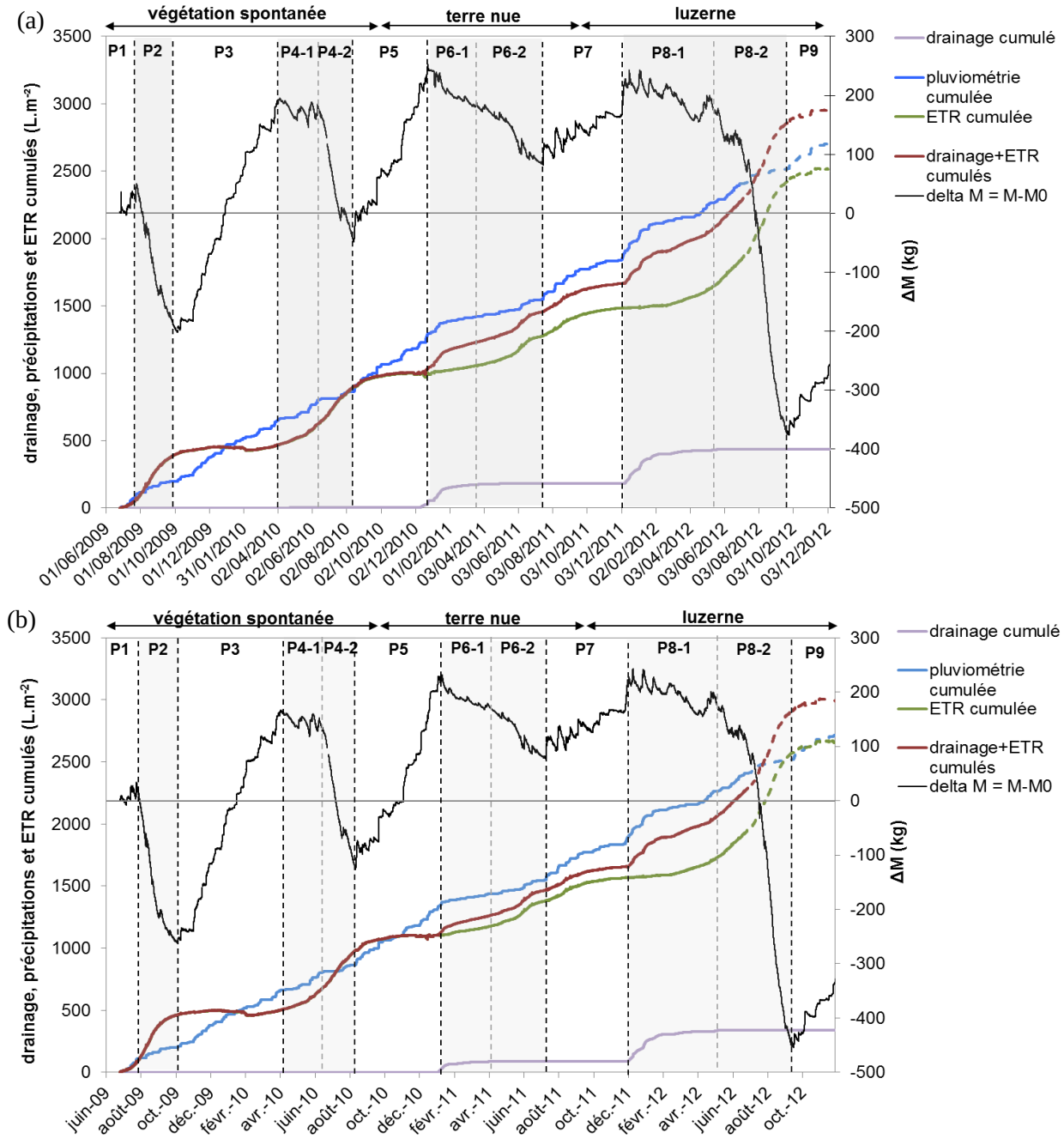


Figure 1 : Bilan hydrique pour les lysimètres A (a) et B (b) sur les trois années de suivi (2009-2012)
L'évapotranspiration réelle (ETR) a été calculée à partir des données de variation de masse du lysimètre, du débit de drainage et de la pluviométrie. ΔM représente la différence entre la masse mesurée et la masse du lysimètre lors de son installation (t_0). Les variations de ΔM permettent de définir des périodes (P1 à P8). Les périodes de diminution de la masse du lysimètre (P2, P4, P6 et P8) peuvent être subdivisées en fonction de l'intensité de la pente (P4-2) ou de la présence de drainage (P6-1 et P8-1). A partir de juillet 2012, les données de pluviométrie proviennent de la station Météo France d'Essey (54) (courbes en pointillés).

II.1.2. Relevés météorologiques

Entre 2009 et 2012, la pluviométrie annuelle oscille entre 690 et 840 mm, l'année 2011 étant plus sèche que les autres. La température annuelle varie entre 9 et 10°C avec des températures extrêmes observées sur la période de -20°C et 37°C (Figure 2).

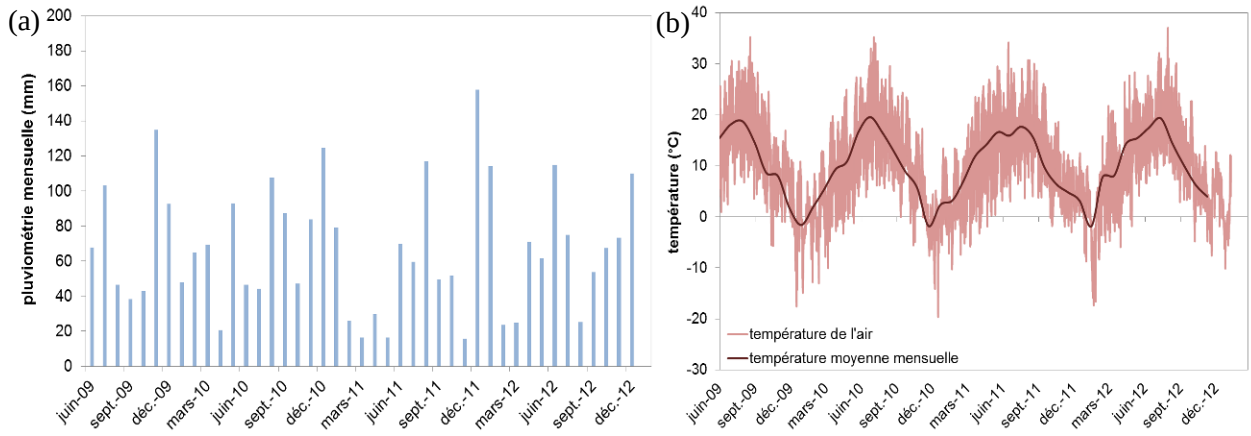


Figure 2 : Pluviométrie (a) et température (b) au cours des 3 années (de juin 2009 à décembre 2012)

II.1.3. Evapotranspiration

L'ETR, déduite du bilan hydrique à l'échelle des lysimètres, suit les fluctuations saisonnières de la température de l'air et de la luminosité. Elle est maximale en été et minimale, voire nulle, en hiver. Cependant, le couvert végétal influence fortement l'ETR, qui est plus faible en 2011 en l'absence de végétation, même si la température moyenne estivale de 2011 est plus faible que celle de 2010 (Figure 3). Elle est maximale durant l'été 2012 avec le couvert de luzerne et culmine à 320 mm au cours du mois d'août 2012, mois marqué par de fortes températures et une faible pluviométrie.

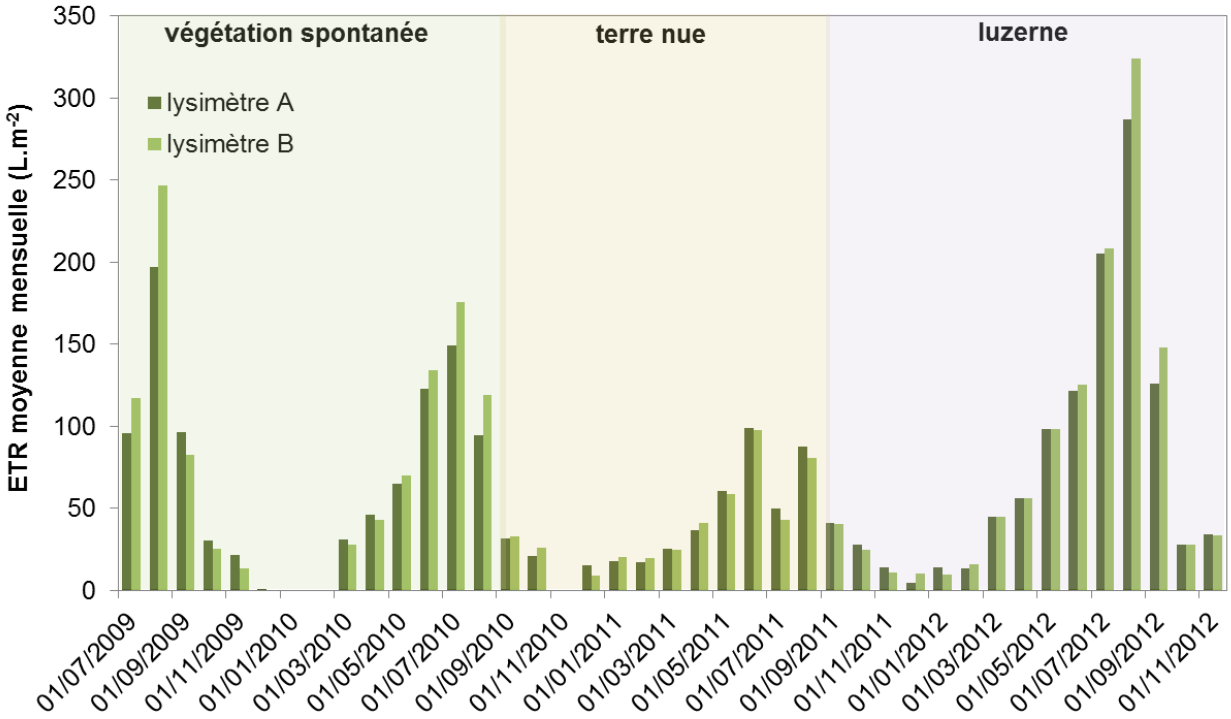


Figure 3 : Evapotranspiration réelle (ETR) mensuelle au cours des trois années de suivi (2009-2012) en fonction du couvert végétal pour les lysimètres A et B

II.1.4. Drainage

Au cours des trois années, il y a eu **deux périodes principales de drainage**. La première année, seuls quelques litres ont percolé à travers le lysimètre A. Les deux années suivantes, le drainage a eu lieu entre décembre et mai pour les deux lysimètres. La durée des périodes de drainage et les quantités de percolats ont augmenté au cours des trois années et sont plus importantes dans le lysimètre A que dans le lysimètre B (Tableau 2).

Tableau 2 : Caractéristiques des périodes de drainage (d1, d2 et d3) dans les lysimètres A et B au cours des trois années de suivi (2009-2012)

	lysimètre A			**lysimètre B**	
	d1	**d2**	**d3**	**d2**	**d3**
date	21/04/10 - 25/05/10	11/12/10 - 29/04/11	08/12/11 - 02/06/12	07/01/11 - 12/04/11	08/12/11 - 17/05/12
période	P4	P6	P8	P6	P8
durée (j)	34	139	177	95	161
quantité de pluies ($L.m^{-2}$)	40	223	396	103	376
quantité de percolats ($L.m^{-2}$)	3	175	254	86	249
flux hydrique ($L.j^{-1}.m^{-2}$)	0,1	1,3	1,4	0,9	1,5
modalité couvert végétal	VS	TN	MF	TN	MF

Pour chaque période de drainage, le flux hydrique a été calculé en divisant la quantité de percolats par la durée.

Dans les deux lysimètres, le drainage se met en place après une période d'accumulation d'eau lorsqu'une certaine masse est atteinte. Ainsi, la variation de masse ΔM au début de la période de drainage est respectivement de 220 kg pour la période d2 et de 222 kg pour la période d3 pour le lysimètre A et de 223 kg et 229 kg pour le lysimètre B (Figure 4). **Cette masse critique, stable dans le temps et proche pour les deux lysimètres, correspond à un état de saturation en eau du sol, nécessaire au déclenchement des écoulements à l'échelle du lysimètre. De même, l'arrêt du drainage semble conditionné par une masse en dessous de laquelle la percolation cesse** (ΔM de 168 kg pour le lysimètre B et de 166 kg (d2) et 127 kg (d3) pour le lysimètre A). La masse en fin de la période de drainage d3 dans le lysimètre A est plus faible en raison de la durée plus longue du drainage que dans le lysimètre B avec un faible débit de drainage au cours d'une période de forte évapotranspiration. La première période de percolation du lysimètre A (d1) ne respecte pas ce critère de masse, puisque le drainage commence pour un ΔM de 178 kg. Cependant, vue la faible intensité de percolation (3 L), cette période peut ne pas être prise en considération. Le début des périodes de drainage coïncide avec des teneurs en eau élevées, en particulier à 50 et 150 cm (Figure 4).

Le drainage nécessite une période de recharge en eau suffisante pour atteindre un état de saturation en eau du sol et est donc conditionné par les conditions météorologiques et le couvert végétal. Il débute généralement au début de l'hiver après les pluies automnales et pendant une période de faible évapotranspiration. Il dépend également de l'intensité de la diminution des réserves en eau au cours de la période estivale précédente. En effet, une pluviométrie printanière et estivale faible accompagnée d'une évapotranspiration forte en raison du développement de la végétation peut entraîner une forte diminution des réserves en eau du sol et une recharge, même importante, ne sera pas suffisante pour atteindre le niveau de saturation nécessaire au drainage (cas de l'année 2012-2013).

Le flux hydrique est limité aux périodes de drainage et reste nul la majorité du temps. Il varie au cours des périodes de percolation, le débit s'amenuisant généralement en fin de période. Dans le lysimètre A, le flux hydrique global pour les deux périodes de drainage (d2 et d3) est similaire de l'ordre de 1,3-1,4 $L.j^{-1}.m^{-2}$ tandis que pour le lysimètre B, il passe de 0,9 (d2) à 1,5 (d3) $L.j^{-1}.m^{-2}$ (Tableau 2).

II.1.5. Stockage

D'après les caractérisations des propriétés hydriques, ces matériaux possèdent une forte capacité de rétention en eau (chapitre 2-2). En considérant une porosité capillaire moyenne de 80 %, une quantité approximative de 1 500 L d'eau peut être stockée dans un lysimètre. Lors des périodes estivales, avec une forte évapotranspiration par le couvert végétal, une diminution des stocks d'eau de 700 L a été observée (Tableau 3).

Tableau 3 : Variation de la masse des lysimètres A et B (variation du stock d'eau) en fonction du temps

période	date	modalité végétation	variation de la masse (stock d'eau) kg	
			lysimètre A	lysimètre B
P2	07/09 - 10/09	VS	- 237 (82 j)	- 296 (72 j)
P3	10/09 – 03/10	VS	+ 382 (173 j)	+ 424 (178 j)
P4	03/10 – 08/10	VS	- 228 (140 j)	- 288 (136 j)
P5	08/10 – 01/11	VS-TN	+ 287 (146 j)	+ 356 (146 j)
P6	01/11 – 07/11	TN	- 157 (190 j)	- 153 (190 j)
P7	07/11 – 12/11	TN-MF	+ 141 (144 j)	+ 150 (147 j)
P8	12/11 – 09/12	MF	- 598 (289 j)	- 681 (290 j)

Les variations de masse ont été calculées par différence de la masse au début et à la fin de la période sans prendre en compte les fluctuations au cours de la période.

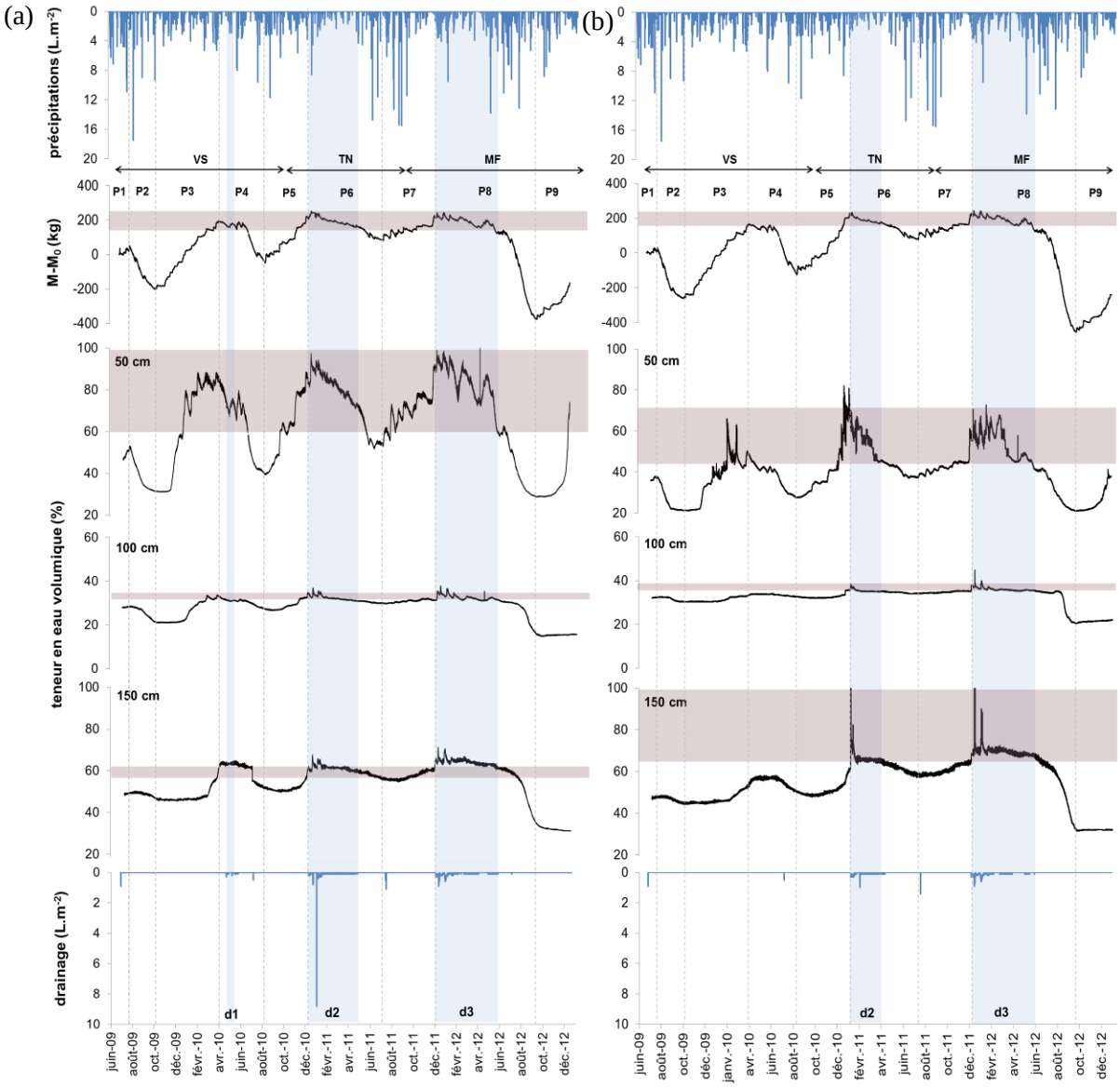


Figure 4 : Evolution de la teneur en eau volumique à 50, 100 et 150 cm en fonction de la pluviométrie et du drainage et critères de drainage pour les lysimètres A (a) et B (b)

Les périodes de drainage (d1, d2 et d3) sont délimitées en bleu et la gamme de variation de la masse et des teneurs en eau entre le début et la fin des périodes de drainage en violet. Les périodes (P1 à P9) définies par rapport aux variations de masse ($\Delta M = M\text{-}M_0$) sont indiquées par des pointillés. Les trois modalités de couvert végétal sont végétation spontanée (VS), terre nue (TN) et luzerne (MF).

II.2. Evolution des paramètres physiques et hydriques à différentes profondeurs

La température, la teneur en eau et la tension du sol ont été suivies en continu à 50, 100 et 150 cm de profondeur dans les lysimètres, permettant ainsi de suivre leur évolution en réponse aux variations des conditions climatiques et de couvert végétal.

II.2.1. Température

L'évolution de la température dans le sol suit celle de la température extérieure et varie entre 2 et 23°C entre les périodes hivernales et estivales. Elle est similaire aux trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) avec des variations atténuées en profondeur (Figure 5). La distribution des températures est semblable dans les deux lysimètres.

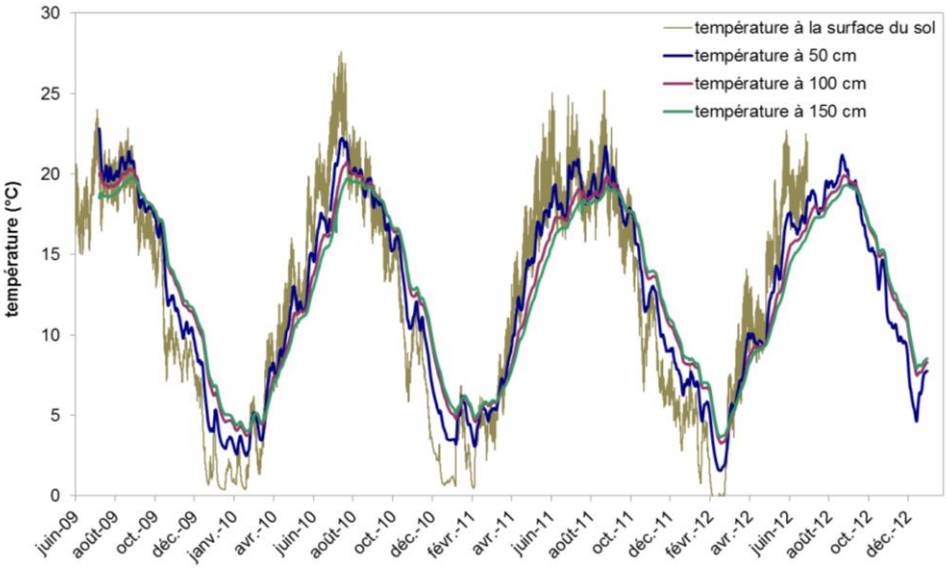


Figure 5 : Evolution de la température à la surface du sol (à la station météorologique) et aux trois profondeurs (50, 100 et 510 cm) dans le lysimètre B

II.2.2. Teneur en eau

Les variations de la teneur en eau volumique dans le sol à 50, 100 et 150 cm de profondeur suivent celles de la masse globale des lysimètres (Figure 4). **La teneur en eau varie fortement à 50 cm et, dans une moindre mesure, à 150 cm alors qu'elle est relativement stable et plus faible à 100 cm**.

- Dans le lysimètre A, la teneur en eau à 50 cm passe de 30 % (v/v) durant les périodes sèches (P2 et fin de P8) à 95-100 % (v/v) au moment de l'atteinte de la saturation précédent le drainage (P6 et P8). A 150 cm, elle varie de 45 à 65-70 % (v/v) et descend à 30 % (v/v) à la fin de l'été 2012. A 100 cm, elle oscille entre 20 et 30 % (v/v) avec quelques pics jusqu'à 35 % (v/v) au début des périodes de drainage (P6 et P8) et descend à 15 % (v/v) à la fin de l'été 2012.
- Dans le lysimètre B, la teneur en eau 150 cm est supérieure à celle à 50 cm et varie entre 30 % (v/v) lors de l'été 2012 et 100 % au moment de l'atteinte de la saturation précédent le drainage (P6 et P8). L'humidité après les périodes de recharge (P4, P6 et P8) augmente chaque année à cette profondeur. La teneur en eau à 50 cm varie fortement entre 20 et 80 % (v/v). La teneur en eau à 100 cm oscille entre 30 et 40 % (v/v) et descend à 20 % (v/v) durant l'été 2012.

Ainsi, l'évolution de la teneur en eau aux trois profondeurs suit la même tendance dans les deux lysimètres, excepté que la teneur en eau à 50 cm est plus faible, celle à 100 cm plus élevée et celle à 150 cm plus variable dans le lysimètre B que dans le A. Durant l'été 2012, sous couvert de luzerne, l'humidité du sol diminue fortement y compris en profondeur (100 et 150 cm) contrairement aux années précédentes où seule la teneur en eau à 50 cm était descendue aussi bas durant l'été 2009 (P2). La réactivité des sondes à un évènement pluvieux dépend de la profondeur et des périodes (Figure 6). Elle est plus forte en surface à 50 cm (Figure 6.a) et à la fin des périodes de recharge en eau et au début des périodes de drainage en décembre 2010 et 2011, durant lesquelles les pluies induisent une

augmentation rapide de la teneur en eau le long du profil (Figure 6.b). L'atteinte momentanée d'une humidité à 100 % pourrait être due à une calibration non adaptée des sondes à la nature particulière de ces matériaux, entraînant une surestimation de la teneur en eau lorsque les matériaux sont très humides.

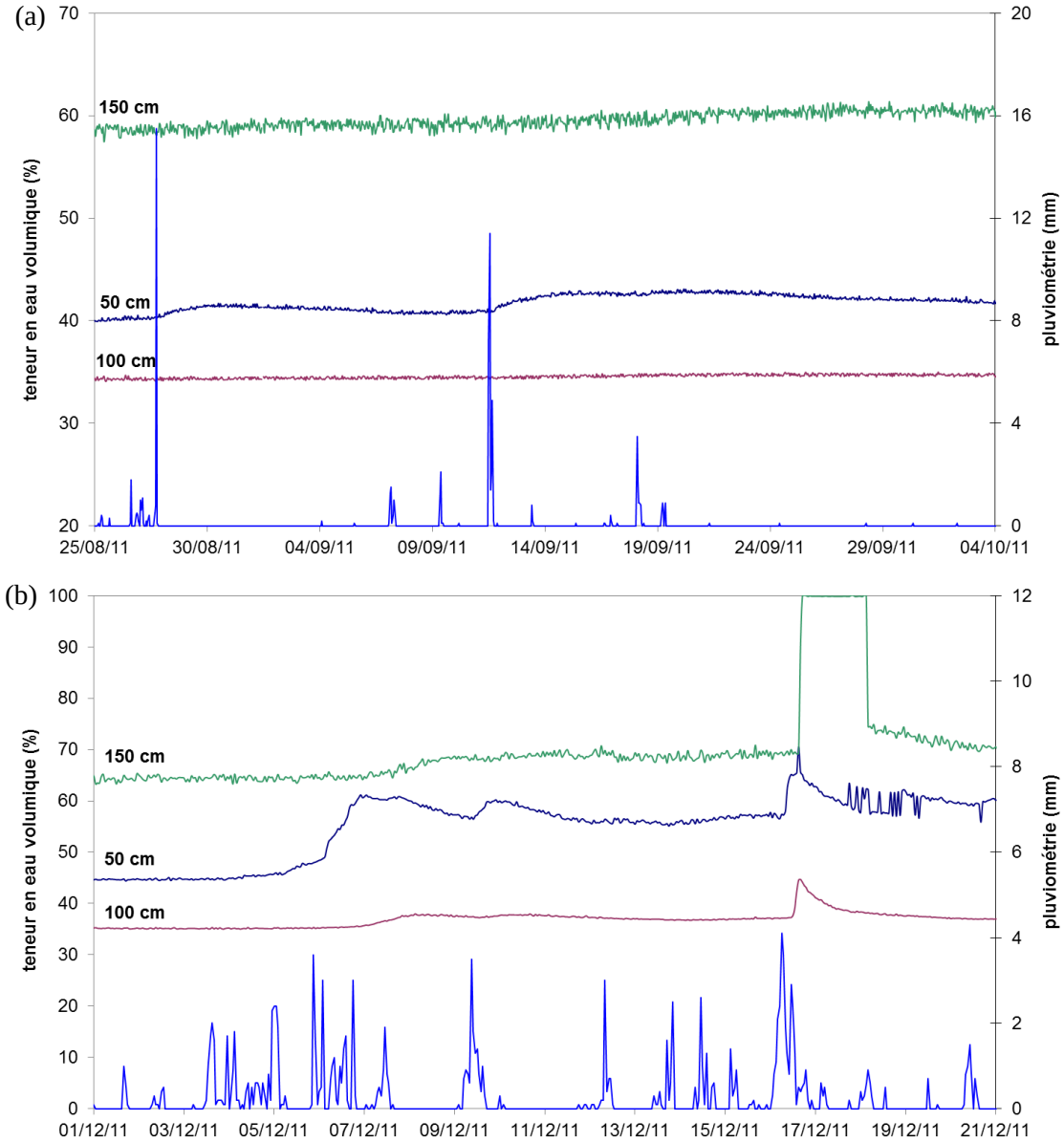


Figure 6 : Exemples de l'évolution de la teneur en eau volumique aux trois profondeurs en réponse à des événements pluvieux intenses au début de la période de recharge à la fin de l'été 2011 (P7) (a) et à la fin de la période de recharge (P7) et au début de la période de drainage (P8) (b) dans le lysimètre B

(a) Durant la période de recharge, la teneur en eau à 50 cm augmente légèrement suite aux évènements pluvieux avant de diminuer lentement tandis que celle à 100 cm reste constante et celle à 150 cm augmente très légèrement en continu.

(b) A la fin de la période de recharge, le drainage débutant le 08/12/11, la réactivité des sondes d'humidité est plus forte. Ainsi, les évènements pluvieux entre le 7 et le 9/12/11 induisent une augmentation relativement forte et rapide de la teneur en eau à 50 cm et plus faible et plus lente des teneurs en eau à 100 et 150 cm. L'évènement pluvieux du 17/12/11 entraîne une augmentation forte et rapide de la teneur en eau aux trois profondeurs.

II.2.3. Tension du sol

La tension du sol, qui décrit l'état de sous-pression par rapport à la pression atmosphérique résultant des forces de capillarité et d'adsorption dans la zone non saturée (Musy et Soutter, 1991), augmente avec la diminution de la teneur en eau. Ainsi, elle est maximale à la fin des périodes de diminution des

réserves en eau (P2, P4, P6 et P8) (Figure 7). A l'inverse, les périodes de drainage, qui font suite à une recharge jusqu'à un état de saturation en eau, correspondent à des tensions très faibles voire nulles.

Les variations de la tension du sol sont nettement plus fortes à 50 cm qu'en profondeur. A 50 cm, la tension peut atteindre 600 kPa (pF 3,8) dans le lysimètre A et 450 kPa (pF 3,6) dans le lysimètre B alors qu'en profondeur (100 et 150 cm), elle ne dépasse pas 50 kPa (pF 2,7).

Le dessèchement à 50 cm est plus fort en présence d'un couvert végétal et d'une forte ETR (fin des périodes P2 et P8) et moindre à la fin de la période P6 en l'absence de végétation (Figure 7).

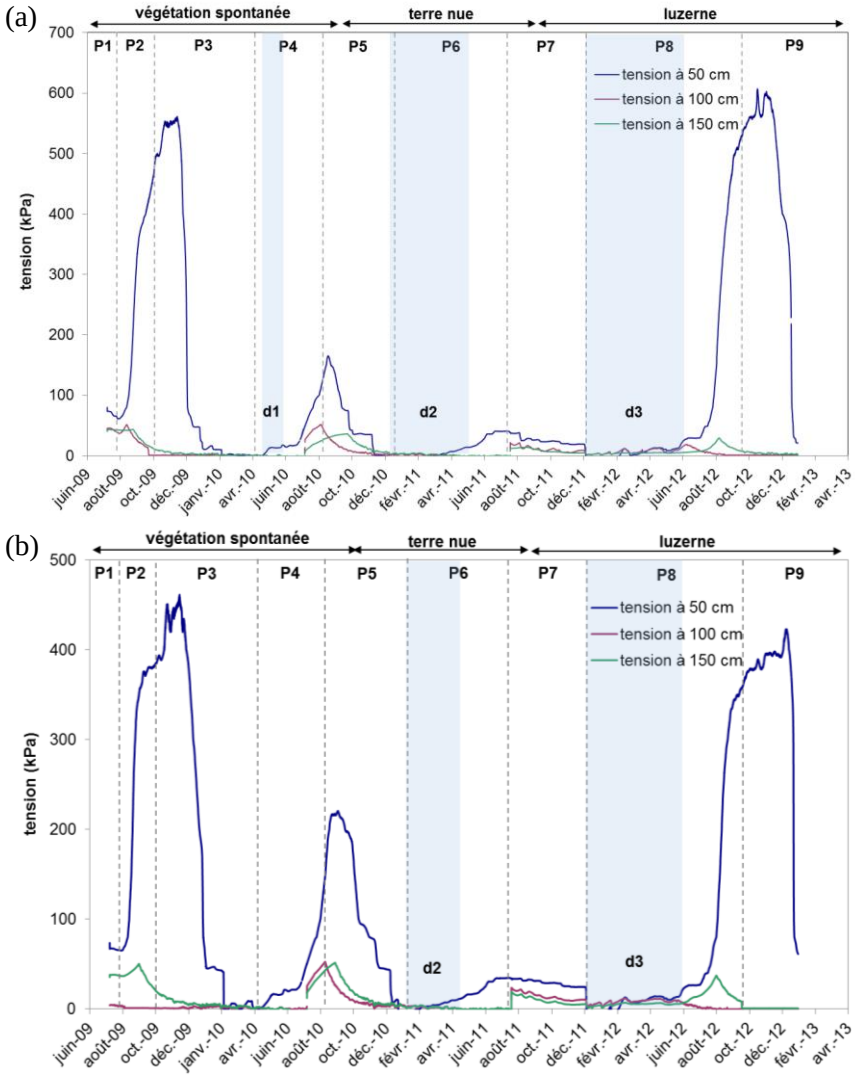


Figure 7 : Evolution de la tension du sol à 50, 100 et 150 cm pour les lysimètres A (a) et B (b)

La tension du sol est exprimée par une grandeur positive (succion matricielle) en kPa. Les périodes de drainage (d2 et d3) sont délimitées en bleu et les périodes (P1 à P9) définies par rapport aux variations de masse ($\Delta M = M-M_0$) sont indiquées par des pointillés. Les trois modalités de couvert végétal sont végétation spontanée (VS), terre nue (TN) et luzerne (MF).

II.2.4. Courbe de rétention en eau

Le suivi de la teneur en eau et de la tension permet d'établir la courbe de rétention en eau (Figure 8). Au cours des périodes de dessèchement (P2, P4 et P8), les courbes tracées à partir des mesures 1) dans le lysimètre et 2) obtenues avec le ku-pF (chapitre 2-2) présentent la même courbure. Elles caractérisent un milieu avec une **forte capacité de rétention en eau** même si, pour une tension donnée, la teneur en eau mesurée dans le lysimètre est plus faible que pour les courbes modélisées. Cette sous-estimation pourrait s'expliquer par la calibration des sondes non adaptée à ces matériaux particuliers.

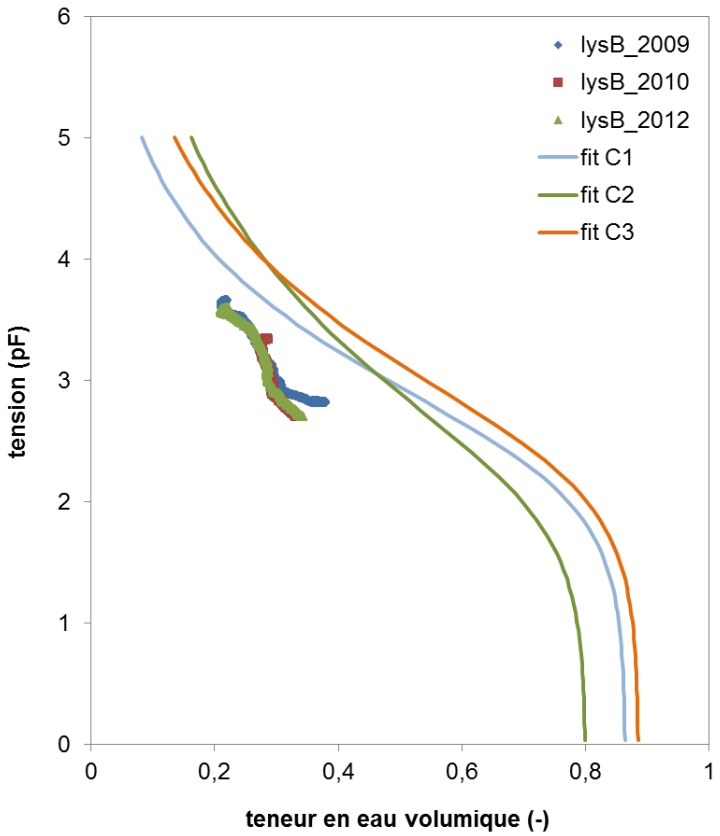


Figure 8 : Courbes de rétention en eau (h(θ)) à 50 cm

Les courbes de rétention en eau ont été tracées à des valeurs de teneur en eau et de tension mesurées à 50 cm pendant les périodes de dessèchement (P2 en 2009, P4 en 2010 et P8 en 2012) dans le lysimètre B.
A titre comparatif figurent également les courbes de rétention en eau modélisées à partir des résultats obtenus avec le ku-pF sur trois cylindres (C1, C2 et C3) prélevés le long du profil dans la couche à 50 cm (chapitre 2-2).

III. Flux de composés

III.1. Composition de la solution du sol et des percolats

III.1.1. Paramètres physico-chimiques et concentrations

La **solution du sol et les eaux de percolation ont un pH légèrement alcalin** (7,2 à 8,3) et un potentiel redox entre 340 et 520 mV. La conductivité électrique varie de 0,6 à 3,6 mS.cm^{-1}, indiquant une minéralisation élevée (Rodier, 2005) (Tableau 4).

Les ions majeurs (concentration moyenne supérieure ou égale à 1 mM) sont le CO_3^{2-}, le SO_4^{2-}, le Ca^{2+} et les alcalins (Mg^{2+}>K^+>Na^+). La concentration en C_{org} est élevée. Le CO_3^{2-} domine dans les solutions du sol prélevées à 50 et 100 cm tandis que le SO_4^{2-} et le Ca^{2+}sont prépondérants en profondeur et dans les percolats (plus de 10 mM). Les teneurs moyennes en Cl^-, NO_3^- et Si varient entre 0,1 et 1 mM. Dans les percolats, la concentration en NO_3^- est faible (< 0,1 mM).

Les principaux métaux en solution sont Al, Fe et Zn (0,1 à 10 µM), la concentration d'Al étant plus faible dans les percolats. Les concentrations en P sont du même ordre. Celles des autres métaux et métalloïdes dosés (As, Cr, Co, Cd, Cu, Mn, Ni et Pb) sont plus faibles (<0,1 µM), excepté le Mn, dont la concentration est plus forte dans les percolats du lysimètre A. Les concentrations en Fe sont plus élevées dans les prélèvements du lysimètre A que du B. La solution du sol à 150 cm et les percolats du lysimètre B sont plus concentrées en Zn alors que ceux du lysimètre A montrent des valeurs plus importantes en Mn (Tableau 4).

III.1.2. Distribution et évolution de la composition

Les concentrations dans la solution du sol en fonction de la profondeur de prélèvement et dans les eaux de percolation et leur évolution au cours du temps varient selon les composés et selon les lysimètres.

Distribution des concentrations avec la profondeur

La conductivité indique une augmentation globale des concentrations en SO_4^{2-}, Ca^{2+}, C_{org}, Mg^{2+}, Na^+, Cl^-, As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni dans les solutions de sol avec la profondeur. Leur concentration est plus forte dans les percolats que dans les solutions du sol (Tableau 4 et annexe 3-1).

En revanche, certaines concentrations sont plus faibles dans les percolats que dans les solutions de sol et/ou varient dans ces dernières selon la couche où elles ont été prélevées. Par exemple, Al est détecté dans les solutions de sol mais pas dans les percolats. Les concentrations en CO_3^{2-} et NO_3^- sont plus fortes dans les solutions prélevées dans la partie supérieure (50 et 100 cm). Les teneurs en Fe, Si et Zn en solution dépendent de la profondeur et diffèrent entre les lysimètres (Tableau 4 et annexe 3-1).

Tableau 4 : Composition et paramètres physico-chimiques des solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm par des bougies poreuses et dans les percolats dans les lysimètres A et B

	Lysimètre A				**Lysimètre B**				**Limites – références**
	50 cm	**100 cm**	**150 cm**	**percolat**	**50 cm**	**100 cm**	**150 cm**	**percolat**	
Paramètres physico-chimiques									
pH	7,8±0,2	7,9±0,1	7,7±0,2	7,7±0,2	7,9±0,2	7,9±0,2	7,7±0,1	7,6±0 ,2	entre 6,5 et 9
Eh (mV_{ENH})	401±43	396±30	492±20	450±82	456±38	458±34	431±44	409±40	
CE ($mS.cm^{-1}$)	0,7±0,1	1,2±0,1	1,7±0,4	3,2±0,4	0,7±0,1	1,1±0,1	2,2±0,5	3,0±0,2	entre 0,18 et 1 à 20°C
Eléments majeurs ($mg.L^{-1}$)									
C_{org}	13±13	43±46	56±28	94±28	18±13	30±16	58±19	48±13	2-10
C_{inorg}	73±13	119±28	102±19	77±23	73±10	91±14	72±11	56±12	
Ca^{2+}	95±10	146±27	211±72	561±76	81±10	86±15	316±82	652±62	
K^+	25±2	52±5	52±6	80±11	38±5	97±10	104±13	65±6	
Mg^{2+}	24±3	65±9	95±26	172±39	35±4	53±9	83±30	109±29	
Na^+	6±1	16±1	30±7	47±6	7±1	19±4	43±7	37±4	200
Cl^-	1,5±1,3	4±3	18±14	48±18	3±3	9±4	26±9	27±6	250
SO_4^{2-}	34±8	111±20	577±332	1871±338	42±7	119±33	1012±349	1701±194	250
NO_3^-	9±11	14±6	8±6	2±2	27±25	10±2	5±3	4±2	50
Si	6±0,6	6±0,5	12±1	9±1	8±0,8	6±0,5	7±0,6	6±0,5	
Métaux et autres éléments ($\mu g.L^{-1}$)									
Al	11±6	10±5	5±5	<2-10	9±6	8±6	6±5	<2-10	200
As	< 2	3,7±0,4	<2-4,4	5,9±0,7	5,0±0,6	<2-3	<2-3	3,9±0,8	10
Cd	0,6±0,1	0,8±0,2	0,4±0,2	1,1±0,2	0,8±0,5	0,2±0,1	2,4±0,7	1,2±0,3	5
Co	< 10	< 10	<10–23	<10 – 47	< 10	< 10	< 10	< 10	
Cr	1,7±0,3	3,0±0,5	2,3±0,6	4,7±1,7	2,9±0,4	<0,3-1	<0,3-0,4	<0,3-1,1	50
Cu	1,3±0,6	3,9±0,6	<0,8–1,6	2,6±3,0	<0,8-3,6	<0,8-4	<0,8-2,2	2,2±1,5	1000-2000
Fe	77±11	54±11	570±173	81±28	239±73	220±30	8±2	6±1	200
Mn	<0,1-0,9	0,3±0,2	1,2±2,3	172±510	<0,1-2,5	<0,1-0,6	1,5±0,5	25±26	50
Ni	< 0,6	2,1±0,2	< 0,6	14±31	< 0,6	< 0,6	< 0,6	33±39	20
P	19±7	77±21	44±8	47±47	19±9	8,8±6,2	9,2±2,7	28±9,8	
Pb	<2 - 4	<2 - 3	2,7±0,4	3,8±0,5	<2 - 3	< 2	16±8	3,6±0,3	10-50
Zn	65±84	119±40	5±2	38±38	11±7	12±13	537±141	303±155	5000

Les résultats sont exprimés sous la forme moyenne±écart-type. Lorsque des valeurs sont inférieures à la limite de quantification (<LQM), seule la gamme est indiquée. Les moyennes et écart-types ont été calculés sur les prélèvements effectués sur 3 ans (n=16 à 50 cm, 11 à 100 cm, 14 à 150 cm et n=18 pour les percolats du lysimètre A et 14 pour ceux du B). Les limites définies par la loi française (Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine) sont indiquées. Les teneurs moyennes supérieures aux limites réglementaires sont indiquées par des cases grisées. Eh : potentiel d'oxydo-réduction ; CE : conductivité électrique.

Evolution de la composition des solutions

L'évolution de la concentration en solution de la plupart des composés ne révèle pas de tendance claire. Seules les concentrations en SO_4^{2-}, Cl^-, Mn et Si diminuent progressivement (annexe 3-1). Elle est marquée par une diminution des concentrations pendant les périodes de drainage, mais elles remontent parfois en fin de période. Ces variations pourraient être dues à des effets de dilution et de concentrations liés au changement de débit de drainage, plus faible en fin de période.

Pour la plupart des composés, la concentration en solution n'augmente pas lors de l'arrêt du drainage. Seules les teneurs en CO_3^{2-}, et dans une moindre mesure, en Al, As, Fe pour les solutions du sol les plus chargées, P, Si en profondeur et NO_3^- en surface, sont plus élevées en début de drainage qu'à la fin de la période précédente (annexe 3-1).

Tableau 5 : Quantités lixiviées au cours des 3 ans (2009-2012) pour les lysimètres A et B, estimation du stock total de composés dans le lysimètre B et de la fraction lixiviée pendant les 3 ans.

	lysimètre A		lysimètre B				
	quantité lixiviée		quantité lixiviée		estimation du stock total		
			Eléments majeurs				
	mol.m^{-2}	**kg.ha^{-1}**	**mol.m^{-2}**	**kg.ha^{-1}**	**kg**	**mol**	**% lixivié**
C_{org}	3,3	388	1,5	183	23	1874	0,1
C_{inorg}	3,1	378	1,8	217	142	11823	0,02
Ca^{2+}	5,4	2 164	5,9	2 350	82	2035	0,3
K^+	0,9	349	0,6	238	5	124	0,5
Mg^{2+}	3,1	744	1,5	371	9	359	0,4
Na^+	0,8	195	0,6	133	0,4	18	3,2
Cl^-	0,5	172	0,3	91	0,05	1,5	17
SO_4^{2-}	7,9	7 640	6,3	6 034			
NO_3^-	0,008	5	0,02	13			
			Métaux et autres éléments				
	mmol.m^{-2}	**kg.ha^{-1}**	**mmol.m^{-2}**	**kg.ha^{-1}**	**kg**	**mol**	**% lixivié**
Al	-	-	0,1	0,01	33	1225	0,004
As	0,04	0,03	0,02	0,02	0,2	2,3	0,9
Cd	0,004	0,004	0,004	0,005	0,08	0,7	0,65
Co	0,08	0,05	-	-	0,01	0,2	-
Cr	0,04	0,02	0,004	0,002	0,05	1,0	0,4
Cu	0,01	0,006	0,02	0,01	0,15	2,3	0,7
Fe	0,7	0,4	0,04	0,02	46	822	0,005
Mn	0,5	0,3	0,1	0,06	98	1782	0,006
Ni	0,08	0,05	0,1	0,06	0,08	1,3	7,4
P	0,6	0,2	0,4	0,12	1,7	54	0,7
Pb	0,01	0,02	0,01	0,01	18	86	0,007
Si	147	41	82	23	60	2122	3,9
Zn	0,2	0,1	1,3	0,8	15	232	0,5

Les quantités lixiviées (en mol.m^{-2} et en kg.ha^{-1}) ont été calculées à partir des concentrations dans les percolats et des volumes de percolats sur les 3 années. Le stock total d'éléments dans le lysimètre B a été estimé à partir de la moyenne des teneurs (chapitre 1-1) et la masse volumique apparente sèche (chapitre 2-2) mesurées sur les 12 couches prélevées le long du profil pour un volume de 1,85 m^3. La part d'éléments lixiviés est exprimée en % du stock total estimé.

III.2. Flux de composés lixiviés

Les flux de composés lixiviés résultent de la dynamique des flux hydriques et des concentrations en solution. Le bilan total des quantités lixiviées pour les deux lysimètres a été établi (Tableau 5).

III.2.1. Quantités lixiviées

Les principaux composés lixiviés sont SO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, Cl^-, Mg^{2+}, K^+ et Na^+ et, dans une moindre mesure, Si, NO_3^- et C_{org}. **Les masses de métaux lixiviés sont faibles, le principal métal lixivié étant Zn**. Pour le lysimètre B, la fraction lixiviée sur 3 ans représente moins de 1 % pour la majorité des composés, excepté pour Cl (17 %), Na, Ni et Si (3 à 7 %). Pour les métaux Al, Fe, Mn et Pb, elle est inférieure à 0,01 % (Tableau 5).

III.2.2. Dynamique des flux

Dans le lysimètre A, la plupart des flux totaux sur les périodes d2 et d3 sont comparables. Celui de CO_3^{2-} est plus élevé pendant d3 alors que ceux de SO_4^{2-}, Cl^-, Mn, Ni et Co sont plus faibles. Ces variations suivent celles des concentrations dans les percolats. Dans le lysimètre B, les flux lixiviés totaux sont plus élevés pendant d3 que d2 en raison du flux hydrique plus fort lors de cette période. Seuls les flux de Mn, Ni et Zn sont plus faibles au cours de d3 à cause de la diminution des concentrations dans les percolats (Tableau 6).

Tableau 6 : Flux lixiviés globaux sur les périodes de drainage pour les lysimètres A et B

	Lysimètre A			**Lysimètre B**	
période de drainage	**d1**	**d2**	**d3**	**d2**	**d3**
couvert végétal	VS	TN	MF	TN	MF
durée (j)	34	139	177	95	161
quantité de percolats ($L.m^{-2}$)	3	175	254	86	249
flux hydrique ($L.j^{-1}.m^{-2}$)	0,1	1,3	1,4	0,9	1,5
Composés majeurs ($mg.j^{-1}.m^{-2}$)					
C_{org}	16	129	115	35	93
C_{inorg}	4	73	155	40	111
Ca^{2+}	72	678	676	581	1 113
K^+	6	96	121	59	113
Mg^{2+}	10	228	239	134	151
Na^+	6	60	62	34	62
Cl^-	8	75	37	29	39
SO_4^{2-}	245	2 604	2 225	1 742	2 709
NO_3^-	0,3	1	2	5	5
Métaux et autres éléments ($mg.j^{-1}.m^{-2}$)					
Al	-	-	-	0,001	0,008
As	0,001	0,007	0,009	0,004	0,007
Cd	0,0002	0,001	0,001	0,001	0,002
Co	0,006	0,02	0,004	-	-
Cr	0,0002	0,006	0,007	0,001	0,001
Cu	0,002	0,003	0,001	0,002	0,005
Fe	0,01	0,12	0,12	0,005	0,01
Mn	0,3	0,1	0,01	0,05	0,007
Ni	0,01	0,01	0,002	0,03	0,02
P	0,03	0,04	0,06	0,02	0,06
Pb	0,0005	0,005	0,005	0,004	0,01
Si	0,62	10	14	5,5	11
Zn	0,007	0,04	0,04	0,4	0,3

Pour chaque période de drainage, le flux hydrique a été calculé en divisant la quantité de percolats par la durée de la période et les flux d'éléments en divisant la quantité lixiviée sur la période par la durée de la période.

IV. Discussion

Les expériences en lysimètre ont pour but de suivre l'évolution actuelle des matériaux sous l'action de facteurs pédogénétiques (climat, organismes vivants). Elles ont permis d'étudier la dynamique des flux d'éléments résultant des processus de transport, altération et accumulation dans le sol à l'échelle du lysimètre pendant trois ans. Elles renseignent également sur les flux d'éléments métalliques et de composés potentiellement toxiques pour évaluer les risques liés à ce type de sites.

IV.1. Dynamique des flux sous l'influence des facteurs climatiques et biologiques

IV.1.1. Dynamique des flux à l'échelle du lysimètre

Les expériences en lysimètres révèlent l'existence de **flux hydriques périodiques et limités dans le temp**s. Le déclenchement des écoulements à l'échelle du lysimètre nécessite un taux de saturation en eau des matériaux suffisant (masse critique), qui n'a pas été atteint tous les ans.

Elles mettent également en évidence une **lixiviation significative d'une gamme d'ions et du C organique**. **Le flux des métaux reste limité** et représente une **faible part de la quantité totale**. Les flux évoluent mais aucune tendance nette ne se dessine avec le temps, d'autant plus que le couvert végétal a changé au cours des trois ans. Cependant, entre les deux années successives où il y a eu du drainage, le flux de certains composés (CO_3^{2-}) semble augmenter tandis qu'il diminue pour des éléments tels que Mn ou Ni. Ceci pourrait traduire des phénomènes **d'épuisement des stocks facilement mobilisables et/ou l'effet du prélèvement des plantes.**

La déconvolution des effets de la végétation et du climat s'avère difficile en raison de l'absence de témoin sans végétation. Cependant, l'ETR est plus forte en présence d'un couvert végétal et le sol est asséché en profondeur sous couvert de luzerne en période estivale. Ainsi**, la végétation contribue à la diminution des stocks d'eau** du sol et/ou au ralentissement de la recharge en eau et donc à la **limitation du drainage**, puisque l'état de saturation nécessaire au drainage n'est pas atteint.

IV.1.2. Extrapolation à l'échelle du bassin

L'utilisation de la lysimétrie pose la question de la **représentativité** des flux mesurés à l'échelle des lysimètres par rapport à celle du terrain. Les mesures du taux d'infiltration réalisées sur le bassin et sur les lysimètres sans végétation sont comparables (annexe 2-7). Concernant les flux d'éléments, les gammes de concentration mesurées dans les percolats des lysimètres sont comparables à celles mesurées dans la nappe alluviale à la base du bassin, excepté les fortes teneurs en SO_4^{2-} des percolats (annexe 3-2). Ainsi, les **lysimètres** semblent être **un outil pertinent** pour suivre la dynamique des flux même si certaines réserves peuvent être émises par rapport 1) aux conditions aux limites à la base du lysimètre (discontinuité hydraulique) et 2) à la nature du couvert végétal, différente de celle du terrain. Le couvert forestier sur le bassin protège le sol des rayonnements et des précipitations incidentes. La distribution des racines y est également différente, le système racinaire des arbres générant un fort prélèvement d'eau et de nutriments dans le sol sur une plus grande profondeur.

Par rapport à la **reproductibilité** des expériences en lysimètre, le **comportement hydrique est similaire** dans les deux lysimètres, malgré des flux hydriques plus importants lors de la première période de drainage dans le lysimètre A. Par contre, des différences ont été relevées entre les deux lysimètres pour les flux de certains éléments. Elles pourraient être dues au fait que le lysimètre A contient une poche de matériaux plus grossiers et de nature différente perturbant la stratification sub-horizontale des dépôts entre 60 et 120 cm de profondeur. Cette différence entre des lysimètres prélevés à une distance proche (1 à 2 m) reflète l'hétérogénéité latérale pouvant exister dans le bassin. Cependant, le fait que la perturbation observée le long du profil A est localisée et résulte probablement d'un déversement ponctuel laisse penser que la stratification sub-horizontale visible le long du profil B offre une meilleure représentativité de la structure des dépôts à l'échelle du bassin.

IV.2. Conséquences sur la pédogenèse

Le lysimètre permet de mettre en évidence les phénomènes de transport et d'altération à l'échelle du pédon. Le suivi des flux sur trois ans montre que des **écoulements d'eau** se mettent en place malgré

les propriétés physiques et hydriques des matériaux favorables à une forte rétention en eau. Cependant, ces phénomènes de transport à l'échelle du lysimètre restent limités dans le temps et n'apparaissent que lorsque le taux de saturation en eau du sol est suffisant. La présence de racines profondes (luzerne) en période sèche peut entraîner une forte diminution de la teneur en eau en profondeur alors que l'eau peut s'accumuler en forte quantité en profondeur en période humide. Ces variations saisonnières sont susceptibles de modifier les propriétés physiques et chimiques des matériaux en profondeur et d'orienter leur évolution. Cependant, elles sont sûrement moins fortes que les cycles dessiccation-humectation que les matériaux ont subis lors du remplissage du bassin lorsqu'ils étaient en surface.

Les **flux de solutés**, qui montrent la perte par les eaux de drainage d'une gamme d'ions ainsi que du C organique, soulignent **l'altération de certaines phases minérales** des matériaux. La circulation d'eau chargée en CO_3^{2-}, SO_4^{2-} et en Ca^{2+} est à l'origine de la précipitation de gypse observée dans les couches profondes (chapitre 1-3) et de calcite secondaire dans les fissures (chapitre 1-1). La présence de NO_3^- dans la solution du sol traduit l'activité biologique dans les horizons de surface.

IV.3. Evaluation des risques et de gestion de site

En donnant accès aux concentrations dans la solution du sol, dans laquelle puisent les organismes et dans les eaux de drainage, qui contribuent à la recharge de la nappe, la lysimétrie permet d'évaluer les risques de transfert d'éléments potentiellement toxiques vers les organismes et les eaux souterraines.

Les expériences en lysimètre indiquent la **faible solubilisation et mobilité des éléments métalliques**. Elles confirment que la disponibilité des éléments métalliques est faible et que les propriétés chimiques (pH alcalin, forte CEC) (chapitre 2-1) et la minéralogie des matériaux (présence de phases réactives vis-à-vis des métaux) (chapitre 1-3) limitent le passage des métaux en solution. Les teneurs en métaux dans les solutions du sol et les percolats sont inférieures aux limites définies par la réglementation française sur la qualité des eaux de consommation humaine, excepté pour le Mn et le Ni mais leur flux diminue avec le temps. En revanche, les concentrations en SO_4^{2-} et en C_{org} sont élevées par rapport à ces limites (Tableau 4). **Les risques de transfert vers les eaux souterraines liés à ce type de sites concernent plutôt des composés tels que les ions SO_4^{2-}, alcalins, F^- et CN^-**, comme le montrent les études de risques déjà menées antérieurement sur ce site (Irsid, 1984 ; Antea, 2002) (annexe 3-2) ou sur d'autres bassins de décantation de boues sidérurgiques (Mansfeldt et Dohrmann, 2004).

V. Conclusion

Les expériences en lysimètres montrent l'existence de flux d'eau et d'éléments à travers le sol, malgré des conditions physico-chimiques peu favorables (*e.g.* pH alcalin, forte CEC, forte capacité de rétention en eau). Cependant, les flux hydriques sont limités dans le temps et nécessite un état de saturation suffisant. La **lixiviation** d'une gamme d'ions met en évidence **l'altération de certaines phases minérales** et explique la **précipitation** de phases secondaires (gypse, calcite) en profondeur.

En termes de gestion de site, une des questions qui se posent est de savoir si la végétalisation constitue une solution durable de gestion. Les expériences en lysimètres montrent que **les flux de métaux sont faibles** et que **la présence de végétation,** à travers l'augmentation de l'évapotranspiration et l'assèchement des matériaux en profondeur, **limite les flux hydriques et donc les risques de transfert. Cependant, la végétation, notamment à travers l'action des racines, pourrait également jouer sur l'altération des matériaux et la solubilisation des métaux** (chapitre 3-2).

Chapitre 3-2 : Influence des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux du Technosol

I. Introduction

Les végétaux sont un facteur majeur d'évolution des sols. Avec les résidus de la litière en surface et les racines en profondeur, ils contribuent à l'incorporation de matières organiques et à un ensemble de changements physiques, chimiques et biologiques conduisant à la différentiation des horizons. Le Technosol étudié montre un horizon organo-minéral et un horizon holorganique très développés résultant de l'accumulation de matière organique en surface. Le profil est parcouru par un réseau de racines qui pourraient représenter un agent majeur de l'altération des matériaux et de l'évolution du Technosol dans les couches profondes.

L'objectif de ce chapitre est de tester l'hypothèse selon laquelle les racines influencent la structure et la composition des matériaux et, par conséquent, la disponibilité des métaux en modifiant les conditions physico-chimiques dans la rhizosphère.

Démarche : dans ce but, la distribution des racines le long du profil et au sein des couches a été étudiée à travers la réalisation de profils racinaires sur le terrain et d'observations allant de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (lames minces). Afin d'étudier la modification éventuelle de la nature du sol et de la mobilisation des métaux par les racines, le sol rhizosphérique (sol adhérant aux racines) a été caractérisé et comparé à celle du sol non rhizosphérique (sol distant des racines). Les paramètres mesurés sont la composition élémentaire, l'extractibilité des métaux au $CaCl_2$ (0,01 M), la minéralogie (DRX et spectroscopie IR) et la matière organique. L'hypothèse a été testée pour trois couches : dans l'horizon de surface (0-18 cm) et en profondeur dans les couches 12 (68-82 cm) et 16 (93-105 cm). Pour ces deux couches, seule la minéralogie a été étudiée en raison de la faible quantité de sol rhizosphérique récupéré.

II. Distribution des racines

II.1. Répartition à l'échelle du profil

La densité racinaire est élevée en surface puis diminue avec la profondeur. Elle varie selon les couches et semble plus forte autour des couches compactes à structure laminaire (couches 4, 9-10, 11, 13, 15, 17, 18-18' et 21) (Figure 9 et Figure 10.b. et annexe 3-3). La distribution des racines de diamètre supérieur à 1 mm suit la même tendance que celle de l'ensemble (Figure 10.c. et annexe 3-3).

Les observations macroscopiques sur le terrain confirment la forte densité racinaire dans l'horizon de surface (Figure 11.b). Elles montrent la prépondérance des racines dans les couches noires à structure friable (groupe 2) surtout aux interfaces avec des couches à structure laminaire compacte (groupe 1) (*e.g.*limites 8/9, 10/11, 11/12, 12/13, 15/16, 17/18 et 21/22) (Figure 11.d, e, f, i, k et l). De nombreuses racines se développent horizontalement, suivant la stratification sub-horizontale du profil (Figure 11.m).

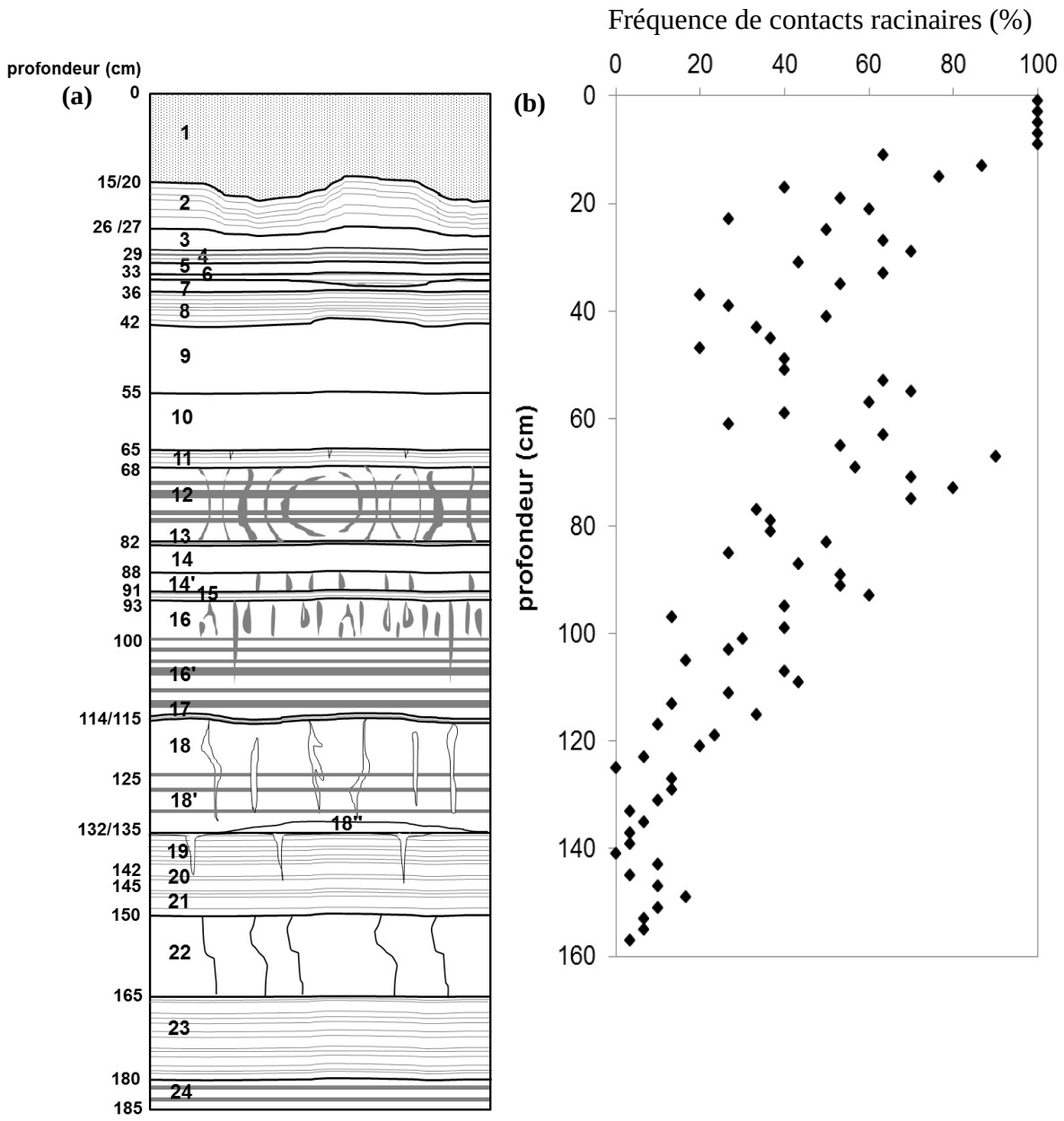


Figure 9 : Fréquence de contacts racinaires le long du profil jusqu'à 160 cm pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur (b) en regard du profil structural (a)

Le profil de fréquence de contacts racinaires présenté est celui du profil 4 réalisé dans l'encoche centrale (annexe 3-3). Pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur, la fréquence de contacts racinaires (%) correspond au nombre de cases comptant au moins une racine sur le nombre total de cases de la ligne.

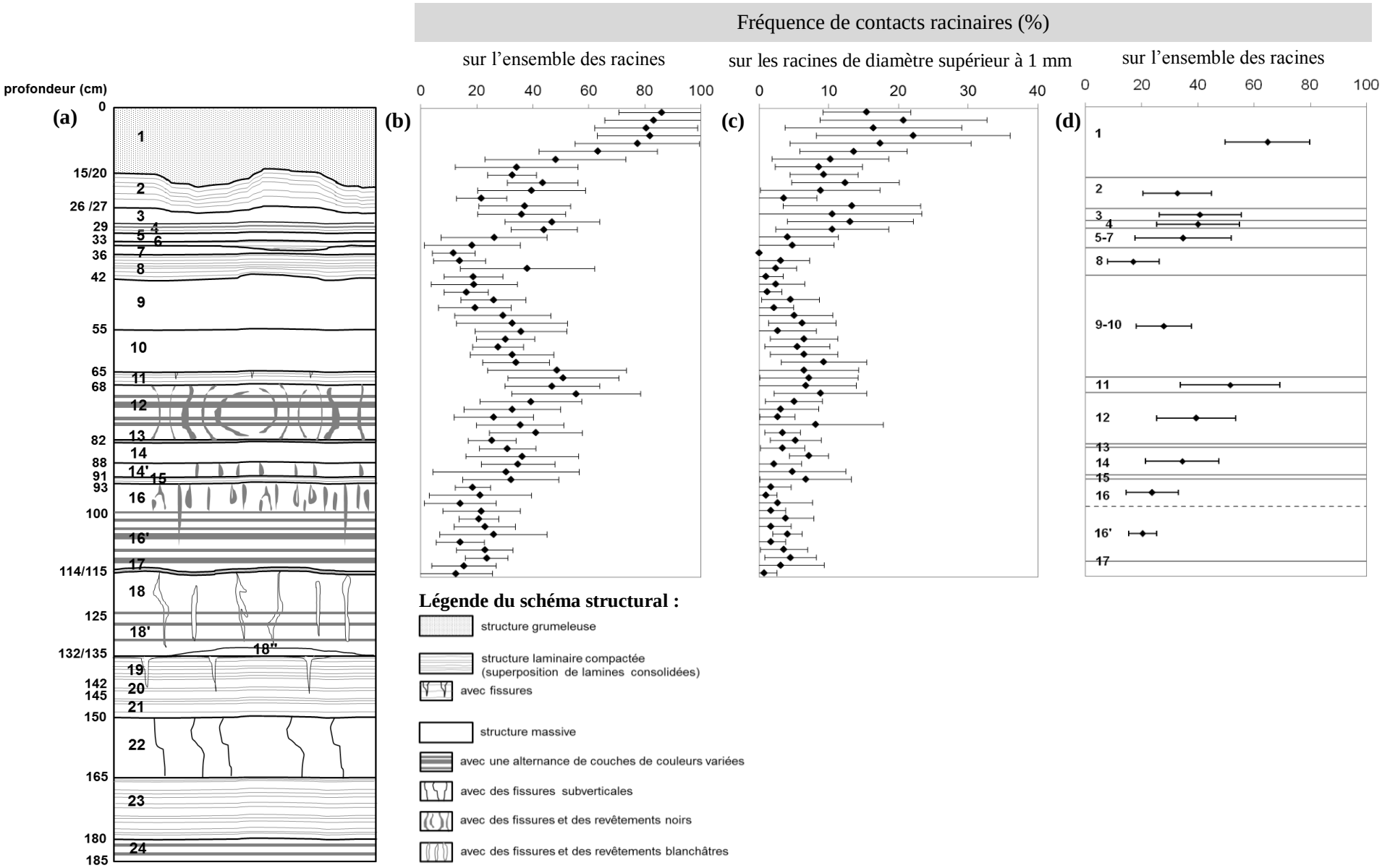


Figure 10 : Fréquence de contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur en prenant en compte l'ensemble des racines (b) et seulement les racines de diamètre supérieur à 1 mm (c) et pour chaque couche en prenant en compte l'ensemble des racines (d) en regard du profil structural (a)

Les points représentent la fréquence moyenne calculée à partir des fréquences estimées sur les sept profils et les barres d'erreur ont une longueur égale à deux écart-types.

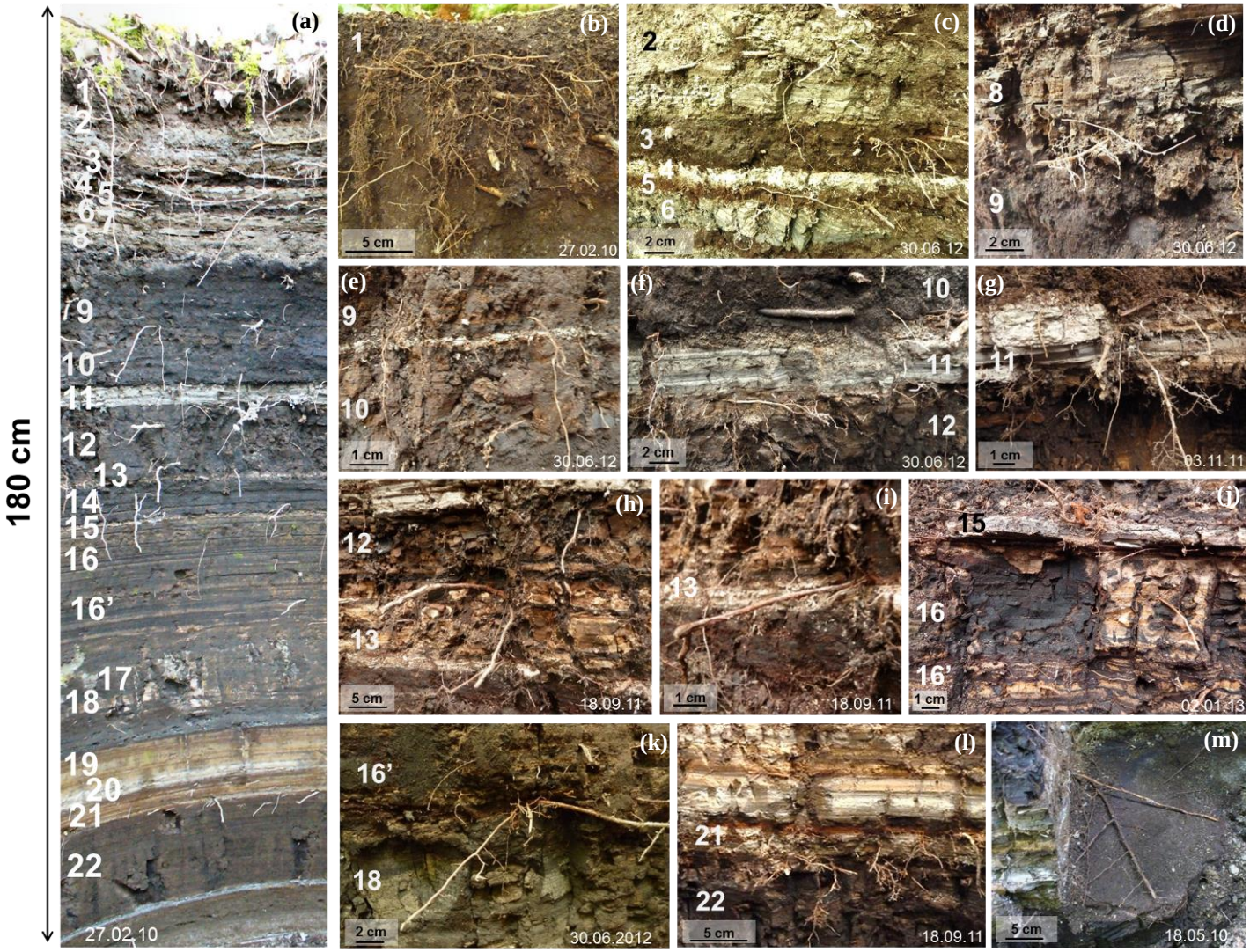


Figure 11 : Distribution des racines le long du profil dans l'horizon de surface et les couches inférieures

(a) profil montrant les zones de développement préférentiel des racines
(b) forte densité racinaire dans l'horizon de surface (0-18 cm)
(c) racines se développant préférentiellement dans les couches noires friables (3 et 5) ou entre des lamines ou dans des fissures de couches grises compactes (2)
(d) racine à l'interface entre une couche compacte (8) et la couche noire friable noire (9)
(e) racines se développant autour de la fine couche grise délimitant les couches 9 et 10
(f) racines se développant à l'interface entre la couche grise compacte (11) avec les couches noires friables environnantes (10 et 12)
(g) racines se développant dans une fissure dans la couche 11
(h) racines se développant dans la couche 12 et notamment dans les fissures avec des revêtements noirs
(i) racine à l'interface entre la couche 12 et la fine couche compacte grise 13
(j) racines se développant à l'interface de la fine couche compacte 15 et dans les couches 16 et 16'
(k) racines se développant à la limite entre les couches 16'-17-18
(l) racines se développant préférentiellement dans la couche ocre et à la limite entre les couches 21 et 22
(m) racines se développant horizontalement entre les lamines à la limite entre les couches 21 et 22

II.2. Distribution au sein des couches et des horizons

Dans les couches à structure laminaire compacte, les racines fines se développent entre les lamines, *e.g.* dans les couches 11 et 15 (Figure 12.a et d) ou dans des fissures qui traversent ces couches (Figure 11.g). Des racines sont également présentes dans les fissures avec des revêtements riches en Mn (chapitre 1-1), *e.g.* dans la couche 12 (Figure 11.h). Des racines recoupent la stratification sub-horizontale de certaines couches, pouvant ainsi créer des voies de communication entre les lamines (Figure 12.c). Des précipités noirs ont été observés autour de certaines racines (Figure 12.b).

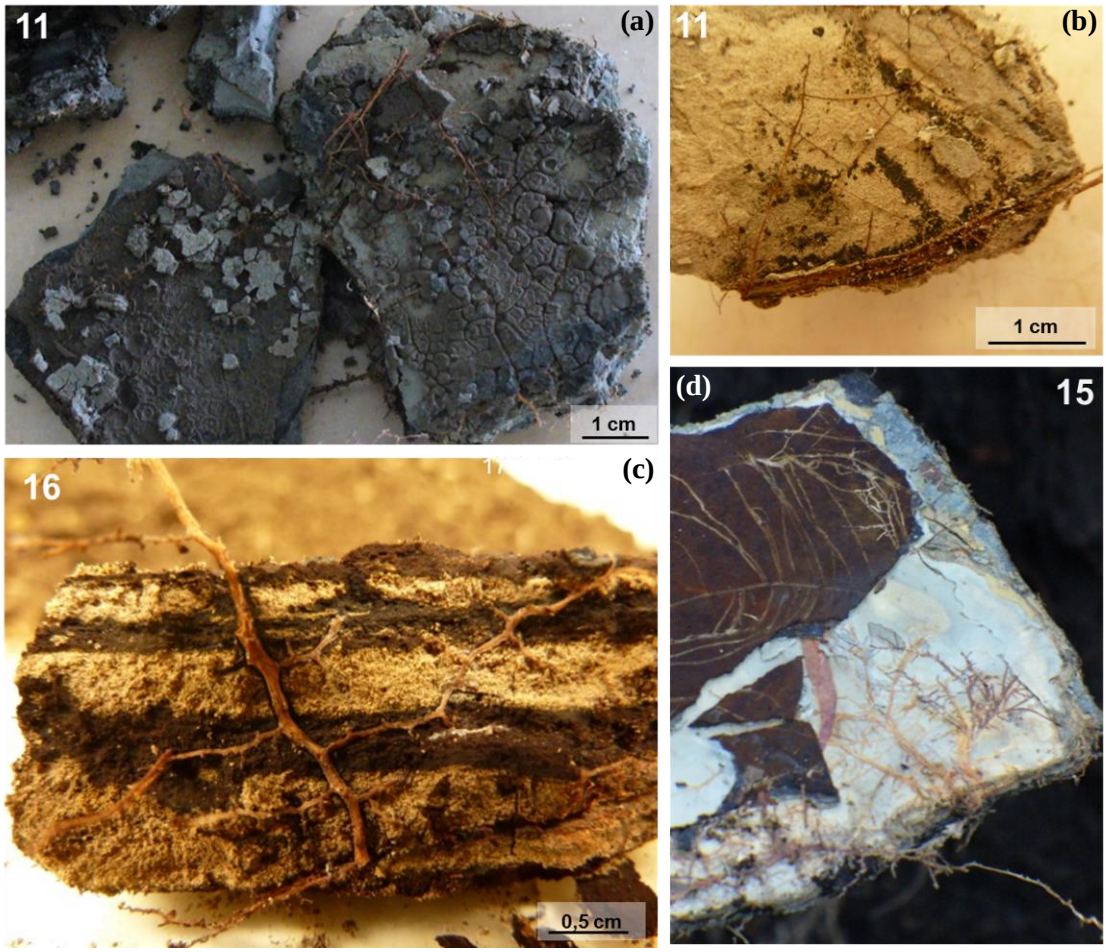


Figure 12 : Observations des racines au sein des couches 11, 15 et 16

(a) racines se développant entre deux lamines de la couche 11
(b) précipités noirs autour des racines se développant entre des lamines de la couche 11
(c) racine recoupant la stratification sub-horizontale de la couche 16
(d) racines fines se développant entre les lamines de la couche 15

Les observations des lames minces confirment la présence des racines à l'interface entre différentes couches ou entre des lamines (Figure 13.e, i et j) et dans des fissures (Figure 14.a, b et c). Elles se développent dans les zones fragmentées et aérées (Figure 13.a et h) et présentant des mélanges de matériaux de plusieurs couches (Figure 13.d). Elles sont souvent dans des pores (Figure 13.b, c, g). Certaines sont en contact direct avec le sol (Figure 13.a et Figure 14.d) mais en général, il y a peu de sol adhérant aux racines. Certaines sont biodégradées avec la présence de boulettes fécales, notamment d'Oribates à l'intérieur (Figure 13.a, f, g) et certaines sont mycorhizées.

Ainsi, **les racines sont réparties tout le long du profil avec une densité plus élevée en surface** et **se développent préférentiellement** dans les couches à structure friable (groupe 2) **aux interfaces** avec les couches à structure compactes laminaires (groupe 1), **dans les fissures** et **les zones fragmentées**.

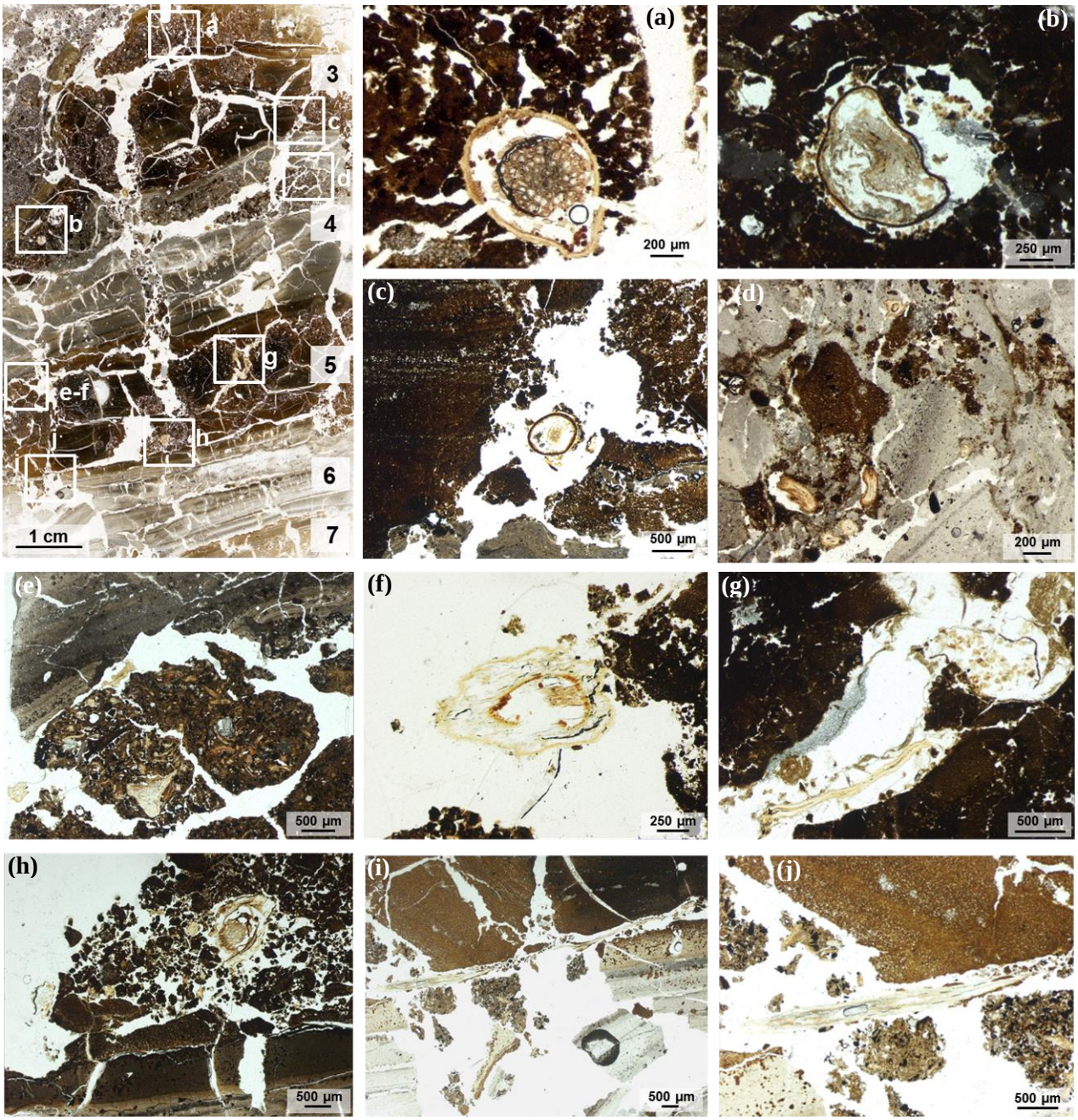


Figure 13 : Observations des racines sur la lame mince des couches 3 à 7 (26-35 cm)

(a) racine biodégradée (présence de boulettes fécales) en contact avec le sol dans dans une zone aérée de la couche 3
(b) racine biodégradée (présence de boulettes fécales) dans un pore dans une zone de mélange à la limite entre les couches 3 et 4
(c) racine dans un pore avec des minéraux collés en surface à la limite des couches 3 et 4
(d) racines jeunes se développant dans la couche à structure compacte laminaire 4 dans une zone d'introduction de matériaux bruns
(e) racines à la limite entre la couche 4 et des agrégats organo-minéraux dans la couche 5
(f) racine biodégradée (présence de boulettes fécales) dans un vide entre des agrégats organo-minéraux dans la couche 5
(g) racine dans un pore dans la couche 5
(h) racine dans une zone aérée proche de la limite entre les couches 5 et 6
(i et j) racine en longueur à la limite entre les couches 5 et 6 – absence de sol adhérant

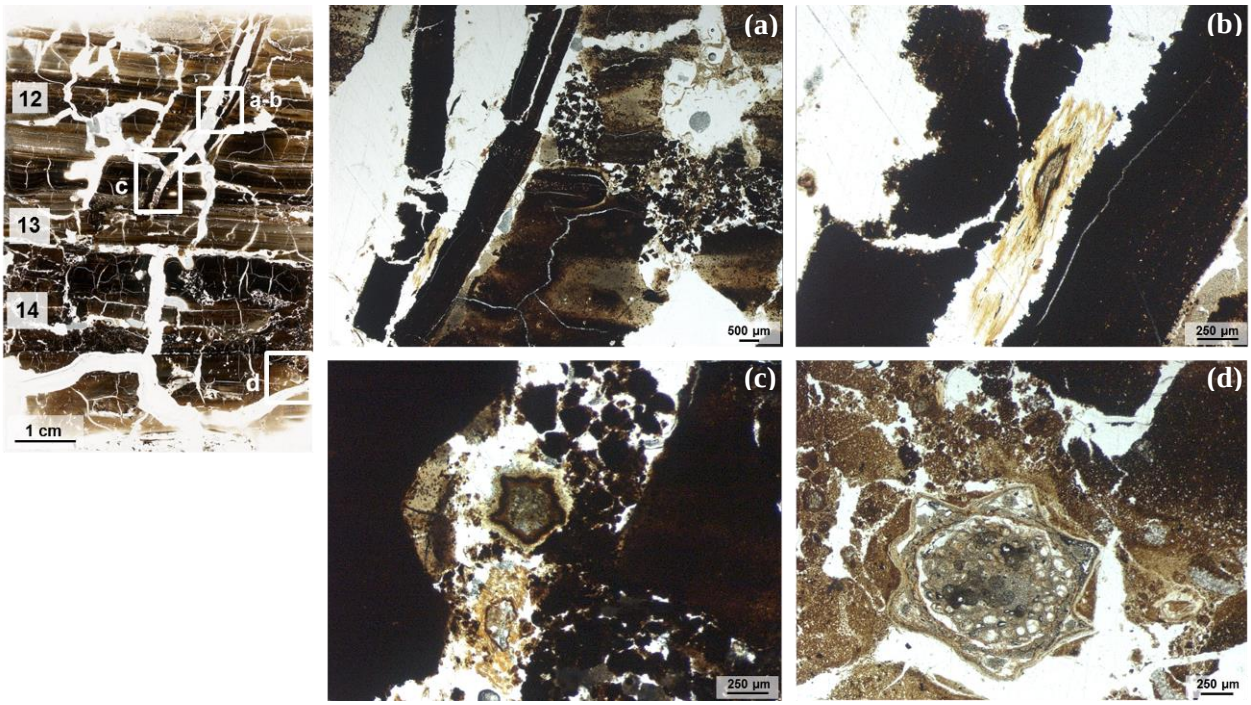


Figure 14 : Observations des racines sur la lame mince des couches 12 à 14 (70-90 cm)

(a et b) racine se développant entre des revêtements noirs riches en Mn dans une fissure dans la couche 12
(c) racines dans le bas de la fissure qui traverse la couche 12
(d) racine en contact avec le sol dans la couche 14

III. Influence des racines sur la nature des matériaux et la mobilisation des métaux - caractéristiques du sol rhizosphérique

Afin de tester l'hypothèse de la modification de la nature du sol et de la mobilisation des métaux par les racines, la nature du sol rhizosphérique (sol adhérant aux racines) a été caractérisée et comparée à celle du sol non rhizosphérique (sol distant des racines).

III.1. Composition élémentaire et carbone organique

La composition élémentaire (53 éléments) du sol rhizosphérique de surface n'est généralement pas significativement différente de celle du sol non rhizosphérique. Un enrichissement statistiquement significatif du sol rhizosphérique en Cr (ANOVA à un facteur, $p=0,033<0,05$) et un appauvrissement en Ca ($p=0,034<0,05$) et en Pb ($p=0,047<0,05$) est relevé (annexe 3-4).

Le facteur d'enrichissement (FE) du sol rhizosphérique en un élément donné (rapport entre les teneurs dans les sols rhizosphérique et non rhizosphérique) révèle que le sol rhizosphérique est enrichi en éléments tels que Sc, W, Cr, Mo, Ge, K, P, Ni, Co, Mn, Ti, Fe et Ta (FE > 1,05) et appauvri en Bi, Pb, Sb, Na, Cd, As, In, Sn, Ca, Be, Al et Sr (FE < 0,95) (annexe 3-4 et Figure 15). Pour les autres éléments dosés, il ne semble pas y avoir de différence marquée entre les teneurs mesurées dans les deux compartiments du sol.

Les teneurs totales en C et N et S du sol rhizosphérique sont significativement plus importantes ; le FE est de 1,3 ± 0,1 pour C et 1,6 ± 0,2 pour N ($p=0,024$ et $p=0,028<0,05$, ANOVA) (annexe 3-5). Corrélativement, le rapport C/N est appauvri dans le sol rhizosphérique, où il atteint une valeur 22 ± 2 contre 27 ± 2 dans le sol distant des racines (Figure 16). Une tendance nette à l'enrichissement du sol rhizosphérique en C organique est observée (6,7 à 9,2 % en moyenne) malgré la variabilité importante des teneurs mesurées (ANOVA à un facteur, $p=0,062<0,1$,). Cet enrichissement en matière organique est également visible en spectroscopie IR (III.3.).

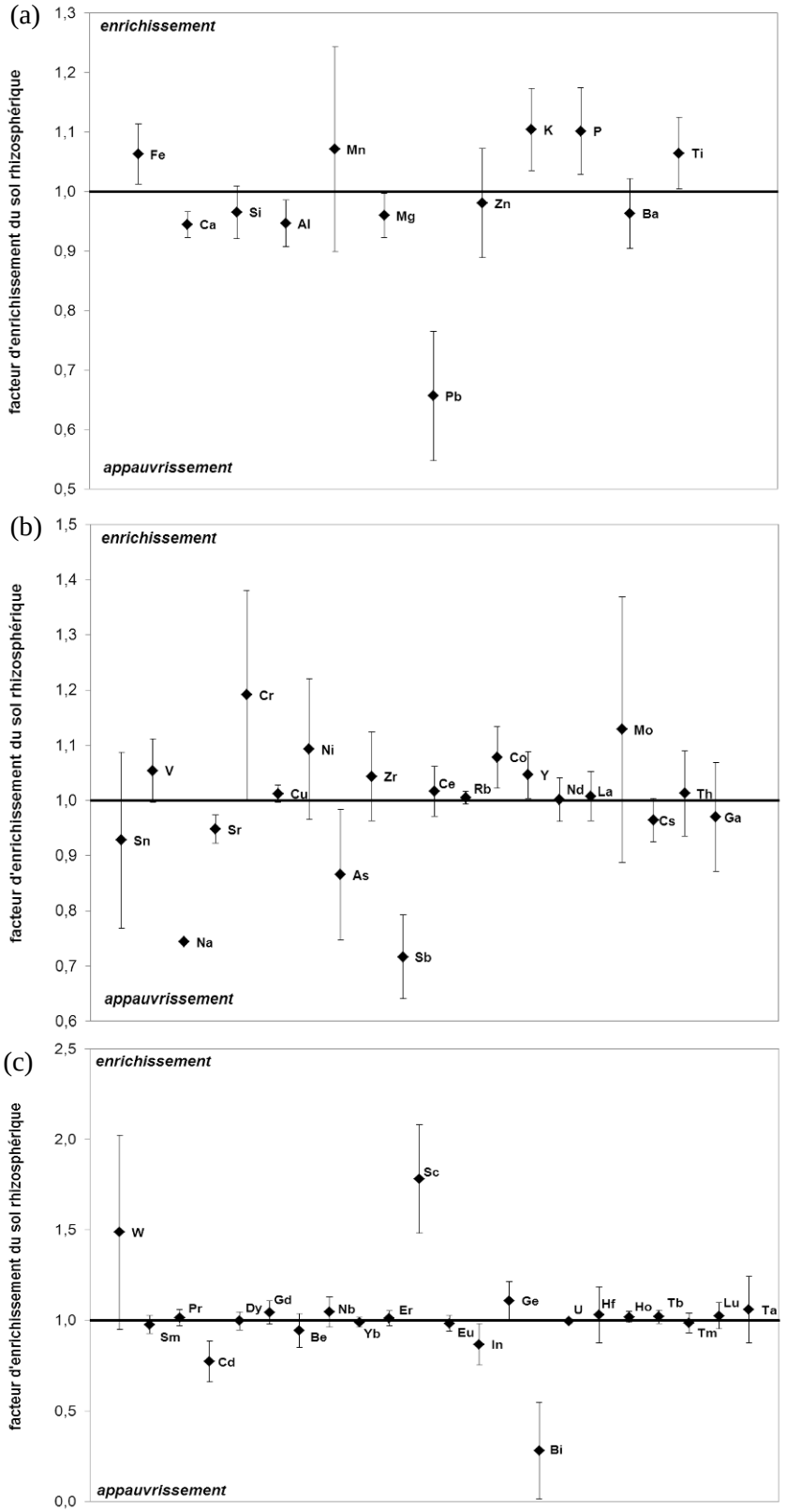


Figure 15 : Diagramme d'enrichissement-appauvrissement du sol rhizosphérique en les éléments majeurs du sol (teneurs supérieures à 0,1 %) (a), les principaux éléments en traces du sol (teneurs entre 10 et 1000 mg.kg^{-1}) (b) et les éléments en traces du sol dont les teneurs dans le sol sont inférieures à 10 mg.kg^{-1} (c) dans l'horizon de surface (0-18 cm)

Le diagramme représente le facteur d'enrichissement (FE), rapport entre les teneurs dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques. Les points représentent le FE moyen calculé sur les quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse et les barres l'écart-type.

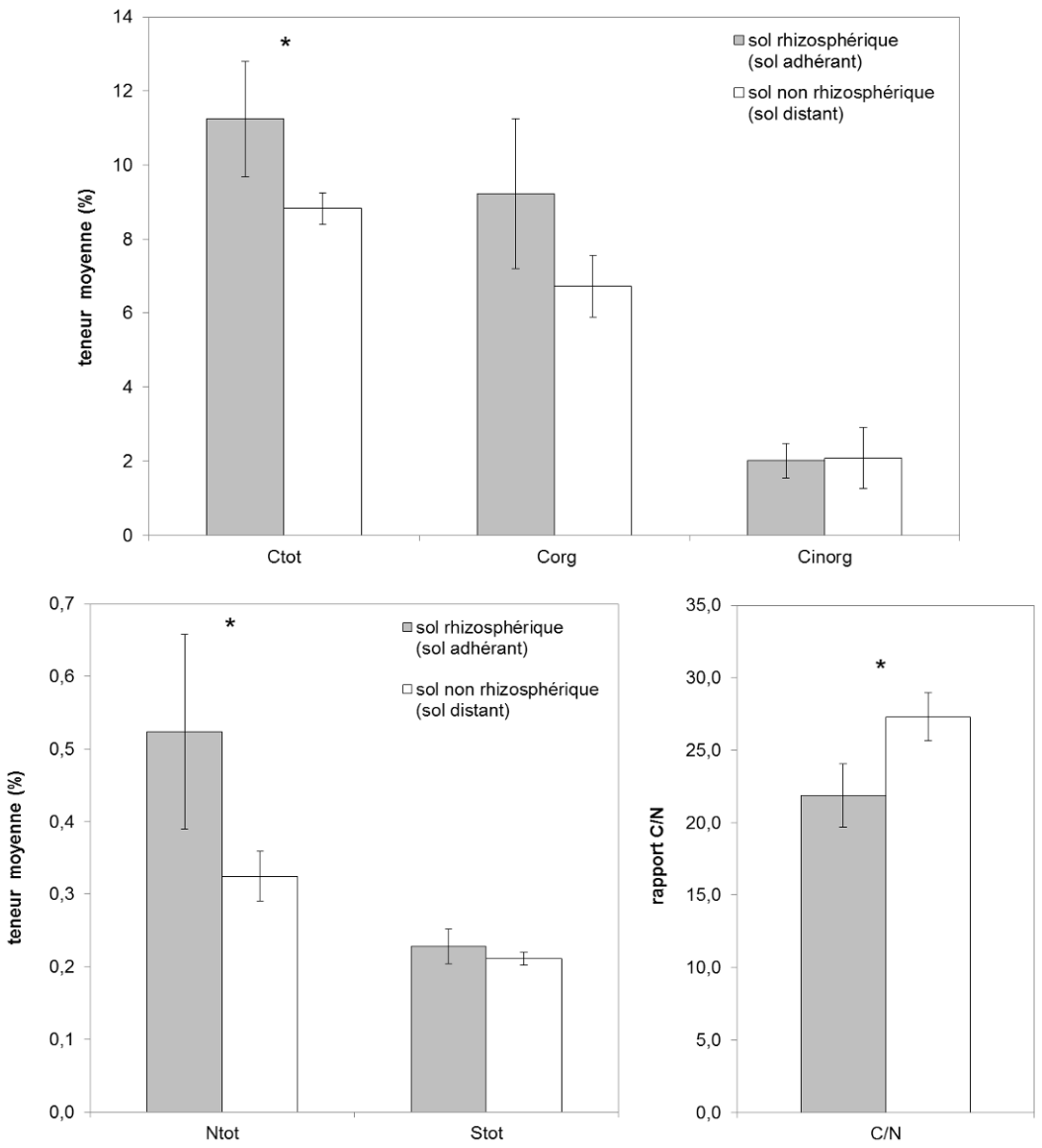


Figure 16 : Comparaison des teneurs totales en C, N, S, en C organique et inorganique et du rapport C/N dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface (0-18 cm)

Les barres représentent les teneurs moyennes et les barres d'erreur l'écart type calculés à partir des teneurs mesurées dans 4 échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. L'astérisque (*) indique la significativité au seuil de 5 % de l'ANOVA à un facteur (sol). Les teneurs sont exprimées par rapport au sol lyophilisé.

III.2. Extractibilité des éléments majeurs et des métaux

Les formes des éléments majeurs (Al, Si, Fe Mn, Pb et Zn) dans les sols rhizosphérique et non rhizosphérique ont été estimées par des extractions selon les méthodes de Tamm (oxalate) et de Mehra-Jackson (CBD) sur les échantillons prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm). Les métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr et Ni) ont été aussi extraits au $CaCl_2$ (0,01 M).

III.2.1. Extraction selon la méthode de Tamm (oxalate)

L'extraction à l'oxalate (o) met en solution les complexes organo-minéraux et les oxyhydroxydes non ou mal cristallisés de Fe, d'Al et de Mn ainsi que les produits allophaniques.

Les teneurs en Al_o et Si_o sont similaires dans les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique tandis que celles en Fe_o, Mn_o, Pb_o et Zn_o sont plus élevées dans le sol rhizosphérique

avec un FE moyen de 1,3 à 1,9 (Tableau 7). Cependant, ces différences ne sont pas significatives en raison de la variabilité importante entre les prélèvements (annexe 3-6).

La comparaison des proportions extractibles par rapport aux teneurs totales confirme la tendance d'une **extractibilité plus forte à l'oxalate dans le sol rhizosphérique pour Fe, Mn, Pb et Zn** avec un FE moyen du sol rhizosphérique de 1,2 pour le Fe à 2 pour le Pb (Figure 17). Seule la différence pour le Pb est significative (test de Mann-Whitney, $p=0,029<0,05$) (annexe 3-6). La proportion extractible à l'oxalate représente 1 à 2 % des teneurs totales pour le Pb alors qu'elle est de 15 à 20 % pour le Zn.

Les teneurs supérieures en Al et Si extraites à l'oxalate par rapport à celles extraites au CBD (III.2.2) révèlent la dissolution de produits allophaniques. Leur quantité, estimée à partir des teneurs en Si_o (chapitre 1-3), est similaire dans les compartiments rhizosphérique et non rhizosphérique. Le rapport Al_o/Si_o de ces aluminosilicates est en moyenne de 0,9 dans les deux compartiments (Tableau 7). De même, les teneurs en ferrihydrite, appréciées à partir des teneurs en Fe_o (chapitre 1-3), ne sont pas significativement différentes entre les deux compartiments.

Tableau 7 : Comparaison des teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraites à l'oxalate (o) selon la méthode de Tamm et des rapports caractéristiques dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) de l'horizon de surface (0-18 cm)

	Si_o $g.kg^{-1}$	Al_o $g.kg^{-1}$	Fe_o $g.kg^{-1}$	Mn_o $g.kg^{-1}$	Pb_o $g.kg^{-1}$	Zn_o $g.kg^{-1}$	Al_o/Si_o -
Sol R	22,6±4,9	19,3±4,8	66,3±17,8	13,3±5,1	0,15±0,03	1,5±0,3	0,88±0,04
Sol NR	22,5±4,5	18,9±4,1	55,6 ±21,6	9,5±7,4	0,12±0,03	1,0±0,3	0,87±0,02
FE (-)	1,0±0,1	1,0±0,1	1,3±0,3	1,9±1,1	1,3±0,3	1,3±0,3	1,0±0,03

Les résultats sont présentés sous la forme moyenne ± écart-type, valeurs calculées à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. Le facteur d'enrichissement (FE) du sol rhizosphérique est le rapport entre les teneurs moyennes mesurées dans les échantillons de sols rhizosphérique et non rhizosphérique. Le rapport Al_o/Si_o correspond au rapport molaire de Al sur Si extraits par l'oxalate.

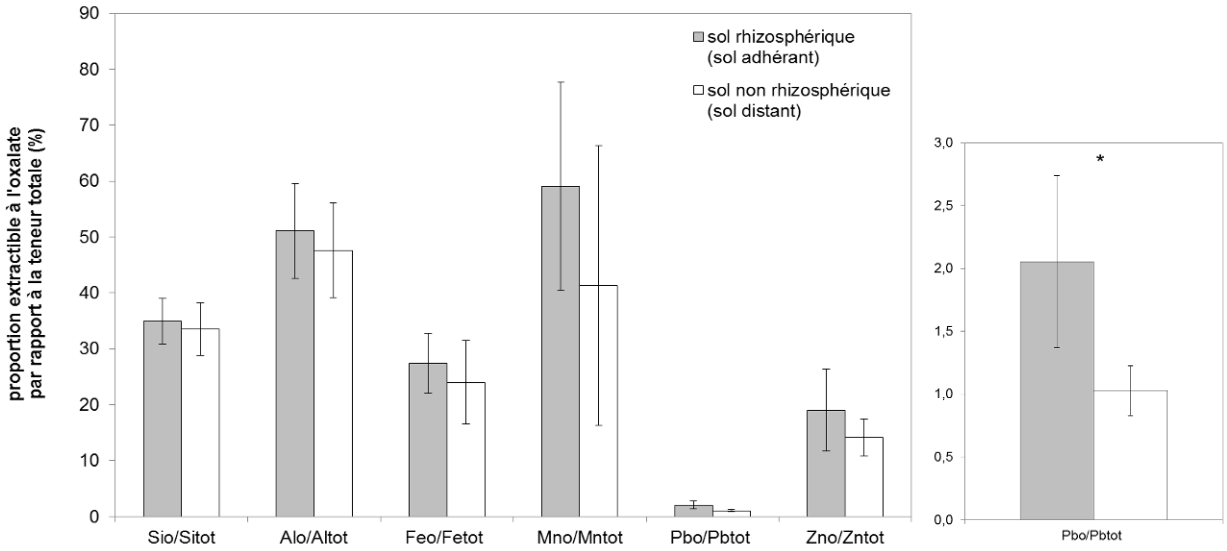


Figure 17 : Comparaison des proportions de Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraits à l'oxalate (o) (méthode de Tamm) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

Les barres représentent les teneurs moyennes et les barres d'erreur l'écart type calculés à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. L'astérisque (*) indique la significativité du test non paramétrique de comparaison de Mann-Whitney pour un seuil de 5 %.

III.2.2. Extraction selon la méthode de Mehra-Jackson (CBD)

L'extraction au CBD (d) permet d'estimer les formes « libres » de Fe, Mn et Al, c'est-à-dire la totalité du Fe et du Mn qui ne sont pas inclus dans les réseaux silicatés et de l'Al qui n'est ni sous forme d'oxydes bien cristallisés (gibbsite) ni dans des silicates.

Les teneurs en Si_d, Al_d, Mn_d et Zn_d sont plus élevées dans le sol rhizosphérique alors que celles en Pb_d y sont plus faibles. (Tableau 8). Cependant, au vu de la forte variabilité entre les prélèvements, seules les teneurs en Si_d sont significativement plus fortes dans le sol rhizosphérique (ANOVA, $p=0,029<0,05$) (annexe 3-7). Pour Fe, le degré de désorganisation du fer libre (Fe_o/Fe_d) est inférieur à 0,5, indiquant la prédominance des oxydes de Fe cristallisés. Il n'est pas significativement différent entre le compartiment rhizosphérique et non rhizosphérique (Tableau 8).

Tableau 8 : Comparaison des teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraits au CBD (d) selon la méthode de Mehra-Jackson dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

	Si_d $g.kg^{-1}$	**Al_d $g.kg^{-1}$**	**Fe_d $g.kg^{-1}$**	**Mn_d $g.kg^{-1}$**	**Pb_d $g.kg^{-1}$**	**Zn_d $g.kg^{-1}$**	**Fe_o/Fe_d**
sol R	4,1±0,3	10,7±1,0	172,5±15,1	17,7±3,5	2,2±0,2	2,3±0,4	0,4±0,1
sol NR	3,7±0,1	10,0±0,6	173,9±18,5	17,0±3,7	2,5±0,6	2,1±0,5	0,3±0,1
FE	1,1±0,1	1,1±0,05	1,0±0,1	1,1±0,2	0,9±0,2	1,1±0,3	1,3±0,3

Les résultats sont présentés sous la forme moyenne ± écart-type, valeurs calculées à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. Le facteur d'enrichissement (FE) du sol rhizosphérique est le rapport entre les teneurs moyennes mesurées dans les échantillons de sols rhizosphérique et non rhizosphérique. Le rapport Fe_o/Fe_d représente le degré de désorganisation du fer libre.

La comparaison des proportions extractibles au CBD par rapport aux teneurs totales montre une **extractibilité plus élevée dans le sol rhizosphérique pour Si, Al, Pb et Zn** (Figure 18). La différence est significative pour Si, Al et Pb (test de Mann-Whitney, $p=0,029<0,05$) (annexe 3-7). La proportion extractible à l'oxalate représente 20 à 30 % des teneurs totales pour le Pb et le Zn.

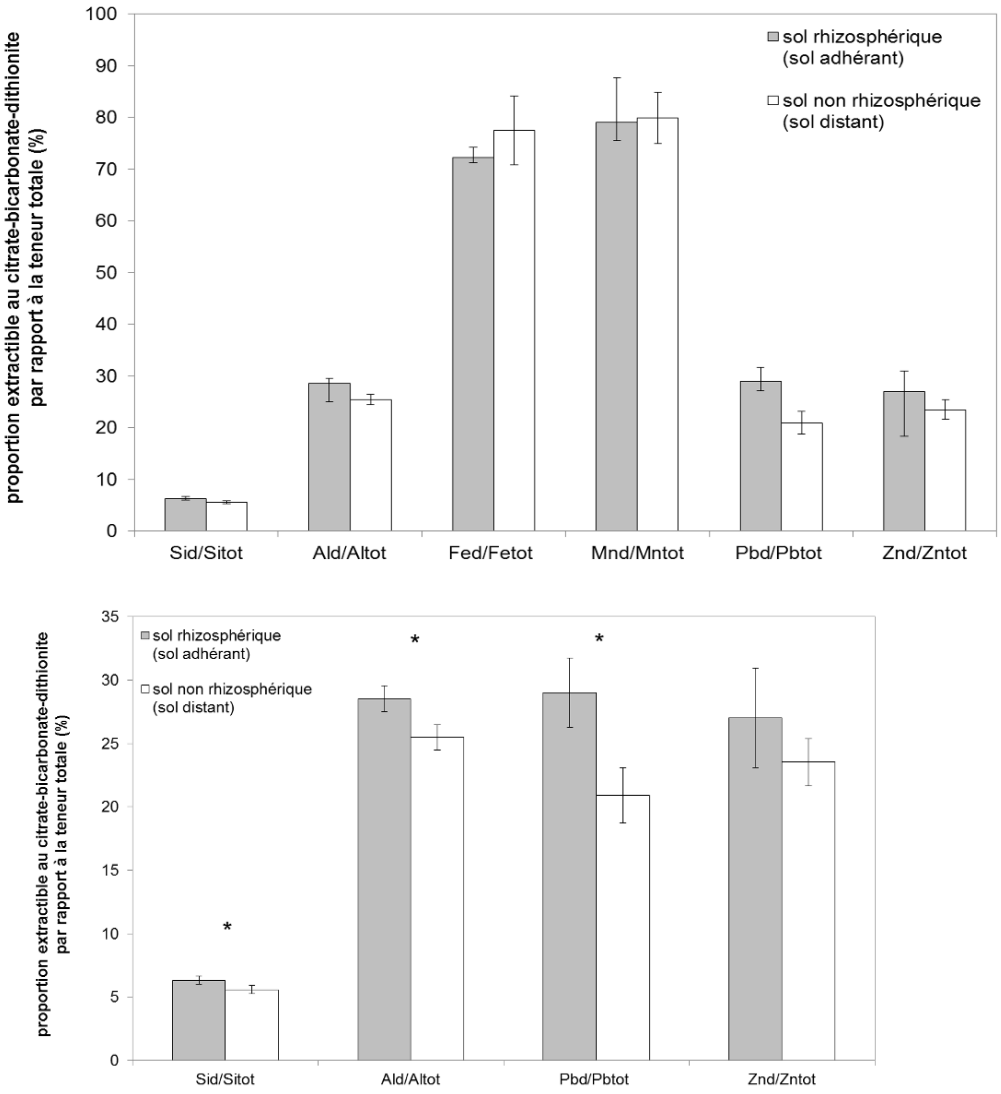


Figure 18 : Comparaison des proportions de Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn au CBD (d) selon la méthode deMehra-Jackson par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

Les barres représentent les teneurs moyennes et les barres d'erreur l'écart type calculés à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. L'astérisque (*) indique la significativité du test non paramétrique de comparaison de Mann-Whitney pour un seuil de 5 %.

III.2.3. Extraction des métaux au $CaCl_2$ (0,01 M)

Les teneurs en Cd, Cu, Zn, Cr, Mn et Ni extraites au $CaCl_2$ (0,01 M) sont plus élevées dans le sol rhizosphérique que dans le sol non rhizosphérique de l'horizon de surface avec un FE de 2 à 7 selon les éléments (Tableau 9). Seules les teneurs en Pb extraites sont plus faibles dans le sol rhizosphérique. Ces différences sont significatives pour Cd, Cu, Zn, Cr et Mn (test de Mann-Whitney, $p=0,029<0,05$) (annexe 3-8).

Les proportions en métaux extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) sont faibles : inférieures ou égales à 0,3 % des teneurs totales pour Cd et Cu, à 0,02 % pour Zn, Cr et Ni et à 0,002 % pour Mn et Pb. Les proportions extractibles sont plus fortes dans le sol rhizosphérique pour tous les métaux dosés avec un FE variant de 1,4 pour Pb à 7 pour Mn (Figure 19). **L'augmentation de l'extractibilité dans le sol rhizosphérique est significative pour tous les métaux excepté Ni** (test de Mann-Whitney, $p=0,029<0,05$) (annexe 3-8).

Tableau 9 : Comparaison des teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface

	Cd_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Cu_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Pb_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Zn_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Cr_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Mn_{CaCl2} µg.kg^{-1}	Ni_{CaCl2} µg.kg^{-1}
sol R	8,1±1,6	500±52	80±14	1293±496	34±12	422±159	23,5±6,4
sol NR	4,3±0,6	115±12	89±29	387±94	12±3	60±8	< 15
FE	1,9±0,2	4,4±0,7	0,9±0,3	4,7±1,1	3,4±0,6	7,3±3,1	-

Les résultats présentés sont la forme moyenne ± écart type, ces deux valeurs étant calculées à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. Le facteur d'enrichissement (FE) du sol rhizosphérique est le rapport entre la teneur moyenne mesurée dans les échantillons de sols rhizosphériques sur celle dans les échantillons de sols non rhizosphériques.

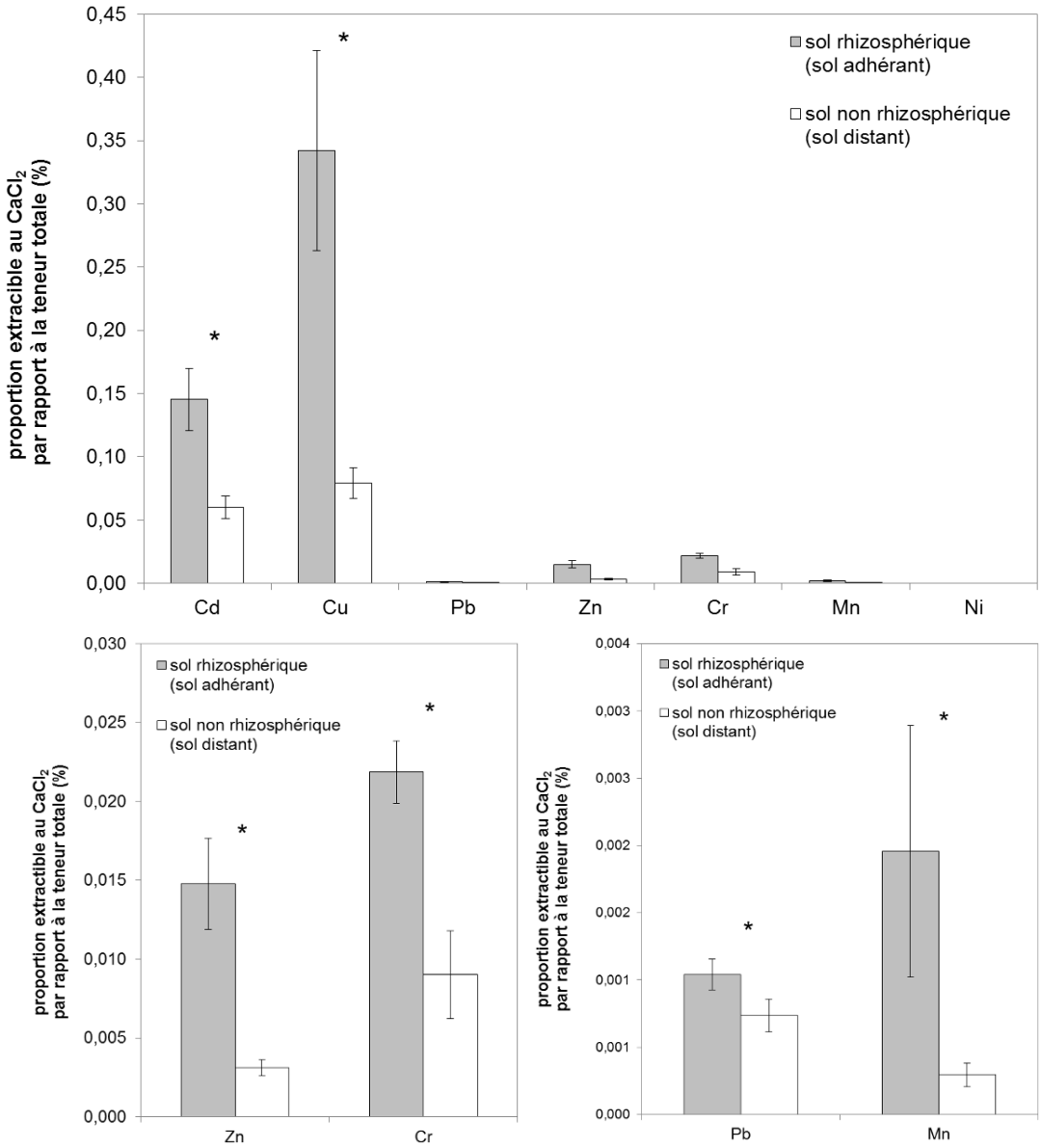


Figure 19 : Comparaison des proportions de Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni extraits au $CaCl_2$ (0,01 mol.L^{-1}) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

Les barres représentent les teneurs moyennes et les barres d'erreur l'écart type calculés à partir des teneurs mesurées dans quatre échantillons prélevés dans quatre zones de la fosse. L'astérisque (*) indique la significativité du test non paramétrique de comparaison de Mann-Whitney pour un seuil de 5 %.

III.3. Minéralogie et matière organique

La nature et la quantité relative de phases minérales et organiques a été étudiée en comparant les diffractogrammes (DRX) et les spectres (spectroscopie IR) obtenus sur les échantillons de sol rhizosphérique (sol adhérant) et non rhizosphérique (sol distant) (Figure 20 et annexes 3-9 et 3-10).

Dans l'horizon de surface, les analyses minéralogiques montrent la présence de calcite, de quartz, d'(hydr)oxydes de Fe (goethite) et de Fe métallique ainsi que des aluminosilicates non cristallisés (produits allophaniques) et des phyllosilicates dont probablement de la kaolinite en faible quantité (annexes 3-9 et 3-10). La spectroscopie IR met également en évidence des composés organiques aliphatiques à travers la présence de bandes d'absorption des liaisons CH_2 (annexe 3-10).

La comparaison des aires des principaux pics bien définis des diffractogrammes, attribués respectivement à la calcite, le quartz, la goethite et la kaolinite, **ne montre pas de différence significative de composition minéralogique entre le sol rhizosphérique et le sol non rhizsophérique dans l'horizon de surface** (0-18 cm) (Figure 20.a.). Mais la soustraction des spectres obtenus sur les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique met en avant **l'enrichissement relatif du sol rhizosphérique en matière organique** en faisant ressortir les bandes d'absorption des liaisons CH_2 (2920 et 2850 cm^{-1}) des chaînes aliphatiques (Figure 20.b.).

Dans la couche 12, les diffractogrammes révèlent le caractère non ou peu cristallin des phases minérales, principalement des oxydes de Mn (chapitre 1-3). Seuls la calcite et des oxydes de Mn de type MnO_2 sont détectés en DRX (annexe 3-9) tandis que la spectroscopie IR indique la présence de silicates et de la **bande d'absorption de la liaison triple CN à 2094 cm^{-1}**, comme celle du **composé cyanuré** ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$) (chapitre 1-3). **Cette bande n'est présente que dans les échantillons de sol rhizosphérique** et ressort par soustraction des spectres de même que les bandes d'absorption des liaisons CH_2 à 2920 de la matière organique et 2850 cm^{-1} et celle à 2512 cm^{-1}, relative à la calcite (Figure 20.d.). La comparaison des aires des principaux pics bien définis sur les diffractogrammes, attribués à la calcite et à MnO_2, confirme **l'enrichissement significatif du sol rhizosphérique en calcite** (ANOVA à 1 facteur, $p=0,048<0,05$) (annexe 3-9).

Dans la couche 16, les diffractogrammes confirment la présence de phases non ou peu cristallisées (chapitre 1-3), seuls quelques pics de calcite de faible intensité y apparaissent (annexe 3-9). L'aire du pic principal de calcite est plus élevée dans les échantillons de sol rhizosphérique mais cette différence n'est pas significative (Figure 20.e. et annexe 3-9). Comme dans la couche 12, la bande d'absorption de la liaison triple CN à 2099 cm^{-1}, correspondant au **composé cyanuré** ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$) (annexe 3-10) est observée **uniquement pour le sol rhizosphérique**. Les bandes d'absorption des liaisons CH_2 à 2920 et 2850 cm^{-1} ressortent également par soustraction des spectres (Figure 20.f.).

Ainsi, les analyses en DRX et spectroscopie IR montrent **l'enrichissement relatif du sol rhizosphérique en matière organique** (chaînes aliphatiques) dans les trois couches étudiées et **en calcite** dans la couche 12 (68-82 cm). Elles révèlent **la présence du composé cyanuré** ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$) **uniquement dans le sol rhizosphérique** des couches 12 et 16.

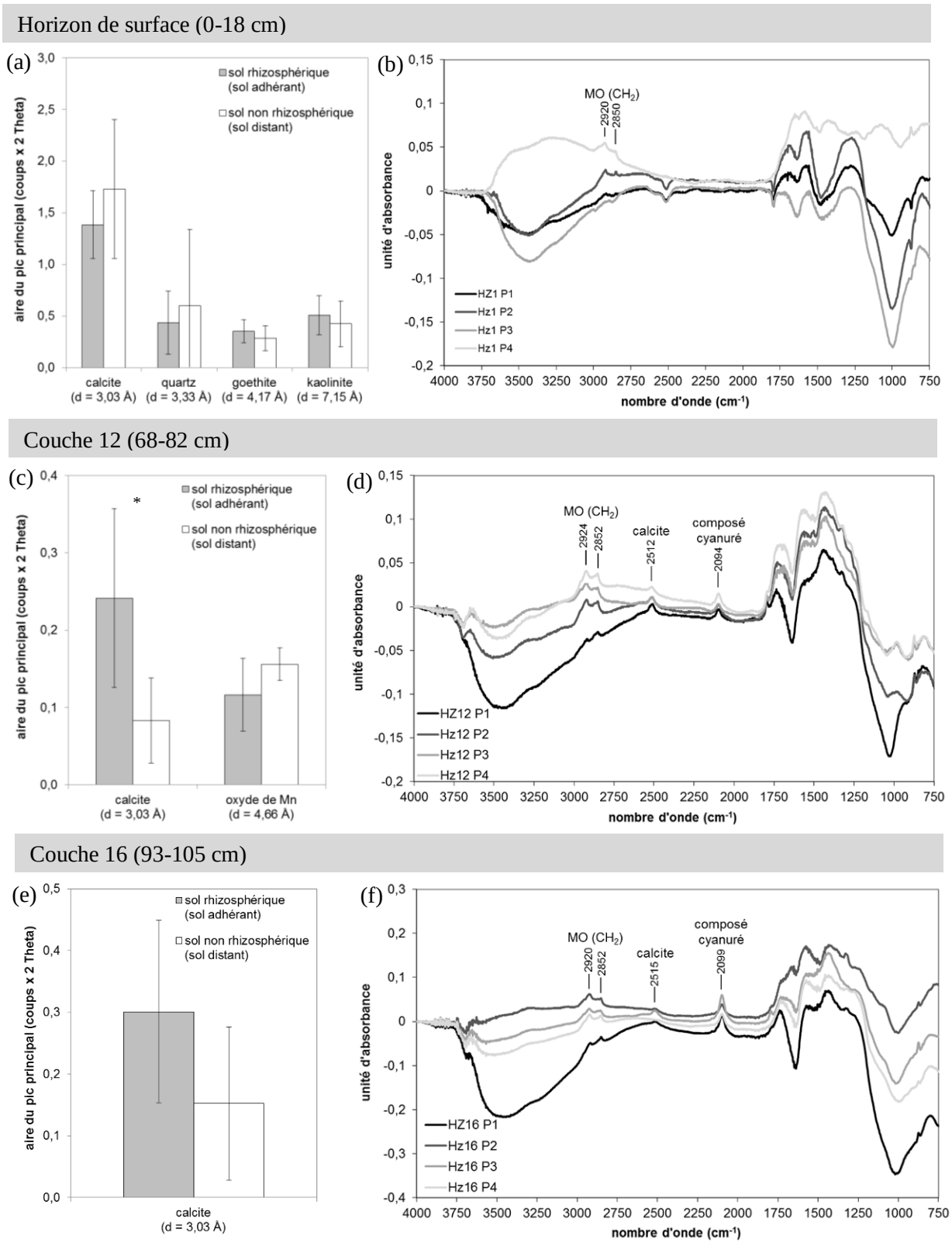


Figure 20 : Comparaison de la minéralogie du sol rhizosphérique (sol adhérant) et non rhizosphérique (sol distant) à partir des analyses en DRX (a, c, e) et en spectroscopie IR (b, d, f) pour les couches 1, 12 et 16

(a, c et e) : comparaison des aires des pics principaux des diffractogrammes. Les histogrammes représentent les aires moyennes et les barres les écart-types calculées sur les quatre prélèvements. L'astérisque (*) indique que les différences sont statitstiquement significatives au seuil de 5 % (ANOVA à un facteur (sol)).

(b, d et f) : comparaison des spectres IR. Pour chaque prélèvement est tracée la soustraction du spectre du sol rhizosphérique par celui du sol non rhizosphérique après avoir retranché la ligne de base.

IV. Discussion : effets potentiels des racines sur la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux

Afin de tester l'hypothèse selon laquelle les racines pourraient influencer la disponibilité des métaux et l'évolution des matériaux du Technosol, la distribution des racines a été étudiée et le sol rhizosphérique de l'horizon de surface et de deux couches profondes a été caractérisé.

IV.1. Distribution des racines le long du profil et effets sur les propriétés physiques et hydriques

Distribution des racines

Le profil du Technosol est parcouru par des racines de différentes tailles, même si la **densité racinaire est maximale dans l'horizon de surface et décroît avec la profondeu**r. La **distribution des racines semble être orientée par la structure des matériaux** notamment par la présence de couches à structure compacte laminaire (groupe 1), qui doivent constituer un obstacle au développement des racines fines. De nombreuses racines se développent horizontalement suivant la stratification sub-horizontale du profil. La densité racinaire semble plus importante dans les couches à structure friable (groupe 2), surtout à l'interface avec des couches compactes. Cependant, des racines fines arrivent à se développer entre les lamines des couches du groupe 1 et/ou dans des fissures ou des zones fragmentées. Excepté dans l'horizon de surface, le sol adhère peu aux racines, qui sont souvent à l'intérieur de pores.

Effets des racines sur la structure et les propriétés hydriques

La croissance des racines **modifie la structuration du profil** en créant des voies de communications entre les différentes couches sub-horizontales et potentiellement des chemins préférentiels d'écoulement. Elle joue également sur la structure des matériaux au sein des couches en **modifiant la porosité**, en utilisant des réseaux de pores existants et/ou en en créant de nouveaux. Ces effets doivent être d'autant plus importants à proximité des arbres, dont certaines racines de taille importante et profondes sont susceptibles d'engendrer de fortes modifications de la structure. Le prélèvement d'eau par les racines peut constituer un facteur d'assèchement des matériaux en profondeur (chapitre 3-1), qui pourrait entraîner des modifications des conditions physiques (fissuration) et chimiques.

IV.2. Effets sur la nature des matériaux (phases minérales et organiques) et sur la disponibilité et la mobilité des métaux

Modification de la composition du sol rhizosphérique

Les caractérisations montrent une **tendance à l'enrichissement du sol rhizosphérique en C et en N et en matière organique**, qui s'explique par l'apport de composés organiques sous forme de rhizodépôts. Cependant, cet enrichissement reste très faible et les analyses organiques globales (chapitre 1-4) ne montrent pas l'incorporation de matières organiques d'origine naturelle en profondeur.

Des changements de minéralogie de faible intensité ont été également observés. Le sol rhizosphérique de la couche 12 est enrichi en calcite tandis que le composé cyanuré ($K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$) semble être présent uniquement dans la rhizosphère des couches 12 et 16. La calcite peut précipiter à cause de l'accumulation de Ca dans la rhizosphère (Hinsinger, 1998). La précipitation du complexe cyanuré pourrait être favorisée par les conditions chimiques particulières (pH et potentiel redox) de la rhizosphère. Des zones de précipitation de bleu de Prusse, ferrocyanure ferrique, au niveau du réseau racinaire ont déjà été observées sur des sites d'anciennes cokeries et usines à gaz (Marion *et al.*, 2001).

Modification de la disponibilité des métaux

L'**extractibilité des métaux** (Cd, Cu, Zn, Pb, Cr et Mn) au $CaCl_2$ (0,01 M) **est plus élevée dans le sol rhizosphérique de l'horizon de surface**, de même que la fraction extractible du Pb à l'oxalate et au CBD. Ceci suggère que les conditions physico-chimiques de la rhizosphère et/ou la libération par les racines d'acides organiques complexants peuvent modifier la spéciation de métaux dans le sol rhizosphérique. L'explication de ce phénomène nécessiterait des investigations complémentaires et notamment la mesure des paramètres chimiques (pH et potentiel redox) dans la rhizosphère.

IV.3. Conséquences sur la gestion de sites

En termes de gestion de ces sites, la question de savoir si la végétalisation est une solution adaptée et durable se pose. Les résultats montrent que **les racines sont susceptibles de rendre les métaux plus disponibles** et de créer des **chemins préférentiels** d'écoulement, ce qui augmenterait les risques de transferts vers les organismes et les eaux souterraines. Cependant, ces effets restent **à nuancer**. En effet, l'extractibilité des métaux dans le sol rhizoshérique, même si elle est plus forte que dans le sol non rhizosphérique, reste très faible. De plus, cet effet n'a été étudié que dans l'horizon de surface et il pourrait en être autrement dans les couches inférieures, dans lesquelles les phases porteuses des métaux sont différentes. Enfin, ces phénomènes sont restreints au sol rhizosphérique, dont le volume est conditionné par la densité racinaire et le rayon d'action des processus rhizosphériques. Or, excepté dans l'horizon de surface, la densité racinaire est plutôt faible et le sol adhérant aux racines est limité.

IV.4. Conséquences sur la pédogenèse

En termes de pédogenèse, les racines semblent jouer sur la **nature du sol rhizosphérique** en apportant de la matière organique et en favorisant la précipitation de certaines phases minérales et la disponibilité de certains éléments. Elles constituent également un facteur de modification de la structure des matériaux et des écoulements et de variation de la teneur en eau. A ce titre, elles peuvent être considérées comme **un moteur d'évolution pédogénétique des matériaux**, notamment dans les couches profondes qui sont moins soumises à l'influence du facteur climatique et de l'apport de matière organique en surface. Cependant, comme discuté pour les risques de transfert des métaux, l'importance de l'effet des racines est à nuancer par l'ampleur limitée des modifications observées et par le volume de sol rhizosphérique restreint.

V. Conclusion

La distribution des racines le long du profil et la nature du sol rhizosphérique (composition, extractibilité des métaux, minéralogie et matière organique) de l'horizon de surface et, dans une moindre mesure, de deux couches en profondeur, ont été étudiées dans le but de tester l'effet potentiel des racines sur la structure et la nature des matériaux et donc sur la disponibilité des métaux.

Le profil est parcouru par un réseau de racines, très dense en surface et qui s'amenuise en profondeur, avec une distribution hétérogène selon les couches, qui semble dépendre de leur structure. Les racines peuvent jouer sur les propriétés physiques du sol en créant des voies de communications entre les différentes couches sub-horizontales et en modifiant la porosité. Elles modifient la nature du sol rhizosphérique en l'enrichissant en matière organique et en favorisant la précipitation de certaines phases minérales. Les métaux y sont plus facilement extractibles. Ainsi, les racines pourraient constituer un acteur important d'évolution des matériaux en profondeur et un facteur d'augmentation du risque de transfert des éléments polluants vers les organismes et les eaux souterraines. Cependant, les effets observés sont de très faible intensité et sont limités au sol rhizosphérique, qui occupe un volume assez restreint.

Chapitre 3-3 : Simulation de l'exsudation racinaire d'acides organiques – expériences en batch et en colonne de laboratoire

I. Introduction

La caractérisation du sol rhizosphérique (chapitre 3-2) a montré des changements de nature (composition, minéralogie) et d'extractibilité des métaux dans la rhizosphère. Une des hypothèses pouvant expliquer ces modifications est la faculté des racines à exsuder, en cas de stress lié à une carence en certains éléments, des acides organiques complexants, tels que l'acide citrique chez le Lupin blanc en carence de P (Neumann et Römheld, 1999) ou les phytosidérophores chez les Graminées en carence de Fe ou de Zn (Marschner *et al.*, 1986). Ces composés ont la capacité de changer la spéciation des métaux par complexation directe ou par modification de la composition de la solution du sol (Dessureault-Rompré *et al.*, 2008) et de dissoudre certains phases minérales pour solubiliser les éléments nécessaires à la nutrition des plantes.
L'objectif de ce chapitre est de suivre la solubilisation et le transport des éléments surtout des métaux sous l'effet de la libération d'acides organiques complexants modèles dans le but d'étudier le rôle de la complexation et de l'acidification sur la mobilisation des métaux et l'altération des matériaux.

Démarche : la libération d'acides organiques complexants a été simulée à travers des expériences en colonne (chromatographie éluto-frontale), qui consiste à faire circuler une solution d'acide organique à travers une colonne de sol et à suivre la dynamique des teneurs des éléments lixiviés en sortie de colonne. Cette méthode, souvent couplée à la modélisation, renseigne sur le transport réactif des solutés à travers le sol et les mécanismes réactionnels impliqués. L'intérêt de cette approche pour simuler l'altération chimique de matériaux récemment excavés par des composés organiques de faible poids moléculaires et les premiers stades de la pédogenèse a été montré (Scholtus *et al.*, 2009).
Les expériences en colonne ont été réalisées sur des matériaux prélevés dans les couches 16 et 16' (93-105 cm), caractérisées par leur richesse en métaux lourds (Pb, Zn, Cu et Sn), leur minéralogie dominée par les oxydes de Mn mal cristallisés et leur forte CEC et surface spécifique (annexe 3-11). Des essais préliminaires en batch ont été menés pour étudier l'effet : 1) de la nature de l'acide organique, 2) de la concentration en acide organique dans la solution et 3) du pH de la solution. Deux composés organiques complexants ont été utilisés à quatre concentrations (0,1 ; 0,5 ; 1 et 5 mM) :

- le citrate, qui est un acide aliphatique de faible poids moléculaires tricarboxylique exsudé par certaines plantes (Jones, 1998) ;
- l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), qui est un ligand synthétique caractérisé par sa capacité à former des complexes très stables avec les métaux et notamment avec le Fe. Les constantes de stabilité du complexe Fe(III)-EDTA sont proches de celles des sidérophores fongiques (Robert et Chenu, 1992 cité par Hersman *et al.*, 1995).

Un fond salin de $CaCl_2$ à 1 mM a été ajouté aux solutions d'extractions. Le rôle de ce sel est d'éviter l'entraînement colloïdal de fines particules et de déstabiliser la suspension. En colonne, l'entraînement colloïdal provoquerait un colmatage et un arrêt de l'écoulement. A titre comparatif, des extractions ont été menées avec le fond salin et de l'eau déminéralisée.
Afin d'étudier l'influence du pH, les extractions à l'EDTA ont été effectuées au pH naturel de la solution d'extraction et en ajustant le pH à 7.
Deux expériences en colonne ont été menées en faisant circuler une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM au pH naturel (pH 3,7) (expérience 1) et à pH 7 (expérience 2).

II. Extractibilité des métaux sous l'effet des ligands organiques et du pH (expériences en batch)

L'extractabilité des métaux par les ligands organiques choisis a d'abord été évaluée par des expériences en réacteurs fermé ou batch.

Comparaison de l'extractibilité en fonction de l'extractant (EDTA, citrate, $CaCl_2$, eau)

L'extractibilité des éléments suivis (Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Si, Zn) a été comparée selon les extractants en se basant sur les teneurs extraites à la fin des expériences (annexe 3-12). Ces teneurs ont été rapportées aux teneurs totales dans le sol (Tableau 10). Elles varient selon les éléments et les solutions d'extraction, excepté pour Si, pour lequel la proportion extractible est relativement constante autour de 0,1 %, quel que soit l'extractant.

Les teneurs extraites au $CaCl_2$ à 1 mM et à l'eau déminéralisée sont similaires et représentent une faible proportion des teneurs totales. Elles atteignent 0,1 % pour Si, 0,01 % pour Fe et Cd et sont inférieures ou égales à 0,0002 % pour Cu, Zn, Al, Pb et Mn.

Le citrate extrait essentiellement Si, Al et Fe mais en proportions assez faibles. Pour la concentration la plus élevée en citrate (5 mM), 0,1 % du Si et de l'Al total sont extraits, 0,01 % du Fe total et moins de 0,002 % du Zn et Mn sont extraits. Cd, Cu et Pb sont extraits en trop faibles quantités pour être détectés quelle que soit la concentration en citrate.

L'EDTA extrait préférentiellement les éléments selon l'ordre : Cd>Pb>Zn>Cu>Si>Fe>Al>Mn. Les proportions extraites varient en fonction de la concentration en EDTA de la solution d'extraction. Pour la concentration maximale (5 mM), les principaux éléments extractibles sont Cd, Pb et Zn (1 à 15 % des teneurs totales) alors que le Mn est très faiblement extractible (0,002 % du Mn total). Les proportions extractibles en Fe et Al sont 2 à 10 fois inférieures à celles du Si.

Effet de la nature du ligand organique (citrate/EDTA) et de sa concentration en solution

La différence entre le pouvoir extractant de l'EDTA et du citrate varie selon les éléments. A concentration égale, Pb, Zn, Cu, Cd et Mn sont plus extraits par l'EDTA que par le citrate (Figure 21). Pour Al et Fe, la différence d'extractibilité dépend de la concentration en ligand organique en solution. Aux faibles concentrations, les teneurs extraites à l'EDTA et au citrate sont proches. A 5 mM, l'Al est davantage extrait par le citrate alors que le Fe l'est plus par l'EDTA. Le Si est extrait de la même façon par les deux ligands quelle que soit la concentration. Le Ni semble davantage extrait par le citrate, mais les teneurs extraites sont très faibles et l'erreur de mesure assez forte pour cet élément.

Effet du pH

Le pH des solutions d'extraction est de 5,0 à 5,5 pour l'eau déminéralisée et le $CaCl_2$, de 5,8 à 7,6 pour le citrate et de 3,7 à 4,1 pour l'EDTA (Tableau 10). Pour mieux distinguer l'effet du pH de celui du complexant sur la solubilisation des métaux, des extractions ont été menées pour les solutions d'extraction les plus acides (EDTA à 1 et 5 mM) au pH naturel de la solution (pH 3,7) et à pH 7. Les teneurs extraites à pH 3,7 sont majoritairement plus élevées que celles extraites à pH 7 (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'effet du pH est plus marqué pour la concentration plus élevée en EDTA (5 mM) et varie selon les éléments. Ainsi, Al, Mn et Ni sont nettement plus fortement extraits à pH 3,7 qu'à pH 7,0 (2 à 5 fois plus en moyenne à 5 mM d'EDTA) tandis que Si, Zn, Pb et Cd semblent moins sensibles au pH. Le Fe et le Cu ont un comportement intermédiaire.

Tableau 10 : Proportion extractible par rapport aux teneurs totales dans le sol (en %) pour les différentes solutions d'extraction en présence de $CaCl_2$ 1 mM

solution d'extraction			Al_{extr}/Al_{tot}	Cd_{extr}/Cd_{tot}	Cu_{extr}/Cu_{tot}	Fe_{extr}/Fe_{tot}	Mn_{extr}/Mn_{tot}	Ni_{extr}/Ni_{tot}	Pb_{extr}/Pb_{tot}	Si_{extr}/Si_{tot}	Zn_{extr}/Zn_{tot}
extractant	**concentration (mM)**	**pH**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**	**%**
EDTA	0,1	4,1	0,003 (0,0003)	-	-	0,004 (0,00005)	-	-	0,07 (0,001)	0,07 (0,0007)	0,07 (0,0007)
	0,5	3,8	0,004 (0,0002)	2,0 (0,02)	0,06 (0,005)	0,005 (0,00004)	-	-	0,4 (0,003)	0,08 (0,0001)	0,4 (0,005)
	1	3,8	0,005 (0,0002)	3,6 (0,1)	0,2 (0,002)	0,006 (0,0002)	-	-	0,8 (0,01)	0,09 (0,0005)	0,7 (0,006)
	5	3,8	0,04 (0,002)	14 (0,1)	0,7 (0,004)	0,03 (0,0005)	0,002 (0,0001)	-	4,6 (0,1)	0,1 (0,0005)	2,5 (0,03)
citrate	0,1	5,8	0,003 (0,0002)	-	-	0,005 (0,0001)	-	-	-	0,08 (0,0002)	-
	0,5	6,4	0,002 (0,0002)	-	-	0,005 (0,00005)	-	-	-	0,08 (0,0002)	-
	1	6,8	0,003 (0,00004)	-	-	0,006 (0,00003)	-	-	-	0,09 (0,0004)	-
	5	7,6	0,10 (0,002)	-	-	0,01 (0,0002)	0,0003 (0,00001)	0,2 (0,2)	-	0,1 (0,0001)	0,0025 (0,0001)
EDTA	1	3,7	0,0008 (0,0002)	3,9 (0,03)	0,1 (0,003)	0,01 (0,0003)	0,00003 (0,000002)	-	0,7 (0,02)	0,09 (0,0002)	0,7 (0,006)
	1	7,0	0,0003 (0,000005)	3,7 (0,1)	0,1 (0,002)	0,01 (0,0001)	0,00003 (0,00001)	0,003 (0,004)	0,8 (0,007)	0,08 (0,0003)	0,6 (0,01)
	5	3,7	0,02 (0,0004)	14 (0,2)	0,9 (0,007)	0,03 (0,0009)	0,001 (0,0001)	0,007 (0,002)	4,0 (0,03)	0,1 (0,0007)	2,5 (0,02)
	5	6,9	0,003 (0,0002)	13 (0,2)	0,7 (0,02)	0,02 (0,0006)	0,0003 (0,00002)	0,003 (0,001)	4,0 (0,01)	0,1 (0,0009)	2,0 (0,03)
fond salin ($CaCl_2$ 1 mM)		5,5	0,0003 (0,00002)	0,009 (0,00001)	0,0002 (0,0000002)	0,01 (0,0002)	0,00002 (0,00001)	0,002 (0,000002)	0,00004 (0,00001)	0,08 (0,0007)	0,0002 (0,0001)
eau déminéralisée		~5	0,0003 (0,00003)	0,009 (0,00002)	0,0008 (0,0001)	0,01 (0,0001)	0,00002 (0,00001)	0,002 (0,000006)	0,00005 (0,00002)	0,09 (0,0009)	0,0002 (0,00001)

Les proportions moyennes et les écart-types, indiqués en dessous entre parenthèses, ont été calculés sur trois répétitions.

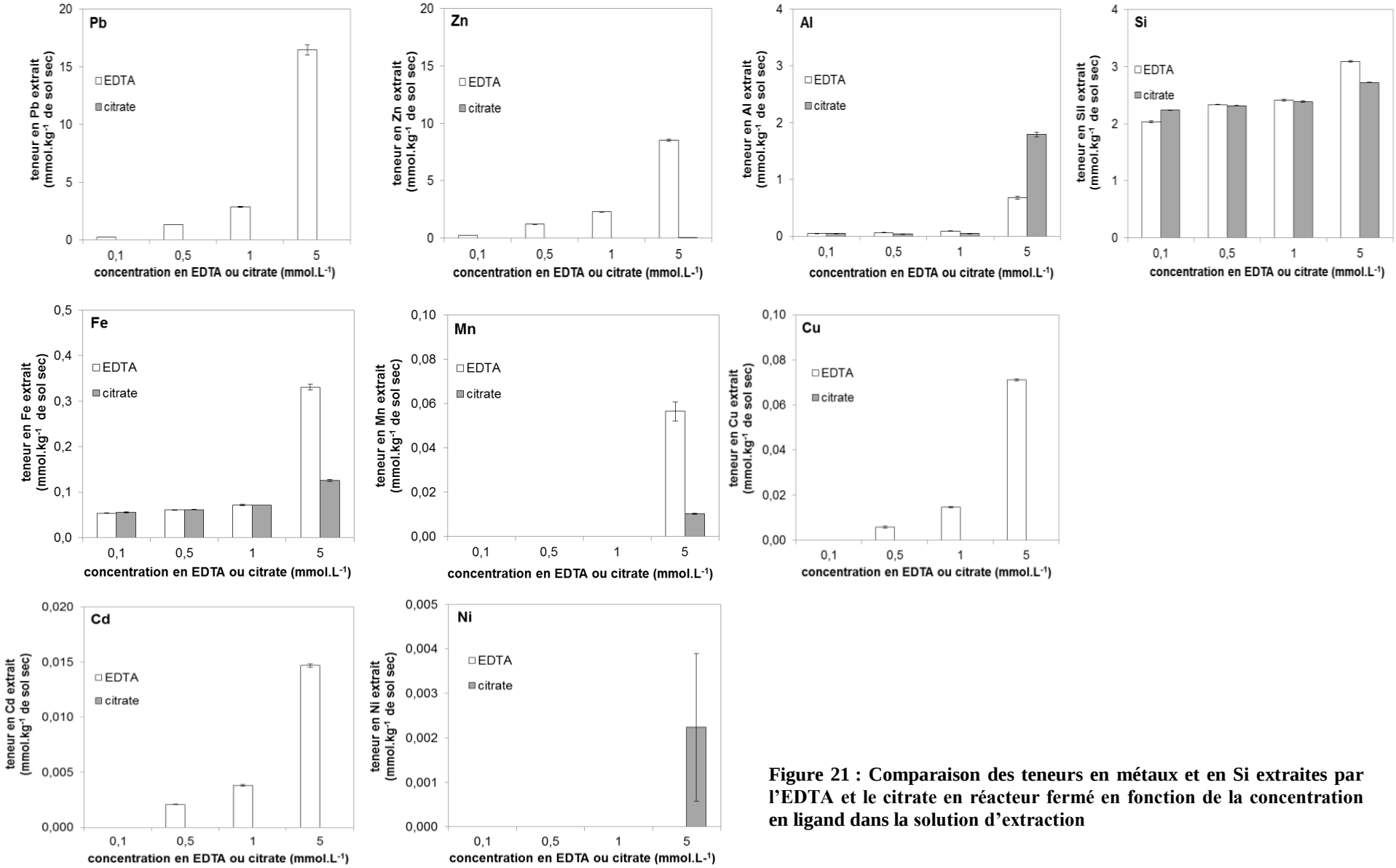


Figure 21 : Comparaison des teneurs en métaux et en Si extraites par l'EDTA et le citrate en réacteur fermé en fonction de la concentration en ligand dans la solution d'extraction

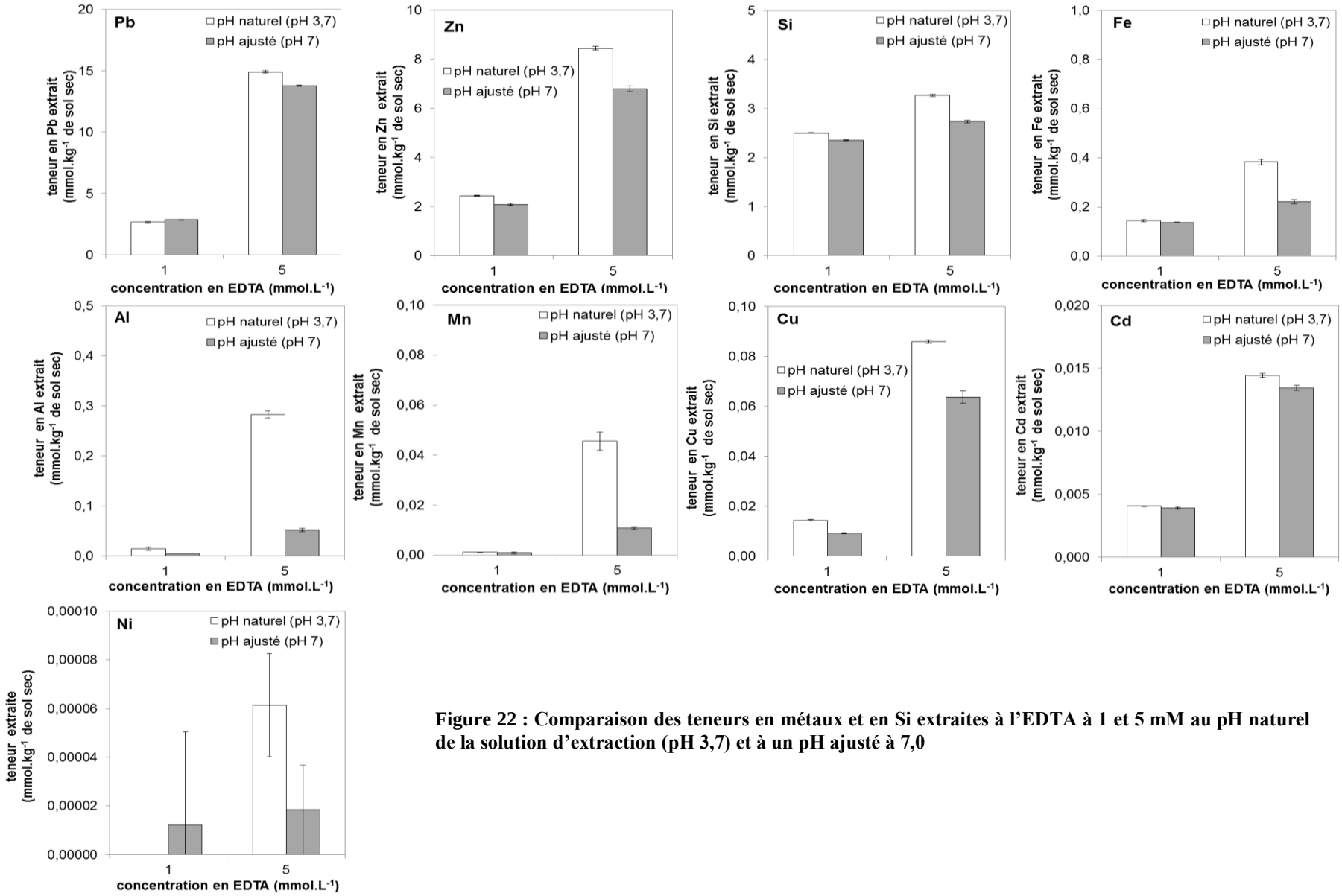


Figure 22 : Comparaison des teneurs en métaux et en Si extraites à l'EDTA à 1 et 5 mM au pH naturel de la solution d'extraction (pH 3,7) et à un pH ajusté à 7,0

Les expériences en batch confirment que l'extractibilité des métaux et du Si dépend de la nature de la solution d'extraction, de la concentration en extractant et du pH. L'effet de ces paramètres est plus ou moins marqué selon les éléments (*e.g.* Si semble relativement peu sensible aux variations de la solution d'extraction). Ces différences sont dues aux équilibres chimiques mis en jeu, mais il est difficile de les recenser en détail, ils sont très nombreux et les constantes ne sont pas toujours connues. **De manière générale, les métaux sont plus fortement extraits par l'EDTA que par le citrate et le $CaCl_2$, pour les fortes concentrations en ligands organiques et à pH acide.** Les expériences en colonne seront menées avec l'EDTA à pH 3,7 et à pH 7.

III. Dynamique de la mobilisation des éléments par un complexant fort, l'EDTA

Les expériences en colonne permettent de suivre la dynamique de mobilisation des métaux, des éléments majeurs, en lien avec l'altération des phases minérales et de la matière organique sous l'action d'un flux de ligand organique.

III.1. Détermination des paramètres hydrodynamiques

Les mesures de temps de séjour (DTS) montrent que le temps de séjour moyen du fluide dans la colonne (t_m) est de 150 min au débit 0,4 mL.min^{-1}, ce qui correspond à un volume poreux V_p de 62-63 mL et une porosité totale de 0,96 cm^3.cm^{-3} pour les deux expériences (Tableau 11). La porosité déterminée après le traitement à l'EDTA durant l'expérience est plus faible (0,84 cm^3.cm^{-3}) mais associée à une forte variance du temps de séjour. Le nombre théorique de mélangeurs en cascade (J) est faible (4 à 6), ce qui indique une forte dispersion longitudinale.

Les valeurs de V_p et de porosité déterminées par pesée sont du même ordre (Tableau 12**)** et en accord avec celles trouvées sur les cylindres prélevés sur le terrain pour la couche 16', à savoir une porosité totale déterminée à partir des mesures des masses volumiques apparente sèche et réelle de 0,92 ± 0,003 cm^3.cm^{-3} et une porosité capillaire de 0,87 ± 0,03 cm^3.cm^{-3} (chapitre 2-2).

Dans la suite du chapitre, les résultats sont exprimés par rapport au V_p défini par pesée.

Tableau 11 : Détermination des paramètres hydrodynamiques à partir des distributions de temps de séjour (DTS) par la méthode graphique

expérience		débit mL.min^{-1}	t_m min	V_p mL	σ^2 min²	J -	ε cm^3.cm^{-3}
1	avant traitement EDTA	0,4	154	62	5898	4	0,96
	avant traitement EDTA	0,2	313	63	18182	5	0,97
	avant traitement EDTA	1	63	63	895	5	0,99
	après traitement EDTA	0,2	260	52	15542	4	0,84
2	avant traitement EDTA	0,4	153	61	3713	6	0,96

t_m : temps de séjour moyen ; V_p : volume poreux ; σ^2 : variance du temps de séjour (dispersion) ; J : nombre théorique de mélangeurs en cascade ; ε : porosité totale déterminée à partir de V_p et du volume total de la colonne de sol avant et après traitement.

Tableau 12 : Détermination du volume poreux (V_p) et de la porosité (ε) de la colonne de sol

expérience	masse eau dans échantillon de sol frais g	masse eau pour saturer la colonne g	V_p mL	ε cm^3.cm^{-3}
1	30,6	27,5	58	0,94
2	33,4	23,8	57	0,86

V_p a été estimé en ajoutant à la masse d'eau contenue dans l'échantillon de sol frais introduit dans la colonne, la masse de solution nécessaire à la saturation de la colonne déterminée par différence de masse de la colonne avant et après l'expérience. ε a été déterminée à partir de V_p et du volume total de la colonne de sol

III.2. Courbes de percée

Les expériences en colonne se sont déroulées en plusieurs étapes :

- une **étape de pré-traitement** durant laquelle la colonne a été saturée et équilibrée avec une solution de $CaCl_2$ à 1 mM ;
- une **étape de traitement** durant laquelle la colonne a été alimentée par une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7 (expérience 2);
- une **étape de post-traitement** au cours de laquelle la colonne a été balayée au $CaCl_2$ 1 mM.

III.2.1. Etape de pré-traitement : mobilisation en présence d'un fond salin (CaCl2)

Le pré-traitement a duré respectivement 23 V_p pour l'expérience 1 et 29 V_p pour l'expérience 2.

Suivi des paramètres (pH, conductivité, absorbance)

Le suivi en continu du pH, de la conductivité et de l'absorbance à 254 nm montre la présence simultanée d'un pic de conductivité et d'absorbance respectivement à 0,8 V_p pour l'expérience 1 et 0,9 V_p pour l'expérience 2 (Figure 23). La conductivité passe de 0,22 $mS.cm^{-1}$ (conductivité de la solution de $CaCl_2$ à 1 mM) à 3,9 $mS.cm^{-1}$ avant de diminuer et de se stabiliser autour de 0,3 $mS.cm^{-1}$.

Le pH a été mesuré à partir de 2 Vp pour l'expérience 1 et de 1 Vp pour l'expérience 2. Il augmente progressivement de 6,8 à 7,8 pour l'expérience 1 et de 6,4 à 7,7 pour l'expérience 2 (Figure 23). Le pH de la solution d'alimentation est de 5,5.

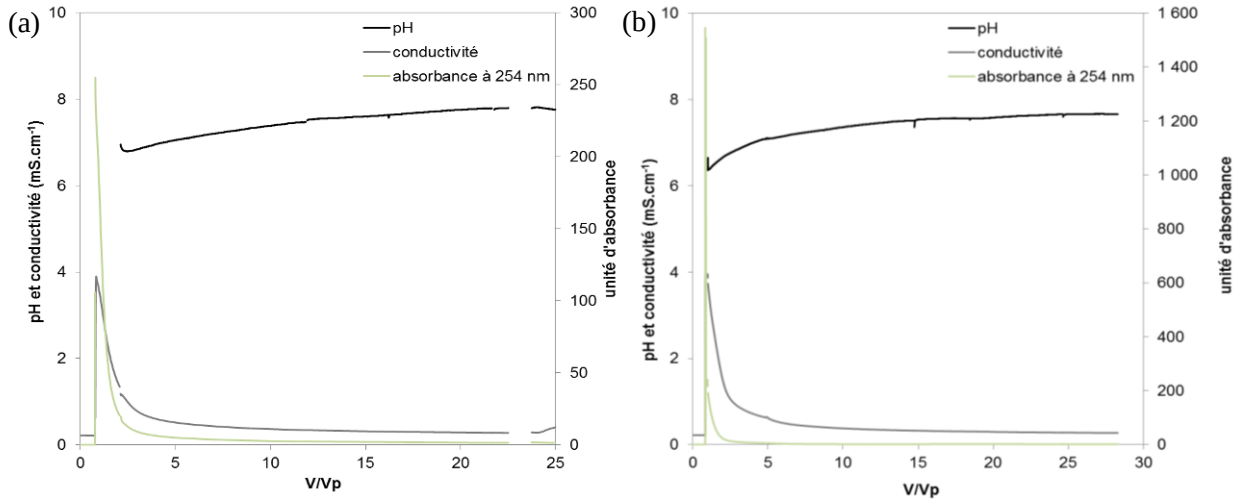


Figure 23 : Evolution du pH, de la conductivité électrique et de l'absorbance à 254 nm dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 (a) et 2 (b)

Pour l'absorbance, la ligne de base a été soustraite pour se ramener à 0.

Lixiviation du C

L'évolution des teneurs en C dans les lixiviats au cours du pré-traitement suit celle de la conductivité et de l'absorbance à 254 nm. Elevées pour les premiers V_p (24 mM à 1 V_p (exp. 1) et 9 mM à 2 V_p (exp. 2)), elles diminuent pour se stabiliser autour de valeurs relativement basses inférieures à1 mM (Figure 24). Le C lixivié est surtout sous forme inorganique qui représente 65 à 100 % du C total.

Cations et anions majeurs

Les teneurs en cations majeurs (Ca^{2+}, $K^{+,}$ Mg^{2+} et Na^{+}) suivent l'évolution de la conductivité (Figure 25.a et b) : élevées durant les premiers V_p (1-7 mM), elles diminuent et se stabilisent autour de 1 mM pour le Ca (valeur d'alimentation) et à des valeurs plus basses pour les autres cations (inférieures à 0,5 mM pour K et Mg et à 0,01 mM pour Na).

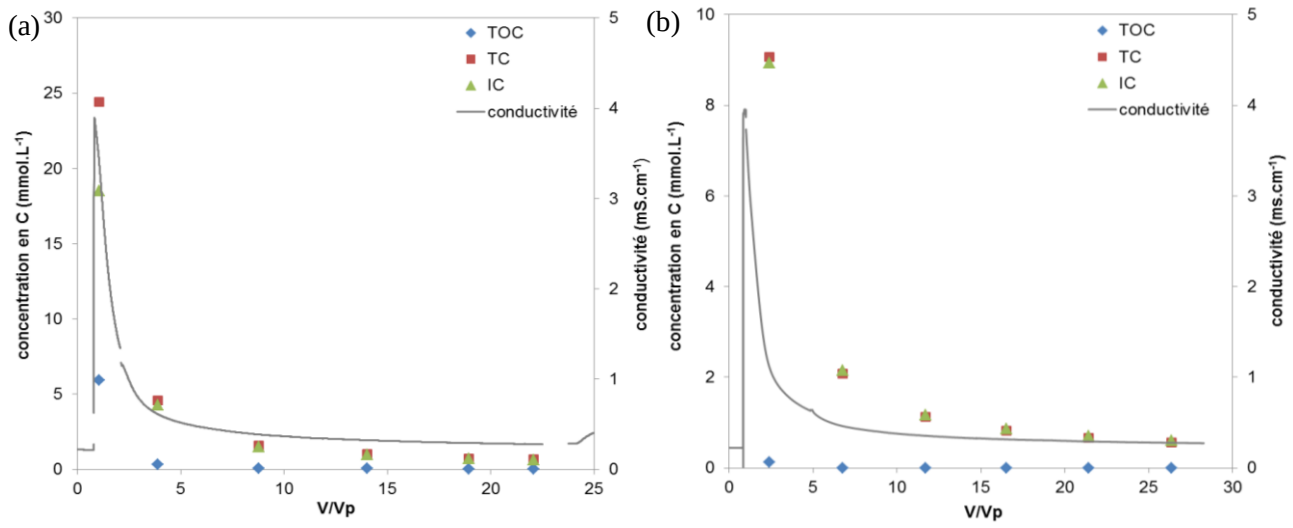


Figure 24 : Evolution des teneurs en C total (TC), organique (TOC) et inorganique (IC) en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 (a) et 2 (b)

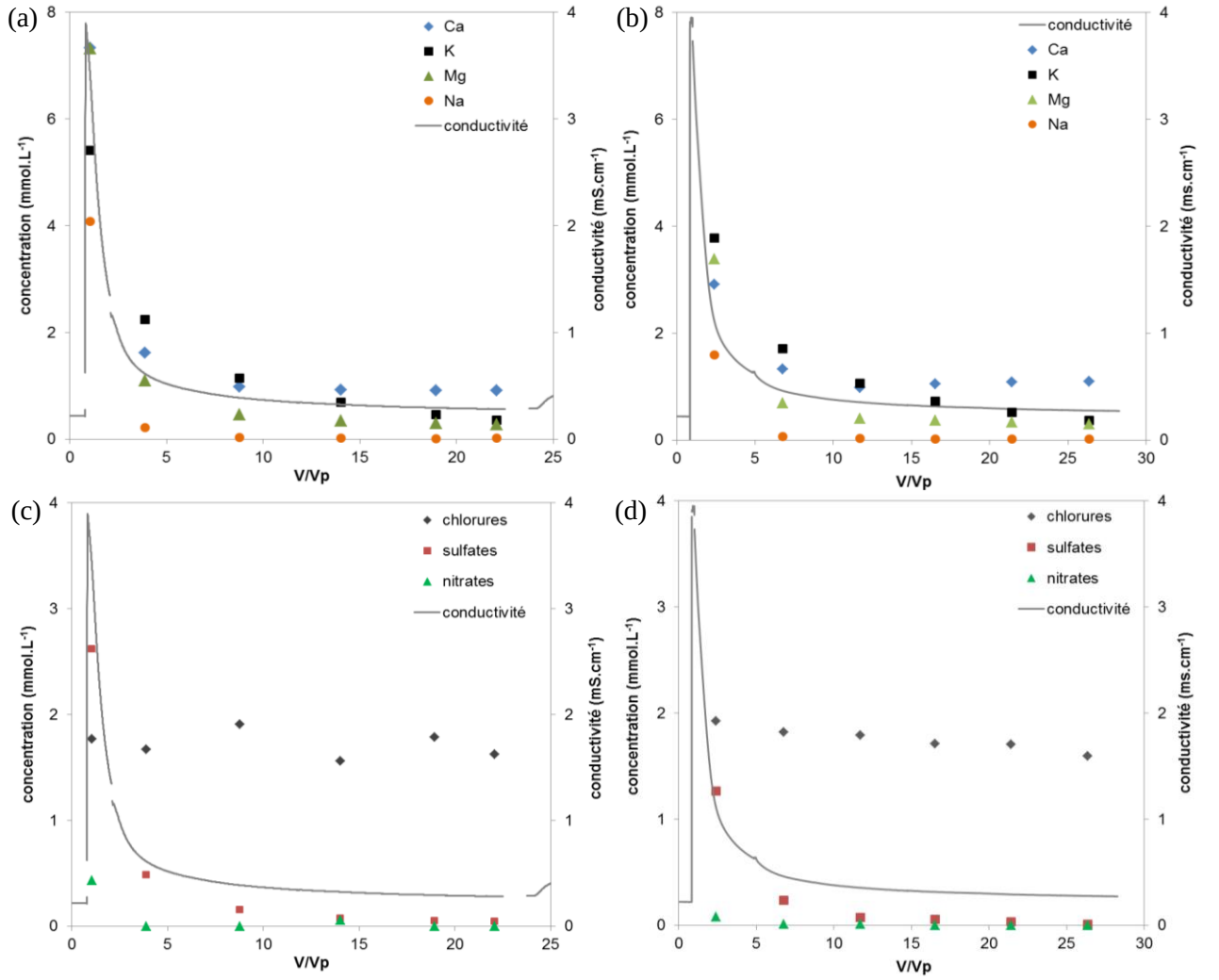


Figure 25 : Evolution des teneurs en cations (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+} et Na^+) (a et b) et en anions majeurs (Cl^-, SO_4^{2-} et NO_3^-) (c et d) en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 (a et c) et 2 (b et d)

Quant aux anions majeurs, les teneurs en Cl^- fluctuent autour de 2 mM, (valeur d'alimentation) , celles en SO_4^{2-} et NO_3^- suivent également la conductivité avec un pic à 1-3 mM pour SO_4^{2-} et à 0,1-0,4 mM pour NO_3^- pour les premiers V_p puis une diminution pour atteindre des valeurs très basses voire non détectables (Figure 25.c et d).

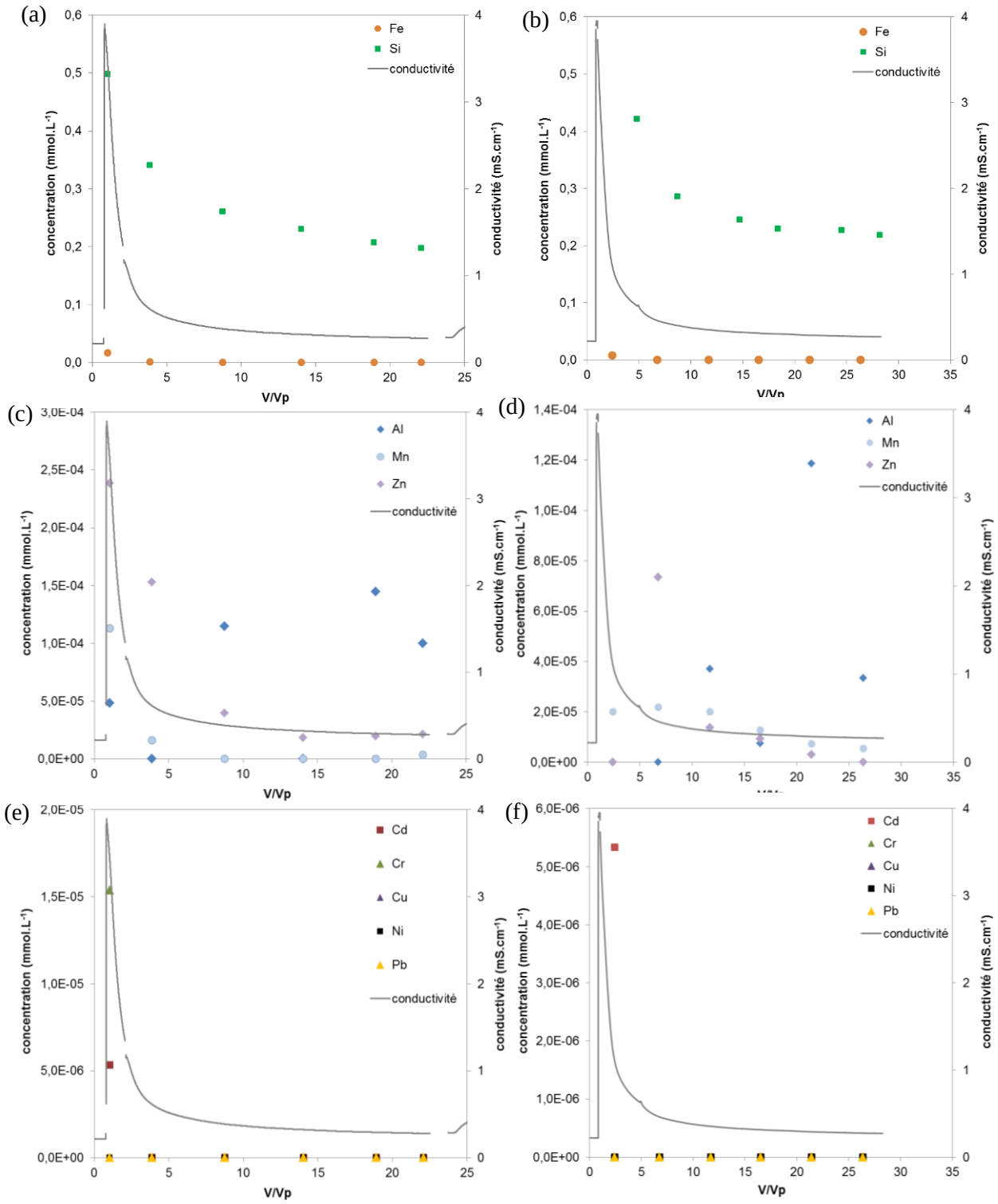


Figure 26 : Evolution des teneurs en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et du Si en solution et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de pré-traitement au $CaCl_2$ à 1 mM pour les expériences 1 (a, c et e) et 2 (b, d et f)

Eléments métalliques et Si

Les métaux sont peu mobilisés : les teneurs sont inférieures ou égales à 0,02 mM pour Fe, à 10^{-4} mM pour Al, Mn et Zn et à 5.10^{-6} mM voire non détectables pour Cd, Cr, Cu, Ni et Pb (Figure 26). Certains métaux, *e.g.* Cd, Cr, Fe, Mn et Zn atteignent des teneurs plus élevées pour les premiers V_p avant de décroître vers des teneurs très basses tandis que les teneurs en Al fluctuent. Les teneurs en Si, élevées pour les premiers V_p (0,4 à 0,5 mM), diminuent pour se stabiliser autour de 0,2 mM (Figure 26.a et b).

Le pré-traitement est caractérisé par une forte mise en solution du C, surtout inorganique, des cations (Ca^{2+}, $K^{+,}$ Mg^{2+} et Na^{+}) et anions majeurs (SO_4^{2-} et NO_3^{-}) après 0,8-0,9 Vp. Cette solubilisation reste limitée dans le temps et les métaux sont peu mobilisés.

III.2.2. Etape de traitement : injection de la solution d'EDTA

Au cours du traitement, la colonne a été alimentée par une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) ou à pH 7 (expérience 2) pendant 72 V_p (de 86 à 158 V/V_p) pour l'expérience 1 et 83 V_p (de 56 à 139 V/V_p) pour l'expérience 2.

Suivi des paramètres (pH, conductivité et absorbance)

L'évolution du pH est différente dans les deux expériences. Durant l'expérience 1, le pH des lixiviats décroît progressivement (Figure 27.a.) : l'injection de la solution d'EDTA entraîne une diminution transitoire du pH (8,2 à 7,9), qui remonte rapidement à 8,1 avant de diminuer jusqu'à la valeur finale de 7,0. A l'arrêt de l'injection, le pH augmente légèrement et oscille entre 6,9 et 7,1.

Pour l'expérience 2 (Figure 27.b.), l'injection d'EDTA entraîne une légère diminution transitoire (0,2 unité pH) puis le pH se stabilise à 7,8-7,9 jusqu'à 100 V/V_p, où il diminue à 7,3 avant d'augmenter progressivement jusqu'à 8,9 à partir de 135 V/V_p. A l'arrêt du traitement, le pH monte à 9,2 ; il redescend vers 8,9 au cours du post-traitement.

La conductivité montre une évolution similaire pour les deux expériences : elle augmente lors de l'injection pour atteindre rapidement un plateau jusqu'à la fin du traitement, après lequel elle diminue pour retrouver son niveau initial (Figure 27). La conductivité au cours des pré- et post-traitements au $CaCl_2$ à 1 mM est de 0,23 à 0,25 $mS.cm^{-1}$, sachant que celle de la solution d'alimentation est de 0,22 $mS.cm^{-1}$. Au cours du traitement, le plateau vaut 0,9 $mS.cm^{-1}$ pour l'expérience 1 et 1 $mS.cm^{-1}$ sachant que les solutions de traitement ont respectivement des conductivités de 0,8 et 1,2 $mS.cm^{-1}$.

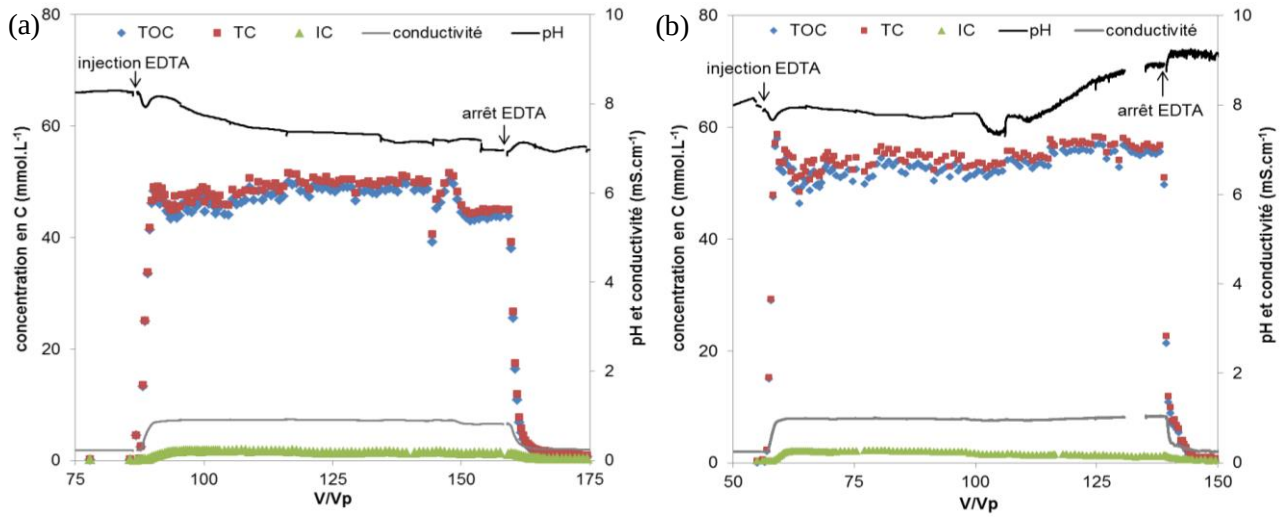


Figure 27 : Evolution des teneurs en carbone total (TC), organique (TOC) et inorganique (IC) en solution ainsi que du pH de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 (a) et à pH 7 pour l'expérience 2 (b)

Avant et après le traitement à l'EDTA, la colonne a été alimentée par une solution de $CaCl_2$ à 1 mM.

Formes de C

L'évolution des teneurs en C dans les lixiviats est similaire pour les deux expériences (Figure 27). L'injection de la solution d'EDTA à 5 mM fait passer le taux de C total de 0,2-0,5 mM à environ 50 mM. Le C est principalement sous forme organique (concentration correspondant à celle de la solution d'EDTA). Cependant, du C inorganique est transféré en solution : sa concentration passe de 0,3-0,4 mM (pré-traitement) à des valeurs comprises entre 1 et 2 mM. Lors de l'expérience 2, les teneurs en C inorganique diminuent à partir de 100 V/V_p, corrélativement avec l'augmentation du pH, alors qu'elles restent stables lors de l'expérience 1.

Cations majeurs

Le traitement entraîne une forte augmentation des teneurs en Na^+ dans les lixiviats, l'EDTA étant apporté sous forme disodique (Figure 28.a et b) : elles atteignent 8 et 10 mM (expérience 1) et 14 à 18 mM (expérience 2). La différence entre les deux expériences est due à l'ajustement du pH à la soude pour l'expérience 2 (concentrations d'entrée en sodium : 15-18 mM). Lors de l'expérience 2, les teneurs en Na^+ restent élevées après le traitement (2,5 mM).

Pour le Ca^{2+}, l'injection d'EDTA fait passer rapidement (3 V_p) les teneurs de 1 à 4-5 mM (Tableau 13) puis elles diminuent progressivement pour se stabiliser autour de 1,5 mM (Figure 28.a. et b). Pour l'expérience 1, la concentration en Ca^{2+} diminue brusquement suite à l'arrêt de l'alimentation (0,3 mM) avant de remonter et de se stabiliser à 1 mM au cours du post-traitement. Pour l'expérience 2, les teneurs en Ca^{2+} deviennent négligeables après l'arrêt de l'alimentation en EDTA.

Les teneurs en K^+ et en Mg^{2+} dans les lixiviats sont nettement plus faibles que celles en Ca^{2+} et en Na^+ (Figure 28.a et b). L'injection d'EDTA entraîne une augmentation rapide (après 3-4 V_p) des teneurs en K^+, respectivement de 0,01 à 0,08 mM et de 0,08 à 0,2 mM pour les expériences 1 et 2. Elles diminuent progressivement jusqu'à 0,02-0,03 mM (Figure 28.c et d). Le comportement du Mg^{2+} diffère selon les expériences. Dans les deux cas, un pic étroit de Mg^{2+} est observé suite à l'injection de la solution d'EDTA (0,15 mM pour l'expérience 1 et 0,4 mM pour l'expérience 2). Au cours du traitement, les teneurs remontent à partir de 125 V/V_p pour l'expérience 1 et diminuent brusquement suite à l'arrêt de l'alimentation en EDTA avant de remonter à 0,1 mM avec l'alimentation en $CaCl_2$, comme pour le Ca^{2+}. Pour l'expérience 2, les teneurs en Mg^{2+} augmentent à partir de 100 V/V_p avec l'augmentation du pH puis commencent à diminuer à partir de 135 V/V_p avant de chuter à 0,001 mM après l'arrêt du traitement à l'EDTA.

Anions majeurs

Les teneurs en EDTA en sortie de colonne varient entre 4 et 5 mM pour l'expérience 1 et entre 6,0 et 4,5 mM pour l'expérience 2, durant laquelle elles diminuent à partir de 100 V/V_p quand le pH augmente (Figure 29). Les teneurs en Cl^- lors des phases de circulation de $CaCl_2$ à 1 mM varient autour de 2 mM. Elles augmentent lors de l'injection d'EDTA et diminuent progressivement (de 4,5 à 3,6 mM pour l'expérience 1 et de 5 à 3 mM pour l'expérience 2) (Figure 29). Les teneurs en Cl^- des solutions de traitement sont respectivement de 2,5 à 4 mM et de 5 mM pour les expériences 1 et 2.

Les teneurs en SO_4^{2-} et en NO_3^- restent très faibles (Figure 29). Pour l'expérience 1, NO_3^- montre quelques valeurs plus élevées lors de l'injection tandis que SO_4^{2-} n'est pas détecté. Pour l'expérience 2, un pic de SO_4^{2-} est observé lors de l'injection d'EDTA alors que les teneurs en NO_3^- fluctuent.

Eléments métalliques et Si

Le traitement à l'EDTA entraîne la mobilisation des éléments métalliques et du Si selon des proportions et des dynamiques différentes (Figure 30).

Les teneurs en Pb et en Zn augmentent rapidement après le début de l'injection et atteignent leurs valeurs maximales (respectivement 2 et 1 mM) après 2 à 4 V_p dans les deux expériences (Tableau 13) avant de diminuer et de se stabiliser vers 0,3 mM pour Pb et 0,15 mM pour Zn.

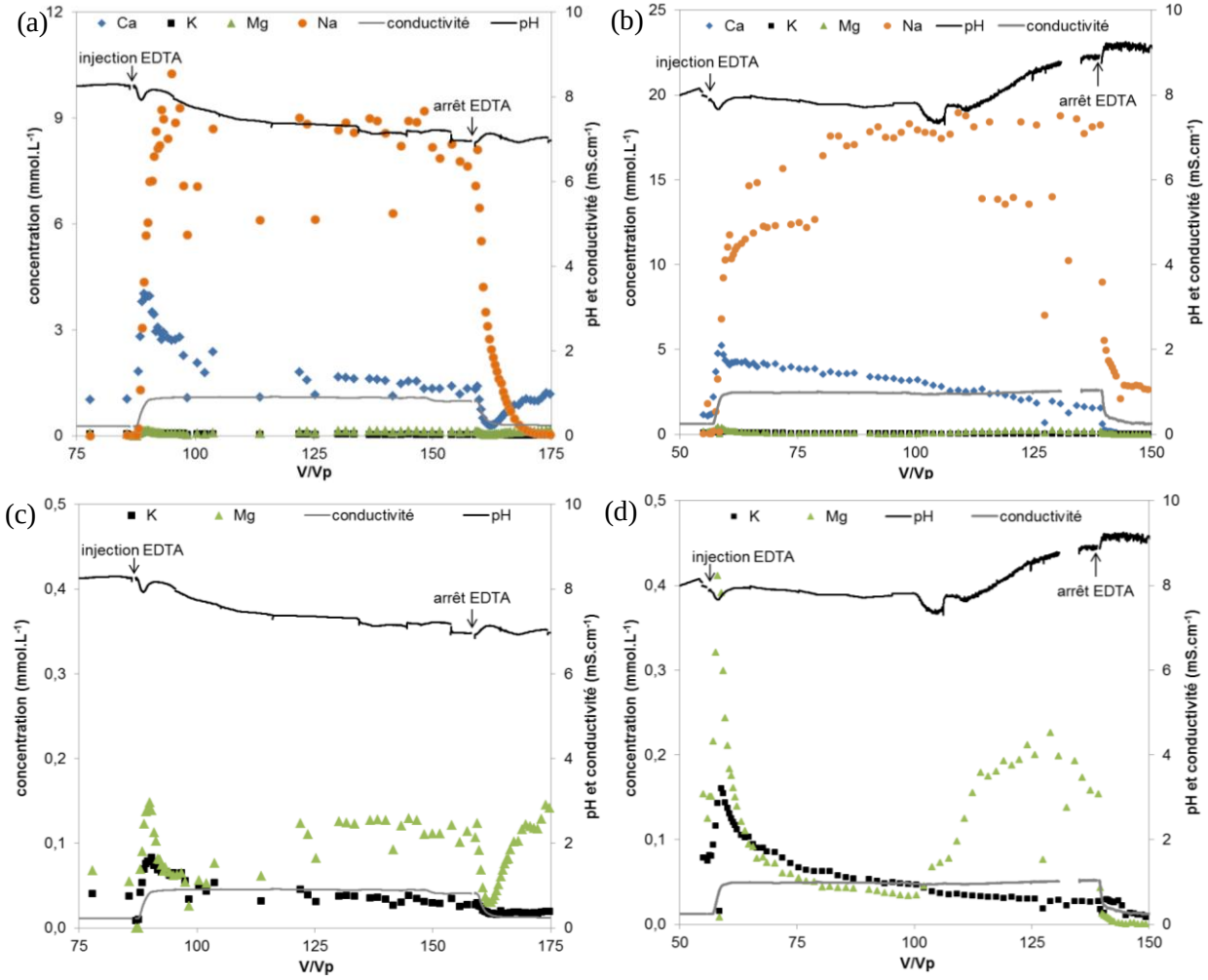


Figure 28 : Evolution des teneurs en cations (Ca^{2+}, K^{+}, Mg^{2+} et Na^{+}) en solution ainsi que du pH et de la conductivité électrique au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 (a et c) et à pH 7 pour l'expérience 2 (b et d)

Avant et après le traitement à l'EDTA, la colonne a été alimentée par une solution de $CaCl_2$ à 1 mM.

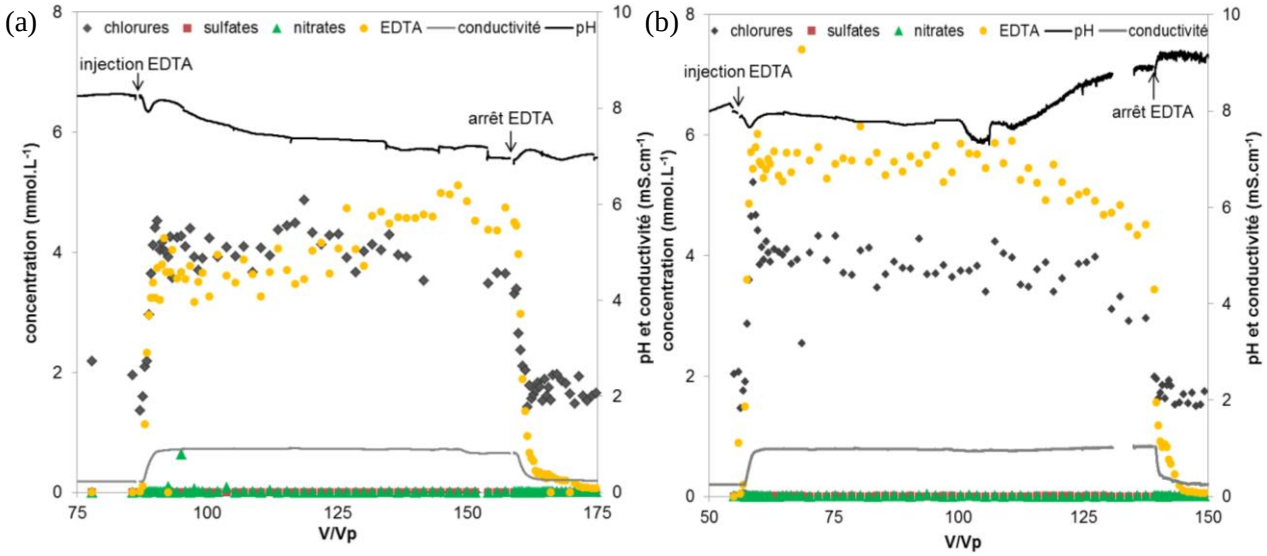


Figure 29 : Evolution des teneurs en anions majeurs (Cl^{-}, SO_4^{2-} et NO_3^{-}) et en EDTA en solution ainsi que du pH et de la conductivité électrique au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 (a) et à pH 7 pour l'expérience 2 (b)

Avant et après le traitement à l'EDTA, la colonne a été alimentée par une solution de $CaCl_2$ à 1 mM.

Les teneurs en Mn augmentent plus tardivement après l'injection et les teneurs maximales sont atteintes après 50 à 60 V_p d'alimentation (Figure 30 et Tableau 13). Les teneurs en Mn dans les lixiviats de l'expérience 1 sont supérieures à celles de l'expérience 2, au cours de laquelle les teneurs en Mn commencent à décroître plus tôt dès 100 V/V_p, lorsque le pH augmente (Figure 30.b).

Les teneurs en Al, Si, Fe augmentent pour atteindre leurs valeurs maximales après 60-70 V_p. Les teneurs atteintes sont plus élevées lors de l'expérience 1 que de l'expérience 2 (Tableau 13).

Les teneurs en Cd, Cr, Cu et Ni restent très faibles pendant le traitement à l'EDTA (inférieures à 0,01 mM) (Tableau 13).

Les teneurs en ces éléments diminuent à l'arrêt de l'alimentation et deviennent très faibles, excepté pour Si (Figure 30).

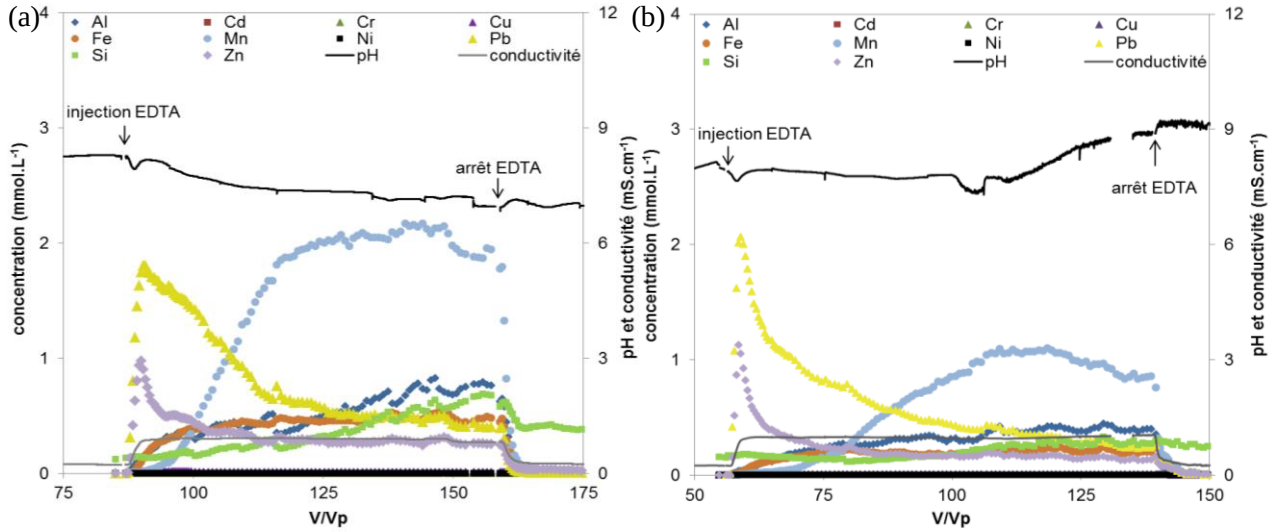


Figure 30 : Evolution des teneurs en métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et du Si en solution ainsi que du pH et de la conductivité dans les lixiviats au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 pour l'expérience 1 (a) et à pH 7 pour l'expérience 2 (b)
Avant et après le traitement à l'EDTA, la colonne a été alimentée par une solution de $CaCl_2$ à 1 mM.

Tableau 13 : Concentrations maximales en C_{inorg}, cations majeurs, métaux et Si dans les lixiviats au cours du traitement avec la solution d'EDTA à 5 mM et de CaCl2 à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7 (expérience 2) et temps d'atteinte de ces concentrations maximales par rapport au début de l'injection d'EDTA

élément	expérience 1		expérience 2	
	temps V_p	concentration maximale mM	temps V_p	concentration maximale mM
Al	61	0,8	73	0,45
C_{inorg}	à partir de 11	1,7-1,8	à partir de 6	2 – 2,2
Ca*	3	4	3	5,2
Cd	5	2.10^{-3}	4	2.10-3
Cr	62	1.10^{-3}	-	-
Cu	5	$1,5.10^{-2}$	3	$1,5.10^{-2}$
Fe	62	0,6	65 et 73	0,2
K	4	0,08	3	0,16
Mg	4 puis 104	0,15 – 0,2	2	0,4
Mn	55-58	2,2	53 et 62	1,1
Ni	62	6.10^{-4}	65 et 83	2.10^{-4}
Pb	4	1,8	3	2,1
Si	70	0,7	73	0,33
Zn	4	1	2	1,1

** Il est à noter que du Ca est apporté par solution d'alimentation de la colonne ($CaCl_2$ à 1 mM).*

Bilan des courbes de percée pendant la phase de traitement

La normalisation des teneurs par la teneur maximale au cours du traitement à l'EDTA permet de comparer l'allure des courbes de percée (Figure 31). Deux groupes d'éléments se distinguent par rapport à leur comportement suite à l'injection d'EDTA :

- Cd, Cu, Pb et Zn ainsi que K et Ca montrent un pic de concentration après 2 à 5 V_p d'alimentation par la solution d'EDTA puis les teneurs diminuent rapidement et se stabilisent. Elles restent constantes tout au long du traitement à l'EDTA puis chutent lors du post-traitement. Cd et Zn ont des courbes normalisées très proches (Figure 31).
- Al, Fe, Si, Ni et Cr montrent une augmentation plus lente et progressive des teneurs dans les lixiviats suite à l'injection et atteignent leurs teneurs maximales après passage de 55 à 70 V_p. Les teneurs diminuent fortement suite à l'arrêt de la circulation d'EDTA, excepté pour le Si. Fe et Ni ont des courbes de percée normalisées très proches (Figure 31). Le Mn montre les mêmes caractéristiques mais les concentrations dans les lixiviats commencent à augmenter plus tard mais plus rapidement que les autres éléments de ce groupe.

Le Mg a un comportement particulier, qui se situe entre les deux groupes : il montre un pic de concentration peu après l'injection d'EDTA et ses concentrations augmentent au cours de la deuxième moitié du traitement (Figure 31).

L'allure des courbes de percée est similaire entre les deux expériences (Figure 31.a et b). **La principale différence réside dans les concentrations maximales atteintes : elles sont plus faibles pour l'expérience 2 que pour l'expérience 1, en particulier pour les éléments du deuxième groupe qui sortent plus tardivement (Al, Si, Mn et Fe)** (Tableau 13), **au moment où la différence de pH des lixiviats entre les deux expériences est la plus forte**. Cependant, ceci reste à confirmer en termes de bilan de matière.

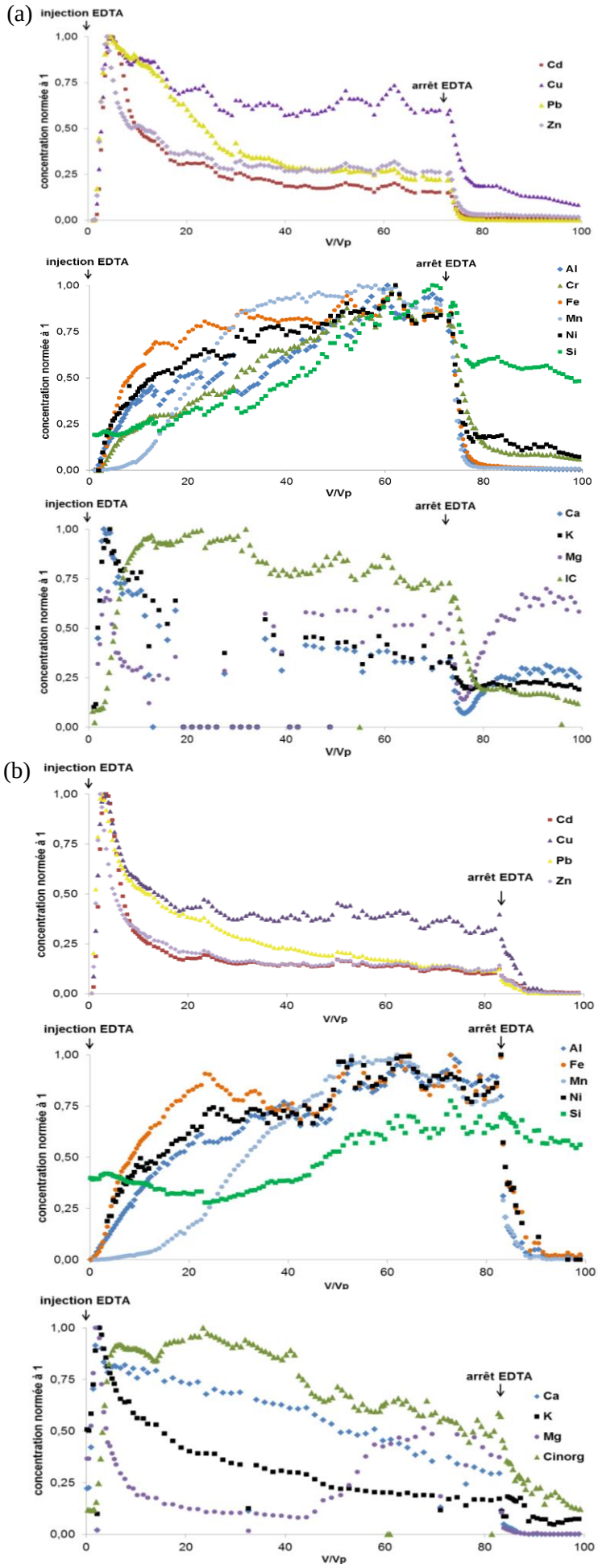


Figure 31 : Evolution des teneurs normalisées en C inorganique, cations majeurs, métaux (Al, Cd, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et en Si au cours de la phase de traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,8 pour l'expérience 1 (a) et à pH 7 pour l'expérience 2 (b)

Les courbes de percée ont été tracées en normalisant les concentrations par la concentration maximale et en prenant pour origine le moment d'injection de la solution d'EDTA. Après le traitement à l'EDTA, la colonne a été alimentée par une solution de $CaCl_2$ à 1 mM.

III.3. Bilans de matière

Les bilans de matière montrent que l'injection des solutions de pré-traitement puis de traitement entraîne la lixiviation d'une fraction plus ou moins importante des éléments présents dans l'échantillon de terre de la colonne (Tableau 15). **Au cours des deux expériences, la totalité du stock de Cd est lixivié ainsi que plus de 90 % du K, 55 à 70 % du Pb, 20 à 50 % du Mg, du Zn, du Cu et du Cr, 5 à 15 % du Fe, du Mn et du Ni et 5 à 10 % de l'Al et du Si.**

La plupart des éléments suivis sont lixiviés principalement lors de l'injection d'EDTA (plus de 90 % de la quantité lixiviée au cours de l'expérience), excepté pour Mg, K et Si (Tableau 15). En effet, Mg et K sont majoritairement lixiviés dès les premiers V_p du pré-traitement (respectivement 90 et 70 % de la quantité totale lixiviée), de même pour SO_4^{2-} et NO_3^-. Le Si a un comportement différent : les teneurs en Si dans les lixiviats sont plus élevées au cours du traitement à l'EDTA mais restent élevées lors du pré- et post-traitement. Les quantités lixiviées sont réparties entre ces trois phases (20 à 30 % au cours des phases de pré- et post-traitement et 50 % au cours du traitement) (Tableau 15).

Bilan comparaison entre traitement EDTA entre les 2 expériences en prenant le même temps de traitement

La comparaison des quantités d'éléments lixiviées lors des deux expériences sur une même période de traitement (70 V_p) montre que **la solution d'EDTA à pH 3,7 mobilise des quantités plus importantes d'éléments que celle à pH 7,0** ou similaires pour K et Mg (Tableau 14). La différence est plus marquée pour Al, Fe, Mn et Si, dont les quantités lixiviées avec la solution à pH 3,7 sont 1,8 à 3 fois plus élevées qu'avec celle à pH 7 que pour Pb, Zn, Cu et Cd, dont les quantités lixiviées sont 1,2 à 1,5 fois plus élevées. Ainsi, l'effet du pH de la solution de traitement est d'autant plus marqué pour les éléments du deuxième groupe pour lesquels les concentrations maximales sont atteintes plus tardivement, soit après le début de l'augmentation du pH des lixiviats dans l'expérience 2.

Tableau 14 : Quantité de métaux (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) et de K, Mg et Si lixiviés pendant les 70 premiers V_p du traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de $CaCl_2$ à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7,0 (expérience 2)

exp.	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
	mmol											
1	2,0	2.10^{-3}	2.10^{-3}	0,04	1,7	0,1	0,3	5,8	2.10^{-3}	3,2	1,4	1,4
2	1,1	2.10^{-3}	-	0,03	0,7	0,2	0,4	2,3	5.10^{-4}	2,6	0,7	1,0

Tableau 15 : Bilans de matière (quantité d'éléments lixiviée) en fonction des différentes phases de traitement pour l'expérience 1 (a) et l'expérience 2 (b)

(a)

élément	totalité (de 0 à 201 V_p)			pré-traitement (de 0 à 86 V_p)			traitement (de 86 à 164 V_p)			post-traitement (de 164 à 201 V_p)		
	n_{col} mmol	n_{lixtot} mmol	n_{lixtot}/n_{col} %	n_{lix1} mmol	n_{lix1}/n_{col} %	n_{lix1}/n_{lixtot} %	n_{lix2} mmol	n_{lix2}/n_{col} %	n_{lix2}/n_{lixtot} %	n_{lix3} mmol	n_{lix3}/n_{col} %	n_{lix3}/n_{lixtot} %
Al	23	2,2	9	1.10^{-3}	0,005	0,06	2,2	9	99,3	0,01	0,1	0,6
Cd	0,001	0,002	169	3.10^{-7}	0,02	0,01	0,002	167	98,4	4.10^{-5}	2,7	1,6
Cr	0,01	0,003	44	9.10^{-7}	0,01	0,03	0,003	41	94,2	2.10^{-4}	2,6	6,0
Cu	0,13	0,05	36	1.10^{-6}	0,001	0,003	0,04	33	92,4	4.10^{-3}	2,8	7,7
Fe	17	1,8	11	4.10^{-3}	0,02	0,2	1,8	11	99,1	0,01	0,1	0,7
K	2,3	2	88	1,9	81	92	0,1	5,6	6	0,04	1,6	2
Mg	5,4	2,2	40	1,6	30	74	0,3	6,0	15	0,2	4,6	11
Mn	47	6,3	13	1.10^{-5}	0,00002	0,0002	6,3	13	99,3	0,05	0,1	0,7
Ni	0,01	0,002	15	-	-	-	0,002	14	92,4	1.10^{-4}	1,1	7,7
Pb	4,9	3,3	68	1.10^{-6}	0,00003	0,00004	3,3	68	99,8	0,01	0,1	0,2
Si	37	3,2	9	0,88	2	27	1,6	4	50,9	0,7	1,9	22
Zn	4,5	1,5	33	1.10^{-4}	0,002	0,007	1,4	32	97,2	0,04	0,9	2,9

(b)

élément	totalité (de 0 à 170 V_p)			pré-traitement (de 0 à 56 V_p)			traitement (de 56 à 139 V_p)			post-traitement (de 139 à 170 V_p)		
	n_{col} mmol	n_{lixtot} mmol	n_{lixtot}/n_{col} %	n_{lix1} mmol	n_{lix1}/n_{col} %	n_{lix1}/n_{lixtot} %	n_{lix2} mmol	n_{lix2}/n_{col} %	n_{lix2}/n_{lixtot} %	n_{lix3} mmol	n_{lix3}/n_{col} %	n_{lix3}/n_{lixtot} %
Al	25	1,4	6	4.10^{-4}	0,001	0,02	1,4	5	93,9	0,1	0,4	7,3
Cd	0,002	0,002	138	8.10^{-7}	0,05	0,04	0,002	133	95,7	1.10^{-4}	6,5	4,7
Cu	0,14	0,03	22	-	-	-	0,03	21	94,8	0,002	1,3	5,9
Fe	17,9	0,9	5	3.10^{-3}	0,02	0,3	0,8	4,6	92,7	0,07	0,4	8,0
K	2,3	2,2	95	1,9	84	88	0,25	11	11	0,02	1,0	1,1
Mg	5,4	1,9	36	1,4	26	73	0,52	10	27	0,003	0,1	0,2
Mn	50,9	3,0	6	1.10^{-4}	2.10^{-4}	0,004	2,9	6	94,2	0,22	0,4	7,1
Ni	0,01	0,001	5	-	-	-	0,001	5	93,5	5.10^{-5}	0,4	7,7
Pb	5,3	2,8	54	-	-	-	2,8	53	97,9	0,07	1,4	2,5
Si	41	2	5	0,68	1,7	34	0,9	2,3	46	0,4	1,1	21
Zn	4,9	1,1	22	9.10^{-5}	0,002	0,008	1,1	22	96	0,05	1	4,5

Les résultats sont exprimés en mmol et en % de la quantité totale dans la colonne calculée à partir des teneurs totales dans le sol et de la masse de sol introduite dans la colonne et en % de la quantité lixiviée au cours de l'expérience entière. n_{col} *: quantité dans la colonne,;* n_{lixtot} *: quantité lixiviée au cours de l'expérience entière ;* n_{lix1} *: quantité lixiviée au cours du pré-traitement au* $CaCl_2$ *à 1 et à 2 mM;* n_{lix2} *: quantité lixiviée au cours du traitement avec une solution d'EDTA à 5 mM et de CaCl2 à 1 mM à pH 3,7 (expérience 1) et à pH 7 (expérience 2) ;* n_{lix3} *: quantité lixiviée au cours du post-traitement au* $CaCl_2$ *à 1et à 2 mM.*

IV. Discussion : simulation de l'exsudation racinaire d'acides complexants organiques sur la mobilisation des éléments et l'altération des matériaux

Les racines peuvent agir sur la mobilisation des éléments et l'altération des phases minérales par exsudation d'acides organiques complexants. Des expériences en colonne ont été menées dans l'objectif de simuler ces processus rhizosphériques et d'estimer leur influence potentielle sur la solubilisation des métaux et l'évolution des matériaux dans la rhizosphère.

IV.1. Mobilisation des éléments et altération des matériaux en présence d'acides complexants organiques (expériences en batch et en colonne)

IV.1.1. Lixiviation des éléments par $CaCl_2$

Le pré-traitement en colonne ($CaCl_2$ à 1 mM) mobilise peu les métaux mais entraîne une forte mobilisation transitoire du C inorganique, des alcalins (K^+ et Mg^{2+}), du Ca^{2+}, des anions majeurs (SO_4^{2-} et NO_3^-), du Si et, dans une moindre mesure, du Fe. Les fortes concentrations en ces composés observées sur une courte durée, après 0,8-0,9 V_p de circulation de $CaCl_2$ à 1 mM, correspondent à la mobilisation de la solution du sol initialement présente dans l'échantillon de sol frais. Elles s'expliquent aussi par la mobilisation rapide de sels facilement accessibles en surface des agrégats, qui est un processus classiquement observé (Scholtus *et al.*, 2009).

En comparaison avec les teneurs des solutions du sol prélevées à 100 cm (couche 16) dans les lysimètres, les lixiviats sont particulièrement chargés en C inorganique, en K^+, en SO_4^{2-}, en Fe et en Si. Les autres composés analysés montrent des teneurs comparables à celles de la solution du sol. Par rapport aux teneurs extraites au $CaCl_2$ à 1 mM lors des expériences en batch, les teneurs en Fe des lixiviats sont comparables mais celles en Si restent élevées. Les fortes concentrations en C inorganique pourraient être liées à la lixiviation du CO_2 injecté en début d'expérience pour enlever l'air.

Ainsi, le pré-traitement au $CaCl_2$, qui peut s'apparenter à la lixiviation des éléments dans le sol sous l'action de la pluie, confirme les flux de composés solubles (carbonates, sulfates, alcalins) et la faible mobilisation des métaux observés en lysimètres (chapitre 3-1) et est en accord avec le caractère peu échangeable des métaux (chapitre 2-1). Il montre aussi que ce flux diminue fortement au cours du temps.

IV.1.2. Mobilisation des éléments et altération des minéraux en présence d'EDTA

L'injection d'un complexant puissant (EDTA) entraîne la mobilisation de métaux et du Si, parfois en forte proportion, et la remobilisation des alcalins mais avec des dynamiques différentes selon les éléments. Un premier groupe d'éléments (Cd, Cu, Pb, Zn, K et Ca) est lixivié fortement suite à l'injection d'EDTA (après 2 à 5 V_p) puis leur concentration en solution diminuent au cours du traitement, tandis qu'un second groupe (Al, Fe, Si, Ni, Cr et Mn) est solubilisé plus tardivement et de manière plus progressive au cours de la circulation d'EDTA. Ces deux groupes d'éléments se distinguent également lors des extractions à l'EDTA en batch, Cd, Pb, Zn et Cu étant plus extractibles que Si, Fe, Al et Mn. Ceci peut, en partie, être expliqué par le degré d'affinité de l'EDTA pour ces métaux. Les constantes de stabilité des complexes métal-EDTA sont plus élevées pour Cd, Pb, Zn, Cu (log K entre 18 et 20 à 20°C) que pour Mn (log K = 15,5). Cependant, l'EDTA forme des complexes très stables avec Fe et Ni (annexe 3-13). Le couplage de ces expériences en colonne avec une approche de modélisation pourrait contribuer à mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués dans la mobilisation des métaux.

La différence de dynamique de solubilisation des métaux par l'EDTA pourrait également être liée à la localisation des métaux et à la nature des liaisons avec les phases porteuses (adsorption en surface ou inclusion dans le réseau des minéraux). De même, la nature microporeuse de ces matériaux pourrait jouer sur l'accessibilité des métaux pour le complexant.

L'allure des courbes de percée du premier groupe de métaux (Cd, Cu, Pb et Zn), montrant une forte lixiviation suivie d'une diminution assez rapide des teneurs et d'une stabilisation, suggère la présence d'un stock facilement accessible et rapidement épuisé de ces métaux. D'après les observations et analyses minéralogiques menées sur cette couche (partie 1), le Pb est localisé dans les

revêtements noirs se développant dans les fissures et sous forme de nodules en association avec le Mn et montre une tendance à être enrichi en périphérie de certaines phases concentriques. Cette localisation en surface pourrait contribuer au compartiment plus accessible du Pb. Il est également concentré sous forme d'hydroxydes ou de carbonates de Pb, qui sont peut-être sensibles à l'EDTA. De plus, de nombreux nodules riches en Mn et en Pb montrant une zone d'altération en couronne enrichie en C et riche en Al, Si, Pb, Mn (carbonatation possible) ont été observés dans cette couche. Cette couronne d'altération pourrait constituer une zone où le Pb serait plus facilement mobilisable. Quant au Zn, il semble réparti de manière plus ubiquiste et porté par les aluminosilicates et les oxydes de Mn (chapitre 1-3). Cependant, tout comme le Pb, sa lixiviation n'est pas concomitante avec celle de Mn, Al ou Si. En revanche, la proximité des courbes de percée du Ni et du Fe pourrait indiquer que le Ni est porté par des oxydes de Fe.

La mobilisation du Mn, du Fe, de l'Al et du Si laisse supposer la dissolution possible des oxy(hydr)oxydes de Mn et de Fe et des aluminosilicates mal cristallisés, qui constituent ces matériaux. La minéralogie après les expériences d'altération n'a pas été étudiée. Cependant, il est connu que l'EDTA peut entraîner la dissolution de la calcite (Scholtus *et al.*, 2009), des oxydes de Mn par effet ligand et par réduction (Li et Schwartz, 2004) ainsi que des oxydes de Fe (Nowack et Sigg, 1997).

IV.1.3. Effet du pH sur la mobilisation des éléments

Le pH des lixiviats évolue différemment en fonction du pH de la solution d'alimentation. L'injection de la solution à pH 3,7 provoque la diminution progressive du pH des lixiviats de 8,2 à 7,0 (après 72 V_p) tandis que celle à pH 7 entraîne une diminution du pH jusqu'à 7,3 puis une remontée jusqu'à 8,9. Ainsi, l'injection d'une solution complexante acide ou neutre modifie le pH, par rapport à celui mesuré dans la solution du sol dans les lysimètres, qui se situe entre 7,8 et 8,2. Le sol a un pouvoir tampon qui limite la diminution de pH et contrôle sa valeur finale.

Comme prévu, la masse d'éléments lixiviés est plus élevée pour une solution d'alimentation acide que neutre. Cette différence est d'autant plus marqué pour les éléments mobilisés plus tardivement quand la différence de pH des lixiviats est la plus forte (diminution vers 7 pour la solution d'injection acide et augmentation vers 8,9 pour la solution d'injection neutre).

IV.2. Discussion par rapport à la simulation des processus rhizosphériques

Les expériences en colonne montrent que **la présence de composés acides complexants en solution entraîne une mobilisation accrue des métaux et une potentielle dissolution des phases minérales.** L'exsudation de tels composés par les racines pourraient donc **contribuer à l'augmentation de la disponibilité des métaux et à l'altération des minéraux dans le sol rhizosphérique.**

Cependant, l'importance de ces processus rhizopshériques sont **à nuancer** étant donné les conditions extrêmes choisies pour les expériences en colonne par rapport aux phénomènes se déroulant dans la rhizosphère. En premier lieu, l'EDTA est un complexant synthétique fort, comme en témoignent 1) les valeurs élevées des constantes de stabilité des complexes métal-EDTA par rapport à d'autres acides organiques (annexe 3-13) et 2) l'extraction préférentielle des métaux (Pb, Zn, Cu, Cd et Mn) par l'EDTA par rapport au citrate mise en évidence en batch. De plus, les concentrations utilisées, supérieures à 1 mM, ne reflètent pas les concentrations en acides organiques généralement trouvées dans la solution du sol comprises entre 0,1 et 100 µM (Jones, 1998). Celles en sidérophores d'origine bactérienne, dont se rapproche l'EDTA, ont été estimées entre quelques dizaines de µM et quelques mM (Hersman *et al.*, 1995). Enfin, les expériences en colonne ont été réalisées en conditions saturées, maximisant le contact entre phase solide et solution complexante dans le temps et en volume alors que la rhizosphére représente un volume de sol limité autour des racines et que la teneur en eau varie.

Cependant, ces expériences d'altération accélérée en colonne permettent d'estimer le potentiel de mobilisation des éléments et d'altération des phases minérales des matériaux sous l'action des complexants organiques pouvant être libérés par les racines sur le long terme.

V. Conclusion

Afin de mettre en évidence des effets possibles de l'exsudation racinaire d'acides organiques sur la mobilisation des métaux et des autres éléments, des expériences en réacteurs fermés et en colonne ont été réalisés en utilisant des conditions fortes : les exsudats racinaires ont été « mimés » par l'EDTA qui est un complexant puissant, injecté à pH acide et à pH neutre.

Les résultats montrent une certaine mobilisation des métaux et d'autres éléments comme le Si, d'autant plus forte que la concentration en EDTA est élevée et le pH faible. Ceci suggère que l'exsudation d'agents complexants par les racines pourraient favoriser la mobilisation des métaux et à l'altération des minéraux dans le sol rhizosphérique. Cependant, les conditions d'extraction sont très « fortes » par rapport aux processus rhizosphériques.

Il serait intéressant de compléter ces expériences par la mise en œuvre d'autres extractants et de proposer une interprétation par la modélisation des courbes de percée. Ce second volet pourra être effectué par la suite à l'aide d'un code de calcul de transport réactif comme le code IMPACT (Scholtus *et al.*, 2009), ce qui permettra de quantifier plus précisément la mobilisation des métaux pour différentes conditions d'injection.

Conclusion de la partie 3

L'étude dynamique du Technosol sous l'influence du climat et de la végétation montre que les matériaux évoluent sous l'action de ces facteurs, malgré des propriétés chimiques et physiques peu favorables à la solubilisation des composés et aux transferts. Les expériences en lysimètre confirment la faible biodisponibilité des métaux. Les flux de métaux sont faibles en raison des flux hydriques restreints et du faible passage en solution des métaux. En revanche, elles montrent la lixiviation d'une quantité significative de certains composés (SO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, Mg^{2+}, K^+, Na^+, C_{org}), mettant ainsi en évidence des phénomènes d'altération et de transport à l'échelle du profil. Les racines ont colonisé l'ensemble du profil même si elles sont plus abondantes en surface. En profondeur, leur développement est orienté par la stratification des matériaux et la présence de fissures. Le sol rhizosphérique est le siège de changements en termes de porosité, d'extractibilité des métaux et de minéralogie. Cependant, ces changements sont de faible intensité et sont restreints au faible volume de sol rhizosphérique. Les expériences en colonne montrent que les racines, par exsudation d'acides organiques, pourraient entraîner la solubilisation d'une partie des métaux présents dans le Technosol à long terme.

Discussion générale

I. Introduction

L'Homme est devenu un facteur majeur de pédogenèse. Les sols formés sur des substrats résultant des activités humaines, les Technosols, occupent désormais une surface importante de la couverture pédologique et sont en fort accroissement. Leur pédogenèse et, en particulier, la nature des processus à l'œuvre dans ces jeunes sols constituent l'objectif fondamental de ce travail.

Les activités sidérurgiques ont généré de nombreux sous-produits, dont les boues d'épuration des gaz de hauts-fourneaux, qui ont été stockées dans des bassins de décantation. La végétation s'est installée sur certains de ces bassins, créant de nouveaux écosystèmes dont le fonctionnement et l'évolution dépendent étroitement de la nature du Technosol qui s'y développe. De telles situations ont fait naître de nouveaux enjeux pour la pédologie et la gestion environnementale, qui requièrent alors la capacité à prédire l'évolution future de ces milieux.

Ce travail a été conduit dans l'objectif i) de comprendre la formation de Technosols sur des bassins à boues sidérurgiques et les processus impliqués, ii) d'expliquer le fonctionnement de ces sols développés sur un substrat riche en métaux et en composés potentiellement polluants, en relation avec la biosphère et l'hydrosphère et iii) de proposer des scénarios d'évolution pédogénétique et de ses conséquences pour la gestion environnementale de ces sites. Un bassin à boues occupé par une forêt caducifoliée en région tempérée a été choisi comme support d'étude.

A partir de la caractérisation du profil et des constituants (partie 1), des propriétés chimiques et physiques (partie 2) et de l'évolution des matériaux sous l'influence des facteurs climatiques et de la végétation, en particulier des racines (partie 3), les modes de formation et de fonctionnement du Technosol ont pu être dégagés et une série d'hypothèses sur l'évolution ultérieure du sol, tant au plan pédogénétique qu'à celui des risques environnementaux ont pu être formulées.

II. Formation du Technosol à partir de matériaux parents issus de procédés sidérurgiques

Le profil et la composition du Technosol résultent de l'ensemble des processus anthropiques et naturels qu'ont subi les matériaux depuis leur introduction dans le haut-fourneau, jusqu'à présent. A partir des analyses menées et des éléments historiques, un scénario de formation du Technosol décrivant les processus à l'œuvre est alors proposé (Figure 1).

II.1. Quelles sont les phases de formation du Technosol sur des matériaux sidérurgiques ?

Les poussières de haut-fourneau sont constituées i) par des particules des matières premières (minerais de Fe et de Mn, coke et fondants) qui s'échappent du haut-fourneau par envol direct et ii) par des particules ayant subi une série de transformations au cours du procédé sidérurgique sous l'action du gaz réducteur chaud générant des phénomènes de déshydratation, de décomposition, de réduction des oxydes, de fusion, de volatilisation et de condensation. Ces phénomènes expliquent la composition des matériaux du Technosol **enrichie en éléments volatils** ainsi que la présence de nombreuses phases minérales (*e.g.* plérosphères de verre silicaté, Fe métallique) (Figure 1.a.).

Au cours de l'épuration des fumées par voie humide, les poussières subissent des processus d'**hydratation** et **carbonatation** au contact de l'eau et de l'atmosphère. Le pH élevé des boues générées, contrôlé par les réactions avec les oxydes alcalins, favorise alors la dissolution des silicates.

Les boues sont déversées dans le bassin par apports successifs de nature variable, liée aux matières premières et aux procédés utilisés, générant des **dépôts stratifiés** par décantation. Entre deux déversements, elles subissent des cycles de **dessiccation-humectation** sous l'influence directe des conditions climatiques, entraînant des phénomènes de fissuration et de dissolution-précipitation liés

aux changements de potentiel d'oxydo-réduction, comme en témoignent les revêtements de Mn dans les fissures. Le déversement d'une nouvelle couche de boue liquide de composition différente entraîne ensuite le remplissage des fissures par les matériaux fins. Il induit aussi un **nouveau cycle de réduction** et provoque la diffusion de solutés selon un gradient de concentration, ainsi que l'attestent les figures de diffusion aux interfaces observées entre deux couches et autour des revêtements dans les fissures. L'enfouissement progressif des couches modifie alors les conditions physiques et chimiques (*e.g.* oxygénation plus faible, subsidence) et réduit l'influence du facteur climatique dans les couches en profondeur (Figure 1.b.).

Suite à l'arrêt des déversements, des organismes vivants se sont progressivement installés sur le site jusqu'à l'établissement d'un **écosystème forestier**. L'activité biologique est très intense en surface, où un horizon organo-minéral et un horizon holorganique se sont développés par apport de matière organique issue du couvert végétal. Des racines sont présentes dans les couches en profondeur, profitant des zones de fragilité créées par les étapes précédentes d'altération des matériaux (*e.g.* fissures et interfaces entre deux couches) mais leur densité reste faible. Il en résulte un ensemble de phases contrastées d'évolution du matériau (Figure 1.c.) :

- Leur structure évolue sous l'action des organismes (racines, faune), qui modifient la porosité, mélangent des matériaux de différentes couches voire génèrent des agrégats organo-minéraux et créent des communications entre les différentes couches sub-horizontales.
- Au sein de la rhizosphère, interviennent des modifications de la composition des matériaux (enrichissement en matière organique, précipitation de phases minérales).
- Sous l'action des facteurs climatiques et biologiques, des flux de composés solubles (SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, C organique, alcalins, Si) se mettent en place à l'échelle du profil, indiquant des phénomènes d'altération minérale et de lixiviation de composés organiques.
- Selon les conditions de pH, de saturation en eau et de composition de la solution du sol, de nouvelles phases se forment, telles que des aluminosilicates de type allophanique, de la ferrihydrite ou des composés cyanurés. Des minéraux précipitent en profondeur (gypse) et/ou dans les fissures (calcite).

II.2. Quelle pédogenèse à partir de matériaux parents sidérurgiques ?

Le profil résulte de **plusieurs étapes d'évolution** sous l'action de **différents moteurs** (Figure 1) **:**

- Au cours du remplissage du bassin, les matériaux subissent une phase de transformations physiques et chimiques intenses sous l'action du **facteur climatique** (*e.g.* cycles de dessiccation-humectation induisant des phénomènes de fissuration et des réactions d'oxydo-réduction). Cette phase d'évolution est **localisée** dans le temps, puisqu'elle est rythmée par la dynamique de dépôts et dépend de la durée entre deux déversements de boues, et dans l'espace, puisque les changements s'opèrent préférentiellement aux interfaces entre deux couches et dans les fissures.
- Suite à l'arrêt des déversements et la colonisation par les organismes vivants, les matériaux évoluent sous l'action du facteur **climatique et de l'activité biologique**, qui devient un nouveau moteur de pédogenèse.
- **En surface**, les matériaux évoluent sous l'action d'une activité biologique intense et de l'apport de litière, ce qui se traduit par le développement d'un horizon organo-minéral épais.
- **En profondeur**, les matériaux s'altèrent mais de façon moins prononcée que lors de la première phase, lorsqu'ils étaient en surface, en contact avec l'atmosphère et sous l'action directe des facteurs climatiques. Les racines et les microorganismes associés pourraient devenir un nouveau moteur d'évolution des couches profondes ; la rhizosphère étant le siège de conditions qui favorisent la précipitation de nouvelles phases. Cependant, **ces transformations sont très localisées**, car le volume de sol rhizosphérique est très limité en raison de la faible densité racinaire et de la faible quantité de sol adhérant aux racines.

Ainsi, les matériaux subissent **deux phases d'altération** : une altération de surface et une altération de sub-surface après enfouissement, **comme dans les sols volcaniques** formés sur des dépôts successifs de cendres volcaniques (Wada, 1987). Cependant, cette succession pose la question du commencement de la pédogenèse de ce sol. En effet, la première phase pourrait être considérée comme une phase de formation des matériaux parents, à l'image de la diagenèse pour les roches sédimentaires, sur lesquels se développe le sol, par pédogenèse, après l'arrêt des déversements. Mais la phase d'altération au cours du remplissage du bassin sera ici plutôt considérée comme une phase de pédogenèse, arrêtée, ralentie et/ou modifiée par enfouissement sous une autre couche de boue, générant ainsi une **succession de « paléosols »**.

En termes de durée, le bassin a fonctionné **moins d'un siècle**, au cours duquel se sont accumulées des boues sur une dizaine de mètres. Le temps entre deux déversements n'est pas connu mais doit être de l'ordre du mois et éventuellement de l'année. Le dépôt est soumis aux facteurs climatiques et biologiques depuis une soixantaine d'années. L'ensemble de ces durées est relativement court par rapport au temps nécessaire à la mise en place de certains processus impliqués dans la pédogenèse de sols naturels. Ceci confirme le caractère **rapide de la pédogenèse des Technosols**.

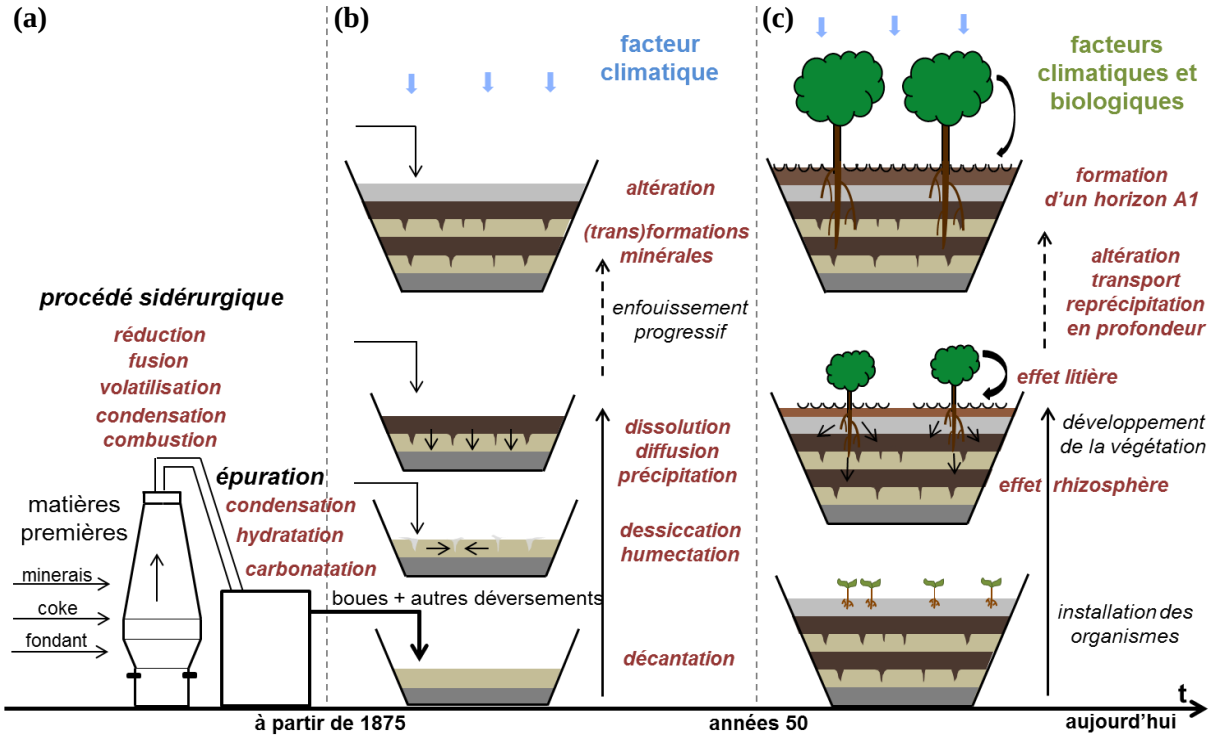


Figure 1 : Proposition de reconstitution de la formation du Technosol en plusieurs phases sous l'action de différents moteurs

(a) formation des boues d'épuration de gaz de hauts-fourneaux (matériaux parents) : *les poussières de gaz de hauts-fourneaux résultent des transformations subies par les constituants des matières premières (minerais, coke, fondant) sous l'action des procédés thermiques (volatilisation/condensation, fusion/solidification, combustion) et de réduction. Lors de l'épuration par voie humide, les réactions de condensation se poursuivent et se mettent en place des réactions d'hydratation et de carbonatation au contact de l'eau et de l'atmosphère.*

(b) déversement des boues dans le bassin : *les boues générées par l'épuration des gaz ainsi que d'autres produits (par exemple des huiles) ont été déversés dans le bassin, où elles décantent. Entre deux apports, les matériaux sont soumis aux conditions climatiques et subissent des cycles de dessiccation et d'humectation, qui entraînent des phénomènes de fissuration, de dissolution et de précipitation. Lors de l'apport suivant, les fissures sont remplies par le matériau sus-jacent et des phénomènes de dissolution et de diffusion de solutés se mettent en place. Au cours du remplissage du bassin, les couches de boues sont progressivement enfouies et ne sont plus sous l'influence directe du facteur climatique.*

(c) évolution des boues après l'arrêt des déversements : *les boues évoluent sous l'action du facteur climatique et des organismes qui se sont développés sur le site, menant à la formation d'un écosystème forestier. La végétation intervient à travers l'apport de matière organique en surface (effet litière) et l'action des racines en profondeur (effet rhizosphère). La pédogenèse se traduit par des processus d'altération minérale, de transport et de précipitation de phases secondaires en profondeur et la formation d'un horizon organo-minéral en surface.*

II.3. Quels sont les processus à l'œuvre dans le Technosol ?

Le profil actuel est composé d'une superposition de couches de matériaux technogéniques alternativement riches en oxydes de Mn et en aluminosilicates, surmontée d'horizons organo-minéraux et holorganiques, l'ensemble des matériaux étant carbonaté. Il résulte de **processus** qui se sont déroulés ou se déroulant à différentes échelles plus ou moins localisées dans le temps et dans l'espace. Le Technosol est/a été le siège d'une **diversité de processus** liée à la diversité des matériaux parents et au mélange original de constituants qui les compose. Ces processus sont **similaires à ceux rencontrés dans des sols naturels** malgré la nature technogénique des matériaux. Par exemple :

- la réduction et la précipitation des oxydes de Mn à l'image des phénomènes **d'hydromorphie**, qui se déroulent dans les sols à saturation temporaire ;
- la probable formation d'aluminosilicates non cristallisés à partir de verres silicatés à l'image de **l'altération des cendres volcaniques ;**
- la lixiviation de carbonates et la précipitation de calcite secondaire dans les fissures à l'image des processus de **carbonatation/décarbonatation** à l'œuvre dans les sols carbonatés.

Dans les environnements naturels, ces processus, sont rarement concomitants et aboutissent à la formation de sols distincts (sols hydromorphes, Andosols, sols carbonatés). Au contraire, dans le Technosol, leur développement est rendu possible par la diversité des matériaux qui le composent. Par analogie avec les sols naturels, il est rare, en effet, d'observer des matériaux volcaniques aussi bien pourvus en carbonates et en oxydes de Mn.

II.4. Les processus sont-ils concomitants ou simplement juxtaposés ?

La stratification sub-horizontale des matériaux et leur composition contrastée selon les couches laisse supposer que les différents processus sont juxtaposés, car affectant des couches aux propriétés différentes sans interactions entre elles.

Certains processus semblent très localisés (*e.g.* dans les fissures ou à l'interface entre deux couches). D'autres, liés à la nature du matériau (*e.g.* altération des verres silicatés, altération des nodules de Mn), prédominent et sont confinés dans les couches où ces phases sont majoritaires. Par exemple, l'horizon de surface est le siège de processus liés à la matière organique et à l'intense activité biologique.

Mais **d'autres processus se déroulent à l'échelle du profil** (*e.g.* lixiviation des carbonates et des sulfates et reprécipitation de ces phases en profondeur). Ainsi, l'existence de processus spécifiques aux couches sub-horizontales (évolution parallèle) et de processus à dynamique verticale le long du profil rend possible **l'interaction entre les processus**.

Cependant, leur interaction est conditionnée par leur temporalité et peut se traduire soit par leur succession soit par leur concomitance. En effet, certains processus anciens (*e.g.* fissuration) se sont déroulés durant des périodes plutôt courtes définies par les conditions extérieures (*e.g.* temps entre deux déversements de boues). Puis les fissures sont devenues un lieu privilégié d'évolution et le siège d'une **succession de processus** : précipitation de revêtements d'oxydes de Mn puis de calcite secondaire et installation des racines et donc de processus rhizosphériques. D'autres processus plus longs ont pu se mettre en place dès la formation des boues (*e.g.* carbonatation, altération des verres, altération des oxydes de Mn) et continuer jusqu'à aujourd'hui. Ces différentes temporalités rendent possible **la concomitance des processus**, qui cohabitent rarement dans les sols naturels.

III. Fonctionnement du Technosol

L'établissement d'un écosystème forestier sur un tel Technosol développé sur des matériaux sidérurgiques pose la question de son fonctionnement, et notamment en tant que support de vie et de filtre vis-à-vis de l'hydrosphère (Figure 2).

Le bassin de décantation est recouvert d'une forêt caducifoliée diversifiée. Le Technosol montre une structuration sub-horizontale composée d'un horizon de surface organo-minéral puis d'une alternance de couches foncées de structure friables riches en oxydes de Mn et de couches claires à structure compacte laminaire riches en produits allophaniques, oxy(hydr)oxydes de Fe et en carbonates. En lien avec ces constituants, les propriétés développées par ces matériaux sont caractérisées, au niveau **chimique**, par un pH alcalin et une forte capacité d'échange cationique saturée par Ca^{2+} et au niveau **physique**, par une forte capacité de rétention en eau liée à une porosité capillaire élevée.

L'activité biologique est surtout intense dans les horizons de surface mais les organismes sont retrouvés dans l'ensemble du profil. Le développement des racines en profondeur semble orienté par la structure des matériaux, les couches à structure compacte pouvant se révéler être un obstacle à la pénétration à l'enracinement. Les racines se développent préférentiellement dans les couches à structure friable, à l'interface avec les couches compactes et dans des fissures. Des racines fines passent entre les lamines entre des couches à structure laminaire.

Le développement de la végétation s'explique par la capacité des matériaux à assurer la fourniture des éléments nutritifs et de l'eau, soutenue par un complexe adsorbant de taille importante et saturé et une réserve en eau utile suffisante. Les cycles biogéochimiques qui se mettent en place entraînent un enrichissement de l'horizon de surface en C, N et P. Ce développement est également lié à la faible disponibilité des composés potentiellement toxiques, notamment certains éléments métalliques qui sont présents en quantité importante dans les matériaux. Cette **faible disponibilité** résulte de la nature de leurs **phases porteuses** (*e.g.* oxydes de Mn, allophanes), qui ont une forte capacité de rétention des métaux ainsi que des **propriétés chimiques** (pH alcalin, forte CEC) et **physiques** (forte surface spécifique, forte capacité de rétention en eau) du milieu, qui sont peu favorables à la solubilisation et au transport des métaux.

Malgré une forte stratification horizontale, **des flux se mettent en place à l'échelle du profil**, mettant en évidence des phénomènes d'altération et de transport. Il en résulte une perte de composés (CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, alcalins, Si et C_{org}) hors du profil, qui peuvent se retrouver dans les eaux souterraines. En revanche, les flux de métaux sont limités, les matériaux assurant leur rôle de filtre vis-à-vis des eaux de la nappe.

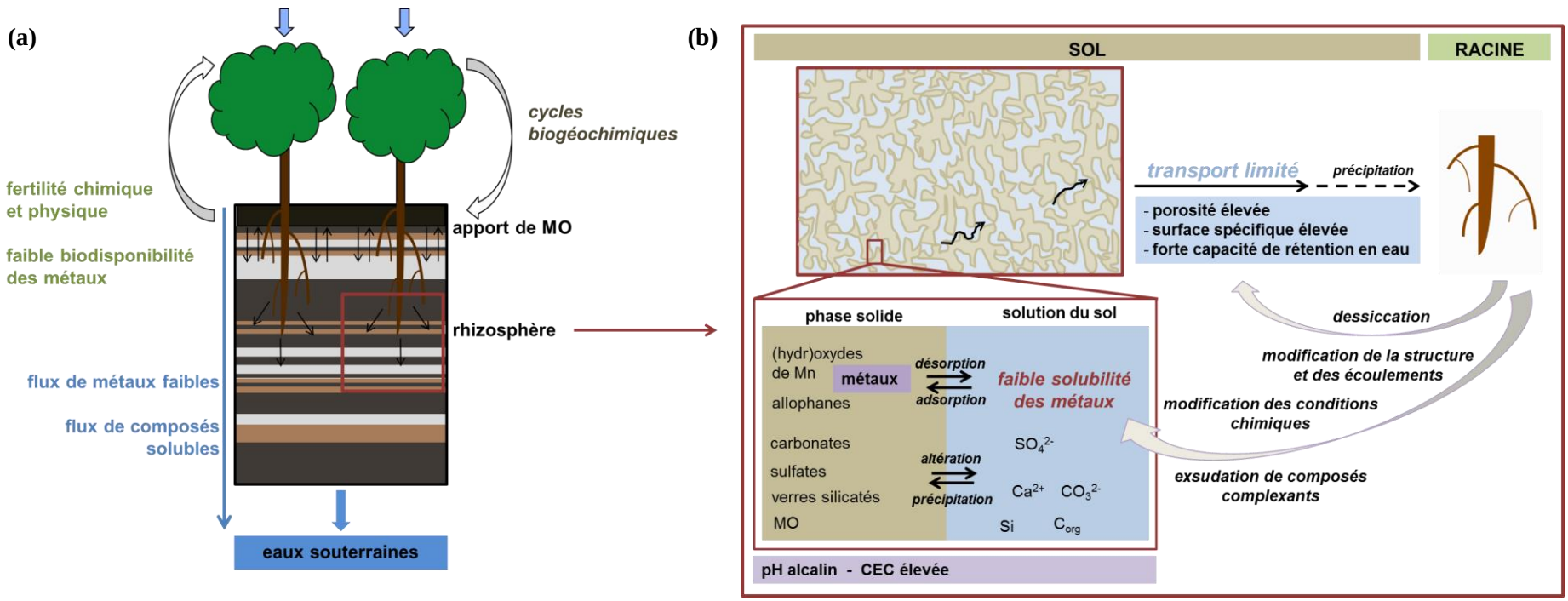


Figure 2 : Fonctionnement du Technosol – phénomènes à l'échelle du pédon (a) et de l'interface sol/racine (b)

(a) Par rapport à la biosphère, le Technosol remplit sa fonction de ***support de vie*** *en assurant une fertilité chimique et physique suffisante et une faible disponibilité des composés potentiellement polluants dont les métaux, qui peuvent être présents en forte quantité dans le sol. Par rapport à l'hydrosphère, le Technosol remplit sa fonction de* ***filtre*** *en limitant les flux de métaux vers les eaux souterraine. En revanche, des flux de composés solubles (SO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-},…) se mettent en place à travers le sol.*

*L'influence de l'****activité biologique*** *sur le Technosol se traduit notamment par la mise en place de* ***cycles biogéochimiques****, par l'apport de matière organique en surface (****litière****) et par l'action des racines et des organismes associés en profondeur (****rhizosphère****).*

(b) A l'échelle de l'interface sol/racine, les faibles transferts de métaux peuvent s'expliquer par un ***passage limité des métaux en solution*** *dû à la forte* ***rétention des métaux*** *sur leurs* ***phases porteuses*** *minérales et aux* ***propriétés chimiques*** *(pH alcalin, forte CEC) et à des* ***phénomènes de transport limités*** *en raison des* ***propriétés physiques et hydriques*** *particulières de ces matériaux (forte porosité, forte surface d'échange, forte capacité de rétention en eau). Cependant, les flux de composés solubles (SO_4^{2-}, Ca^{2+}, CO_3^{2-}, C_{org}…) et la présence de phases secondaires observés traduisent la mise en place de phénomènes d'****altération*** *de certains constituants minéraux et organiques, de t****ransport*** *et de* ***précipitation*** *à l'échelle du profil.*

Les ***racines*** *peuvent agir en modifiant la structure du sol et les écoulements et en diminuant la teneur en eau par prélèvement. Elles peuvent également entraîner des modifications des conditions chimiques (pH, potentiel redox) et libérer des composés complexants, qui ont pour effets d'augmenter le passage en solution des métaux.*

IV. Evolution pédogénétique possible du Technosol et conséquences environnementales

Dans le contexte des changements globaux (climat, biodiversité, ressources), la pédologie moderne est face à l'enjeu de la prédiction de l'évolution des sols, d'autant plus quand ces sols sont pollués. Le caractère rapide de la pédogenèse des Technosols ainsi que l'appréhension des conséquences environnementales de l'évolution de ces sols dans un objectif de gestion rend nécessaire de développer des outils et des démarches de prédiction sur des échelles de temps de l'ordre du siècle, et en tout cas plus courtes que celles considérées par la pédologie classique. La prédiction consiste alors à établir des scénarios à partir de la connaissance de l'histoire du sol et de son fonctionnement actuel.

Ainsi, à partir des acquis obtenus sur la composition, les processus de formation et le fonctionnement du Technosol étudié, les trois questions suivantes sont discutées :

- Quelle sera l'évolution du Technosol à plus ou moins long terme ?
- Quelles en seront les conséquences, notamment en termes environnementaux vis-à-vis des composés potentiellement polluants présents à forte concentration ?
- Quelles sont aussi les conséquences sur le plan fondamental, notamment sur la pédogenèse des Technosols et la manière de l'étudier ?

IV.1. Quelle sera l'évolution du Technosol ?

Les facteurs d'évolution des sols sont la nature des matériaux parents, le climat, les organismes vivants et le temps.

IV.1.1. Nature des matériaux parents et processus pédogénétiques

Les matériaux du Technosol sont constitués d'un **assemblage de phases réactives peu cristallisées** (allophanes, oxy(hydr)oxydes de Mn et de Fe) **et de carbonates**, **rarement rencontré en milieu naturel**. Ces phases sont caractéristiques de sols carbonatés, des Andosols ou des sols manganifères, qui sont le lieu d'évolutions pédogénétiques différentes.

En milieu tempéré et sous couvert forestier, les sols carbonatés peuvent évoluer selon la succession de processus de décarbonatation, de brunification et de lessivage (Duchaufour, 1991). Les sols volcaniques peuvent suivre un processus **d'andosolisation**, en lien avec la formation de phases peu cristallisées (allophanes, oxy(hydroxy)des d'Al et de Fe) résultant de l'altération rapide des matériaux volcaniques et de la présence d'alumine active qui stabilise les composés humiques (Duchaufour, 1991). Quant aux sols manganifères, ils sont plutôt rares et la concentration en oxydes de Mn et de Fe résulterait de la dissolution de la roche-mère (*e.g.* dolomie, marbre) (Hawker et Thompson, 1988 ; Bourgault et Rabenhorst, 2011). La présence de matières organiques d'origine anthropique pose également la question de son rôle dans l'évolution du sol et en particulier son interaction possible avec la matière minérale.

Les phénomènes de **décarbonatation** et de carbonatation sont à l'œuvre dans le Technosol. Cependant, les stocks de carbonates sont importants. D'après les flux mesurés dans les lysimètres (chapitre 3-1), la décarbonatation totale des deux premiers mètres du sol nécessiterait environ 2 000 ans en considérant la quantité moyenne de carbonates lixiviés au cours des trois années de suivi sous différentes modalités de couvert végétal. Cependant, ces estimations dépendent des flux hydriques, qui sont plus limités en présence de végétation et des concentrations en solution, en lien avec les conditions chimiques du milieu, qui peuvent varier sous l'influence des organismes vivants. Dès lors, **les flux ont probablement été beaucoup plus intenses lors de l'initiation de la pédogenèse que durant la période actuelle.**

La **formation de produits allophaniques** peut être considérée comme un signe de l'altération par hydrolyse des verres silicatés résultant du procédé sidérurgique. La lixiviation de Si témoigne également de ces processus.

Dans le Technosol, les **oxy(hydr)oxydes de Mn et de Fe sont variés** et proviennent de différentes origines depuis les oxydes des minerais jusqu'à la formation dans le sol à partir de l'altération des phases héritées et transformées durant le procédé sidérurgique. Majoritairement **très peu cristallisés**, ces oxydes pourraient tendre à s'ordonner mais ces phénomènes nécessitent des temps très longs. Certains oxydes subissent des phénomènes d'altération, qui pourraient se poursuivre et s'amplifier en fonction des conditions du milieu.

La **concomitance de ces différents processus dans le Technosol** suscite aussi différentes questions par rapport à son évolution. Est-ce que ces processus vont se dérouler indépendamment les uns des autres ? Est-ce qu'un processus va devenir dominant ? Est-ce qu'ils vont interagir entre eux entraînant une modification des processus (ralentissement, accélération ou changement d'orientation) ? Il est imaginable que, si un processus A influe sur les conditions physico-chimiques dont dépendent un processus B, alors il pourra engendrer une modification de ce processus B. Par exemple, la vitesse d'altération des verres silicatés et la nature des aluminosilicates formés dépendent du pH et de la composition de la solution (notamment de la présence de carbonates et d'alcalins), qui sont liés aux processus de décarbonatation/carbonatation. Le pH alcalin, qui règne dans le sol en lien avec ses teneurs en carbonates, pourrait expliquer la formation d'aluminosilicates avec un rapport Al/Si plus bas que ceux formés dans les sols volcaniques par altération des verres volcaniques.

IV.1.2. Climat et organismes vivants

Les facteurs climatiques et les organismes vivants peuvent entraîner des modifications chimiques et physiques des matériaux :

- changement du pH et libération de composés complexants

Le **pH** est l'un des paramètres contrôlés par les organismes, au travers les processus de transformation des matières organiques en surface et des processus rhizosphériques (respiration des racines, activité microbienne, libération de protons et d'acides organiques). Une diminution du pH accélérerait la dissolution de la calcite et de certains constituants sensibles à l'acidité. Elle pourrait s'accompagner d'une augmentation de la solubilité des métaux. Toutefois, au vu de leur **spéciation** (*e.g.* oxydes de Mn), il faudrait une très forte diminution du pH pour observer une solubilisation significative des métaux. De plus, la diminution du pH est à nuancer par rapport au **pouvoir tampon** que peut développer ce sol en raison de sa richesse en carbonates.

La libération d'agents complexants peut entraîner une altération accrue des phases minérales (oxydes, calcite, aluminosilicates) et une solubilisation des métaux (cf. chapitre 3-3). Cependant, l'importance de l'action de l'exsudation d'acides organiques dépend de la quantité d'agents complexants libérés, de leur nature et de la zone d'influence de ces composés. En effet, **le volume de sol sous influence est relativement limité en profondeur.**

Ainsi, dans un scénario d'évolution prenant comme hypothèse que **l'apport de matière organique** en surface et **les racines** seront les **moteurs principaux d'altération**, l'évolution sera conditionnée par le développement de la végétation et notamment le développement du système racinaire et l'augmentation du volume de sol rhizosphérique. Elle dépendra également de l'activité biologique en surface et de la décomposition de la matière organique. En outre, il est également imaginable que des **systèmes de régulation** se mettent en place si, sous l'action des organismes, les métaux se solubilisent à concentrations toxiques. Cela pourrait entraîner une diminution du nombre d'organismes et/ou le ralentissement de leur croissance et donc diminuer l'effet sur l'altération et la solubilisation des métaux. Il est également envisageable que les organismes mettent en place des stratégies pour se développer sur des matériaux riches en métaux. Un changement radical dans l'état et le fonctionnement de l'écosystème serait alors enclenché, dont le suivi pourrait, à lui seul, renseigner sur les évolutions du milieu.

- changement des conditions de saturation en eau et du potentiel redox

Ces matériaux ont une **forte capacité de rétention en eau mais paraissent rarement saturés en eau**. Les conditions réductrices, comme celles qui ont sûrement eu lieu lors du remplissage du bassin et qui ont entraîné la dissolution des oxydes de Mn puis leur reprécipitation dans des zones plus oxydantes

(*e.g.* fissures), sont probablement moins prononcées. De plus, la présence de végétaux peut entraîner un assèchement des matériaux en profondeur, créant ainsi des alternances de périodes de dessiccation et d'humectation plus prononcées, qui pourraient générer des modifications de la structure (fissuration). De plus, ces matériaux sont sensibles à la dessiccation et peuvent subir des pertes irréversibles de capacité de rétention en eau suite à une dessiccation prolongée.

Ces phénomènes liés à la **modification du potentiel redox** peuvent avoir lieu dans la rhizosphère et pourraient créer des conditions favorables de précipitation de certaines phases. Là aussi, ces phénomènes rhizosphériques resteraient limités par le volume de sol sous influence des racines.

- modification de la structure et des écoulements

L'**activité biologique** (racines, micro-organismes et faune du sol) peut également modifier la structure (bioturbation, agrégation) et les écoulements (création de chemins préférentiels). Elle pourrait notamment **mettre en communication des couches** entre elles et mélanger des matériaux de nature différente et donc créer de nouvelles interactions. L'augmentation de la contribution de la macroporosité entraînerait une diminution de la capacité de rétention en eau des matériaux. La présence de **chemins préférentiels** d'écoulement pourrait contribuer à **l'augmentation des flux** et de la perte en certains composés solubles, tels que les alcalins, pouvant à terme entraîner des carences en ces éléments. La décarbonatation en serait également accélérée. Couplé avec des phénomènes de solubilisation des métaux sous l'action d'acides organiques, ceci pourrait entraîner des flux de métaux à travers le sol. Cependant, ces phénomènes sont à nuancer par rapport à la dynamique de développement du système racinaire et de la faune du sol, en particulier, dans les couches en profondeur.

IV.1.3. Temps

Il est possible de proposer des scénarios d'évolution à plus ou moins long terme selon la rapidité de l'évolution des matériaux.

Le Technosol semble caractérisé par une altération rapide et intense, sans doute liée à la réactivité des composés et au déséquilibre important entre les matériaux technogéniques et les conditions environnementales. Cependant, la phase d'altération rapide n'est peut-être valable que dans un premier temps après lequel le système se stabilise et évolue plus lentement, d'autant plus que les conditions chimiques et physiques sont peu favorables à une altération rapide

Par ailleurs, le système pourrait évoluer de **façon progressive ou par saut** lorsqu'un seuil est atteint. Par exemple, une diminution du pH en-dessous d'un certain pH acide pourrait entraîner une accélération des processus d'altération.

IV.2. Conséquences théoriques en termes d'étude des Technosols

L'étude de ce Technosol contribue à caractériser les processus pédogénétiques prenant siège dans les Technosols et la démarche qu'il convient de mettre en œuvre pour les étudier.

IV.2.1. Approche théorique

La nature particulière des matériaux parents induit-elle des processus pédogénétiques spécifiques dans les Technosols ? En d'autres termes, la présence de matériaux d'origine technogénique est-elle à l'origine d'un processus dit de « **technosolisation** », qui régirait l'évolution pédogénétique de ces sols.

Si la « technosolisation » se définissait comme un simple processus évolutif de même niveau que l'andosolisation ou la podzolisation, par exemple, le profil étudié ne pourrait pas être caractérisé de cette façon. En effet, les processus naturels conduisent à la formation de sols reconnaissables par leurs propriétés et par le développement d'un profil caractéristique résultant d'une succession de processus/mécanismes/réactions définis et qui sont eux-mêmes dépendant des conditions du milieu (matériau parent, climat, végétation, topographie). Si, par contre, la « technosolisation » était envisagée avec une acception plus large, elle pourrait être définie à partir de l'assemblage particulier de processus pédogénétiques naturels fondamentaux.

En effet, les **Technosols sont d'abord définis par rapport à leur composition** et à l'action de l'Homme, à travers la génération de matériaux parents dits technogéniques et/ou comme agent de bioturbation (apports exogènes, mélange, excavation, enfouissement) et non par rapport à des propriétés acquises par pédogenèse. De plus, la grande diversité des Technosols rend difficilement imaginable l'existence d'un processus évolutif commun à l'ensemble de ces sols.

Par ailleurs, un processus évolutif est une combinaison particulière de processus/mécanismes de base (réactions acide-base, d'oxydo-réduction, de dissolution-précipitation, de complexation, phénomènes d'agrégation, d'accumulation et de transport). Ces processus de base sont à l'œuvre dans les Technosols comme dans les sols naturels. Mais, leur **assemblage** pourrait y être spécifique. La diversité des matériaux, leur nature particulière et la forte hétérogénéité de leur distribution, résultant des activités humaines, induisent une grande diversité de processus et rendent possible la **simultanéité de processus** participant à l'évolution de sols naturels très différents. La formation de sols **complexes** et/ou **polycycliques** résultant de différentes étapes de pédogenèse sous l'action d'apports successifs de matériaux parents de nature différente et/ou de changements climatiques et de végétation existe également en milieu naturel. Cependant, les Technosols sont davantage susceptibles d'être le siège de tels phénomènes et avec une cinétique plus rapide et une intensité plus grande.

Ainsi, cette concomitance de processus très contrastés est ce qui caractérise les Technosols, notamment durant les phases initiales de leur évolution. C'est ce qui pourrait être appelé « **technosolisation** » pour signifier **la simultanéité de processus pédogénétiques « élémentaires » peu ou jamais observée dans le milieu naturel.**

IV.2.2. Approche méthodologique

L'étude de ce Technosol montre l'intérêt des observations à différentes échelles et du couplage des techniques d'étude. Un profil d'une telle complexité rend difficile le prélèvement d'échantillons représentatifs, qui nécessitent une caractérisation préalable de **l'hétérogénéité** des matériaux.

L'étude des constituants en utilisant une approche de **traçage** (géochimie, minéralogie) couplée à une approche **historique** pour distinguer les processus anthropiques et naturels qui se superposent dans ces sols et pour essayer de pallier la méconnaissance de l'état initial s'avère intéressante. Une datation des différentes couches permettrait de préciser les successions et les durées des étapes d'altération.

Le suivi des **flux** constitue une source d'informations importante, qui reflète l'évolution des matériaux sous l'influence des facteurs pédogénétiques (climat, organismes). Les flux sont la résultante globale des processus d'altération, de transport et d'accumulation qui se déroulent dans le sol. Un couplage avec des techniques de traitement du signal serait intéressant pour déconvoluer les différentes contributions ainsi qu'une approche de modélisation pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels impliqués. Il en est de même pour les expériences d'altération accélérée en colonne, qui renseignent sur le potentiel d'évolution des matériaux.

L'**analogie avec les sols naturels** permet de faire des hypothèses quant aux processus de formation et à l'évolution possible des matériaux. Cependant, ces analogies reposent souvent sur la nature des constituants et les propriétés développées en lien avec ces constituants et n'impliquent pas forcément qu'elles résultent de processus identiques à ceux se déroulant dans les sols naturels.

Les Technosols contenant des composés technogéniques et ayant une géochimie particulière, **d'autres indicateurs de pédogenèse que le Fe ou l'Al** pourraient être étudiés. Par exemple, dans ce Technosol, le **Pb** pourrait constituer un indicateur pertinent puisqu'il constitue un élément majeur des matériaux parents et qu'il subit des transformations aux différentes étapes de formation et d'évolution du sol. Dans le haut-fourneau, il est soumis aux processus de volatilisation puis de condensation. Il est mobilisé avec le Mn lors des réactions d'oxydo-réduction et se retrouve concentré dans les revêtements dans les fissures et sous forme de nodules en association avec le Mn. Il est peu mobile mais semble rapidement mobilisable sous l'action d'acides organiques complexants et pourrait donc être un **indicateur des processus rhizosphériques**.

IV.3. Conséquences appliquées en termes de gestion et de valorisation

IV.3.1. Gestion de site

La végétalisation constitue-elle une solution de gestion durable ? La présence d'un couvert végétal permet de limiter les risques liés à l'envol de particules, de stabiliser les matériaux et de réduire les flux vers la profondeur. C'est le principe de la phytostabilisation des sites contaminés. Actuellement, les flux de métaux dans le sol sont limités et les risques de transfert vers les eaux souterraines concernent plutôt des composés tels que les sulfates ou les cyanures. En outre, la végétation abondante limite fortement les flux. Cependant, la végétation pourrait, à long terme, constituer un facteur de solubilisation et de transfert des métaux. Pour le moment, ces phénomènes se concentrent essentiellement dans les horizons de surface et, en profondeur, dans la seule zone d'influence des racines. Or, à l'échelle du bassin, en supposant une épaisseur d'une dizaine de mètre, la probabilité d'un développement racinaire important dans la partie inférieure des dépôts est très faible. Ainsi, même si avec une lixiviation accrue au sein de la zone supérieure, le fond du bassin jouerait un rôle de zone tampon et de filtre limitant les transferts massifs vers les eaux souterraines.

L'influence de la végétation est également à nuancer par rapport à l'hypothèse selon laquelle la nappe alluviale traverserait le fond du bassin rendant possible la solubilisation des éléments métalliques des matériaux sidérurgiques, notamment en conditions réductrices. Il faut également prendre en considération le facteur de dilution du flux traversant le bassin lorsqu'il atteint la nappe alluviale et dans la rivière.

IV.3.2. Valorisation des matériaux en tant que ressources

Ces matériaux sidérurgiques stockés dans des bassins peuvent également être considérés comme une ressource et/ou être valorisés pour d'autres usages. Les boues d'épuration des fumées de haut-fourneau sont enrichies en éléments volatils se trouvant dans les matières premières (minerais, coke, fondant) et qui se concentrent dans les fumées lors du passage à haute température dans le haut-fourneau. Jusqu'à aujourd'hui, les recherches en sidérurgie ont plutôt porté sur des procédés permettant de retirer le Zn et le Pb des boues afin de pouvoir les réintroduire dans le procédé sidérurgique et ainsi tirer profit de la richesse de ces matériaux en Fe et en C. Cependant, au vu de la demande actuelle en certains métaux, en Terres rares ou en éléments du groupe du platine (European Commission, 2010), les boues sidérurgiques pourraient être étudiées en tant que ressource potentielle de métaux d'intérêt, susceptibles d'y être présents en concentration intéressante en raison de leur caractère volatil tels que Sb, Ge ou In.

IV.3.3. Conservation du « patrimoine pédologique »

Enfin, le site de Ban la Dame représente un exemple de « reconquête de la Nature » sur des matériaux issus de l'activité humaine. En tant que tel, il constitue un espace remarquable, dans lequel des matériaux pourtant potentiellement très toxiques sont le support d'un écosystème forestier et sont susceptibles d'être le siège de processus pédogénétiques inédits dans le milieu naturel. Un tel site, devrait faire l'objet d'une attention particulière afin d'en assurer la conservation pour son intérêt patrimonial et scientifique et pour sa valeur démonstrative en termes de gestion des sites analogues.

V. Conclusion

La caractérisation approfondie d'un Technosol développé sur des matériaux sidérurgiques a permis d'identifier les processus qui ont contribué à sa formation et qui régissent son fonctionnement actuel. Elle a démontré que le Technosol est/a été le siège de plusieurs processus rencontrés dans des sols naturels d'évolution pédogénétiques différentes en lien avec la diversité des matériaux parents et au mélange original de constituants qui les compose. Les constituants minéraux et les propriétés chimiques et physiques qui en résultent rendent possible la compréhension des conditions qui ont permis l'installation et le développement d'une végétation très diversifiée malgré des teneurs considérables en certains métaux toxiques. L'ensemble du travail a aussi permis de formuler des hypothèses d'évolution du Technosol et de ses conséquences en termes de gestion de site. Enfin, à partir de l'étude approfondie d'un site modèle, le travail a aussi permis de préciser la pédogenèse des Technosols et la spécificité de l'assemblage de processus contrastés (*e.g.* technosolisation) et de tester une démarche de pédologie prédictive, fondée sur l'analyse et l'approche historique, afin de répondre aux besoins en matière de gestion environnementale.

En perspectives, la prédiction de l'évolution du Technosol et de ses conséquences environnementales nécessiterait d'approfondir la compréhension des processus à l'œuvre dans le Technosol et leur potentielle interaction. A cette fin, des expériences pourraient être menées pour tester la réaction des matériaux à des changements de conditions physico-chimiques (*e.g.* pH, potentiel redox). Cette approche pourrait être couplée à de la modélisation dans le but d'identifier les mécanismes réactionnels impliqués.

Pour mieux comprendre l'équilibre qui règne entre le sol et les organismes qui s'y sont installés, il pourrait être aussi pertinent d'étudier de façon plus approfondie ces organismes et leur mode de développement. En effet, certains phénomènes évoqués sont liés à la transformation des matières organiques en surface et aux processus rhizosphériques et vont donc dépendre respectivement des organismes impliqués dans la décomposition de la litière (micro-organismes, faune du sol) et de la dynamique de développement des racines. En particulier, le volume du sol rhizosphérique et son évolution seraient des paramètres importants à connaître pour la prédiction.

Références bibliographiques

Abd-Elfattah, A., et K.Wada. 1981. « Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials ». *Journal of Soil Science* 32 (2): 271–283.

Adriano, D.C. 2001. *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. Springer, New York, 867 p.

AFES. 2008. *Référentiel pédologique 2008*. Édité par D.Baize et M.-C. Girard. 1 vol. Savoir-faire, Éd. Quae, Versailles, France, 405 p.

AFNOR. 2008. « Qualité du sol : lignes directrices pour la sélection et l'application des méthodes d'évaluation de la biodisponibilité des contaminants dans le sol et les matériaux du sol NF ISO 17402 ».

Ankeny, M. D, M. Ahmed, T. C Kaspar, et R. Horton. 1991. « Simple field method for determining unsaturated hydraulic conductivity ». *Soil Sci. Soc. Am. J* 55 (2): 467‑470.

ANTEA. 2002. « Investigations complémentaires sur le site du Ban-la-Dame à Custines Frouard - rapport A27912 ».

Badin, A. L., P. Faure, J. P. Bedell, et C. Delolme. 2008. « Distribution of organic pollutants and natural organic matter in urban storm water sediments as a function of grain size ». *Science of the Total Environment* 403 (1): 178–187.

Baize, D. 1989. *Guide des analyses courantes en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation*, Institut national de la recherche agronomique, Paris, France, 172 p.

Barralis, J., et G. Maeder. 1991. *Précis de métallurgie : élaboration, structures-propriétés et normalisation*. 1 vol. Collection Précis (Paris), ISSN 0765-5142. Paris : Nathan, France: AFNOR.

Barnier, C. 2009. « Disponibilité des HAP dans les sols de friches industrielles et influence des conditions rhizosphériques ». Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine

Bartoli, F., C.M. Regalado, A. Basile, P. Buurman, et A. Coppola. 2007. « Physical properties in European volcanic soils: a synthesis and recent developments ». In *Soils of volcanic regions in Europe*.

Basile, A., G. Mele, et F. Terribile. 2003. « Soil hydraulic behaviour of a selected benchmark soil involved in the landslide of Sarno 1998 ». *Geoderma* 117 (3): 331–346.

Berrar, J.C. 2011. *Le fer en Lorraine*. Ed. Alan Sutton, collection Mémoire en images, Saint-Cyr-sur-Loire, France, 127 p.

Biache, C. 2010. « Evaluation des composants organiques d'un sol de cokerie en contexte d'atténuation naturelle ». Thèse de doctorat, Université de Nancy

Blumer, Max, R. R. L. Guillard, et To Chase. 1971. « Hydrocarbons of marine phytoplankton ». *Marine Biology* 8 (3): 183–189.

Bocard, C. 2006. *Marées noires et sols pollués par des hydrocarbures: Enjeux environnementaux et traitement des pollutions*. Editions Technip.

Bourgault, R.R., et M.C. Rabenhorst. 2011. « Genesis and characterization of manganiferous soils in the Eastern Piedmont, USA ». *Geoderma*.165 : 84-94

Bourrelier, P-H ., J. Berthelin, Georges, Pedro, et Académie des sciences (France). 1998. *Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion*. Rapport de l'Académie des sciences, Tec & doc-Lavoisier, Paris, 440 p.

Bradl, H.B. 2004. « Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents ». *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (1): 1‑18.

Bray, E. E., et E. D. Evans. 1961. « Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22 (1): 2‑15.

Bruand, A., O. Duval, H. Gaillard, R. Darthout, et M. Jamagne. 1996. « Variabilité des propriétés de rétention en eau des sols: importance de la densité apparente. », *Etude et Gestion des sols* 3(1) : 27-40

Budzinski, H., I. Jones, J. Bellocq, C. Pierard, et P. H. Garrigues. 1997. « Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary ». *Marine chemistry* 58 (1): 85–97.

Bullock, P., N. Fedoroff, A. Jongerius, G. Stoops, et T. Tursina. 1985. *Handbook for soil thin section description.* Waine Research, 150 p.

Burteaux, M. 1991. « Haut fourneau Théorie ». *Techniques de l'ingénieur Métaux ferreux : élaboration du métal primaire* base documentaire : TIB366DUO. (ref. article : m7400).

Buurman, P., F. Bartoli, A. Basile, G. Füleky, E. Garcia Rodeja, J. Hernandez Moreno, et M. Madeira. 2007. « The physico-chemical data base ». In *Soils of volcanic regions in Europe*, Springer, 271‑288. Berlin: Arnalds O., Bartoli F., Buurman P., Oskarsson H., Stoops G., Garcia-Rodeja E.

Caldicott, A. B., et G. Eglinton. 1973. « Surface waxes ». *Phytochemistry* 3: 162–194.

Calvet, R. 2003. *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 1, Constitution, structure, phénomènes aux interfaces*. Paris: éd. France agricole.

Calvet, R. 2003. *Le sol : propriétés et fonctions. Tome 2, Phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementales*. Référence scientifique, ISSN 1765-7318. Paris: éd. France agricole.

Carignan, J., P. Hild, G. Mevelle, J. Morel, et D. Yeghicheyan. 2001. « Routine Analyses of Trace Elements in Geological Samples using Flow Injection and Low Pressure On-Line Liquid Chromatography Coupled to ICP-MS: A Study of Geochemical Reference Materials BR, DR-N, UB-N, AN-G and GH ». *Geostandards and Geoanalytical Research* 25 (2-3): 187‑198.

Chalmin, E.. 2003. « Caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au Paléolithique supérieur », Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée

Chadwick, O. A, G. H Brimhall, et D. M Hendricks. 1990. « From a black to a gray box–a mass balance interpretation of pedogenesis ». *Geomorphology* 3 (3-4): 369‑390.

Chadwick, O. A., et J. Chorover. 2001. « The chemistry of pedogenic thresholds ». *Geoderma* 100 (3-4): 321‑353.

Chevallier, T., T. Woignier, J. Toucet, E. Blanchart, et P. Dieudonné. 2008. « Fractal structure in natural gels: effect on carbon sequestration in volcanic soils ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 48 (1): 231‑238.

Childs, C.W. 1985. « Towards Understanding Soil Mineralogy. II. Notes on Ferrihydrite. Laboratory Report CM7, Soil Bureau, Lower Hutt, New Zealand ».

Ciesielski, H., T. Sterckeman, M. Santerne, et J. P. Willery. 1997. « A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils ». *Agronomie-Sciences des Productions Vegetales et de l'Environnement* 17 (1): 9–16.

Cloquet, C. 2005. « Géochimie élémentaire et isotopique des métaux lourds : applications environnementales en tissu urbain et industriel ». Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine

Colombo, J. C., E. Pelletier, C. Brochu, M. Khalil, et J. A. Catoggio. 1989. « Determination of hydrocarbon sources using *n*-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio de la Plata Estuary, Argentina ». *Environmental Science & Technology* 23 (7) 888‑894.

Cortet, J., H. Huot, G. Echevarria, P.Marion, J-F. Masfaraud, L. Florentin, J.L. Morel, J. Muller, C. Otterman, J. Nahmani, S. Ouvrard, C. Pernin, C. Schwartz, C. Sirguey, F. Watteau « Biodiversity and trace elements biogeochemical cycles a in highly contaminated forest Technosol » (en préparation)

Coquet, Y., A. Boucher, C. Labat, P. Vachier, et J. Roger-Estrade. 2000. « Caractérisation hydrodynamique des sols à l'aide de l'infiltromètre à disques - Aspects théoriques et pratiques. » *Etude et Gestion des Sols* 7 (1): 7‑24.

Courchesne, F., et G. R. Gobran. 1997. « Mineralogical variations of bulk and rhizosphere soils from a Norway spruce stand ». *Soil Science Society of America Journal* 61 (4): 1245–1249.

Cranwell, P. A. 1974. « Monocarboxylic acids in lake sediments: indicators, derived from terrestrial and aquatic biota, of paleoenvironmental trophic levels ». *Chemical Geology* 14 (1): 1–14.

Crow, P. 2008. « Mineral weathering in forest soils and its relevance to the preservation of the buried archaeological resource ». *Journal of Archaeological Science* 35 (8): 2262–2273.

Dagallier, G., D. Grgic, et F. Homand. 2002. « Caractérisation minéralogique et microtexturale du vieillissement anthropique du minerai de fer lorrain ». *Comptes Rendus Geoscience* 334 (7): 455–462.

Darmendrail, D., D. Baize, J. Barbier, P. Freyssinet, C. Mouvet, I. Salpéteur, et P. Wavrer. 2000. « Fond géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale ». BRGM/RP-50158-FR.

Das, B., S. Prakash, P. S. R. Reddy, et V. N. Misra. 2007. « An overview of utilization of slag and sludge from steel industries ». *Resources, Conservation and Recycling* 50 (1): 40‑57.

De Kimpe, C. R., et J. L. Morel. 2000. « Urban soil management: a growing concern ». *Soil Science* 165 (1): 31–40.

Deneux-Mustin, S., S. Roussel-Debet, C. Mustin, P. Henner, C. Munier-Lamy, C. Colle, J. Berthelin, J. Garnier-Laplace, et C. Leyval. 2003. « Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces (influence des micro-organismes du sol) », Tec&Doc, Paris, 282 p.

Dessureault-Rompré, J., B. Nowack, R. Schulin, M.-L. Tercier-Waeber, et J. Luster. 2008. « Metal solubility and speciation in the rhizosphere of *Lupinus albus* cluster roots ». *Environmental science & technology* 42 (19): 7146–7151.

Dexter, A.R, et N.R.A Bird. 2001. « Methods for predicting the optimum and the range of soil water contents for tillage based on the water retention curve ». *Soil and Tillage Research* 57 (4) 203‑212.

Dhelft, P. 1994. « Épuration du gaz de haut fourneau ». *Techniques de l'ingénieur Métaux ferreux : élaboration du métal primaire* base documentaire : TIB366DUO. (ref. article : m7422).

Duchaufour, P. 1991. *Pédologie : sol, végétation, environnement*. Abrégés,.Masson, Paris, 289 p.

Eganhouse, R. P. 1997. « Molecular markers and environmental organic geochemistry: an overview ». In *Molecular Markers in Environmental Geochemistry*, American Chemical Society, 671:1‑21. ACS Symposium Series.

Eglinton, G., et R. J. Hamilton. 1967. « Leaf epicuticular waxes ». *Science* 156 (3780): 1322–1335.

Ettler, V., Z. Johan, et D. Hradil. 2003. « Natural alteration products of sulphide mattes from primary lead smelting ». *Comptes Rendus Geoscience* 335 (14): 1013–1020.

Ettler, V., O. Legendre, F. Bodenan, et J. C Touray. 2001. « Primary phases and natural weathering of old lead-zinc pyrometallurgical slag from Pribram, Czech Republic ». *Canadian Mineralogist* 39 (3).

European Commission's Joint Research Centre - Institute for Prospective Technological Studies. 2010. « Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production - Industrial Emissions Directive 2010/75/EU ».

European Commission. 2010. « Critical materirals for the EU - Report of the Ad-hoc Working group defining critical raw materials ».

Filby, R. H, et G. J Van Berkel. 1987. « Geochemistry of Metal Complexes in Petroleum, Source Rocks, and Coals: An Overview ». In *Metal Complexes in Fossil Fuels*, 2‑39.

Gardner, W. R. 1958. « Some steady-state solutions of the unsaturated moisture flow equation with application to evaporation from a water table ». *Soil science* 85 (4): 228–232.

Geindre, L. 1966. *Pompey sous l'Avant-Garde*. 80, impr. Fetzer Raon-l'Etape, France, 112 p.

Gerber, G. 2005. *Pompey*. Ed. Alan Sutton. Mémoires en images. 127 p.

Gnatowski, T., J. Szatylowicz, T. Brandyk, et C. Kechavarzi. 2010. « Hydraulic properties of fen peat soils in Poland ». *Geoderma* 154 (3): 188–195.

Gobat, J.-M. M. Aragno, et W. Matthey. 1998. *Le sol vivant : bases de pédologie, biologie des sols*. Collection Gérer l'environnement, Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes, 519 p.

Gough, M. A., et S. J. Rowland. 1990. « Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum ». *Nature* 344 (6267): 648–650.

Gregurek, D., C. Reimann, et E. F Stumpfl. 1998. « Mineralogical fingerprints of industrial emissions — an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia ». *Science of The Total Environment* 221 (2–3): 189‑200.

Gupta, S. K., et C. Aten. 1993. « Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils ». *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 51 (1-4): 25–46.

Gupta, S., V. Sahajwalla, P. Chaubal, et T. Youmans. 2005. « Carbon structure of coke at high temperatures and its influence on coke fines in blast furnace dust ». *Metallurgical and Materials Transactions B* 36 (3): 385–394.

Hartmann, M.A. 1998. « Plant sterols and the membrane environment ». *Trends in Plant Science* 3 (5): 170–175.

Hartmann, P., H. Fleige, et R. Horn. 2010. « Changes in soil physical properties of forest floor horizons due to long-term deposition of lignite fly ash ». *Journal of Soils and Sediments* 10 (2): 231–239.

Hawker, L.C., et J. G. Thompson. 1988. « Weathering sequence and alteration products in the genesis of the Graskop manganese residua, Republic of South Africa ». *Clays and Clay Minerals* 36 (5): 448–454.

Hersman, L., T. Lloyd, et G. Sposito. 1995. « Siderophore-promoted dissolution of hematite ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59 (16): 3327–3330.

Hinsinger, P. 1998. « How Do Plant Roots Acquire Mineral Nutrients? Chemical Processes Involved in the rhizosphere ». In *Advances in Agronomy*, édité par Donald L. Sparks, Volume 64:225‑265. Academic Press.

Hinsinger, P., A. G. Bengough, D.Vetterlein, et I. M. Young. 2009. « Rhizosphere: biophysics, biogeochemistry and ecological relevance ». *Plant and soil* 321 (1-2): 117–152.

Houben, D., E. Couder, et P. Sonnet. 2013. « Leachability of Cadmium, Lead, and Zinc in a Long-term Spontaneously Revegetated Slag Heap: Implications for Phytostabilization ». *Journal of Soils and Sediments* 13 (3): 543‑554.

Howard, J. L, et D. Olszewska. 2010. « Pedogenesis, geochemical forms of heavy metals, and artifact weathering in an urban soil chronosequence, Detroit, Michigan ». *Environmental Pollution*.

IRSID. 1984. « Analyse du contexte géologique et hydrogéologique des zones des dépôts de déchets sidérurgiques de l'Usine de Pompey - étude de l'influence des dépôts sur les eaux superficielles et souterraines ». MPFE-RC 1043.

IUSS Working Group WRB. 2006. « World reference base for soil resources 2006 ». 103. World Soil Resources Reports. Rome: FAO.

Javelle, P., et P. Ponteville. 1968. « Laitiers de haut fourneau. Propriétés et emplois ». *Techniques de l'ingénieur Elaboration et recyclage métaux* (ref. article : M1850).

Jeanneau, L. 2007. « Approche moléculaire quantitative appliquée à l'étude du transfert de micropolluants organiques à la confluence entre la Fensch et la Moselle (France) ». Institut National Polytechnique de Lorraine

Jeanneau, L., et P. Faure. 2010. « Quantification of fossil organic matter in contaminated sediments from an industrial watershed: Validation of the quantitative multimolecular approach by radiocarbon analysis ». *Science of the Total Environment* 408 (19): 4251–4256.

Jeanneau, L., P. Faure, et E. Montarges-Pelletier. 2008. « Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France) ». *Science of the Total Environment* 389 (2): 503–513.

Jeanroy, E. 1983. « Diagnostic des formes du fer dans les pédogenèses tempérées : évaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer ». Université de Nancy I.

Jenny, H. 1941. *Factors of soil formation*. Vol. 4. McGraw-Hill Book Co, New York, 281 p.

Jones, D. L. 1998. « Organic acids in the rhizosphere - A critical review ». *Plant and Soil* 205 (1): 25‑44. doi:10.1023/A:1004356007312.

Juste, C. 1988. « Appréciation de la mobilité et de la biodisponibilité des éléments en traces du sol ». *Science du sol* 26: 103–112.

Kabata-Pendias, A. 2004. « Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue ». *Geoderma* 122 (2): 143–149.

Kaplan, I. R., S-T Lu, H. M. Alimi, et J. MacMurphey. 2001. « Fingerprinting of high boiling hydrocarbon fuels, asphalts and lubricants ». *Environmental Forensics* 2 (3): 231–248.

Killops, S. D., et V. J. Killops. 2005. *An Introduction to Organic Geochemistry*. 2e éd. Wiley-Blackwell.

Klee, R. J., et T. E. Graedel. 2004. « Elemental cycles: A status report on human or natural dominance ». *Annu. Rev. Environ. Resour.* 29: 69‑107.

Klute, A., et C. Dirksen. 1986. « Hydraulic conductivity and diffusivity: laboratory methods. » *Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods*: 687‑734.

Koma, D., F. Hasumi, E. Yamamoto, T. Ohta, S-Y Chung, et M. Kubo. 2001. « Biodegradation of long-chain< i> n</i>-paraffins from waste oil of car engine by< i> Acinetobacter</i> sp. » *Journal of bioscience and bioengineering* 91 (1): 94–96.

Lanteigne, S., M. Schindler, A. M. McDonald, K. Skeries, Y. Abdu, N. M. Mantha, M. Murayama, F. C. Hawthorne, et M. F. Hochella. 2012. « Mineralogy and Weathering of Smelter-Derived Spherical Particles » in Soils: Implications for the Mobility of Ni and Cu in the Surficial Environment. *Water, Air, & Soil Pollution*: 1–23.

Lebourg, A., T. Sterckeman, H. Ciesielski, et N. Proix. 1996. « Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol ». *Agronomie* 16 (4): 201–215.

Lehmann, A. 2006. « Technosols and other proposals on urban soils for the WRB (World Reference Base for Soil Resources) ». *International Agrophysics* 20 (2): 129‑134.

Li, X. D., et F.W. Schwartz. 2004. « DNAPL remediation with in situ chemical oxidation using potassium permanganate: Part I. Mineralogy of Mn oxide and its dissolution in organic acids ». *Journal of contaminant hydrology* 68 (1): 39–53.

Lindsay, W. L., et W. A. Norwell. 1978. « Development of DTPA soil test for Zn, Fe, Cu and ME No. J ». *American Soc. Soil Sci* 42: 421–428.

Lopez-Delgado, A., C. Perez, et F. A. Lopez. 1996. « The influence of carbon content of blast furnace sludges and coke on the adsorption of lead ions from aqueous solution ». *Carbon* 34 (3): 423‑426.

Lopez-Delgado, A., C. Perez, et F. A. Lopez. 1998. « Sorption of heavy metals on blast furnace sludge ». *Water Research* 32 (4): 989‑996

Madeira, M., E. Auxtero, F. Monteiro, E. Garcia-Rodeja, et J.C. Novoa-Munoz. 2007. « Exchange complex properties of soils from a range of European volcanic areas ». In *Soils of volcanic regions in Europe*, édité par Arnalds O., Bartoli F., Buurman P., Oskarsson H., Stoops G., Garcia-Rodeja E, Springer, Berlin, p.423‑435.

Mahé-Le Carlier, C., C. Le Carlier de Veslud, A. Ploquin, et J-J Royer. 2000. « L'altération naturelle des scories de la métallurgie ancienne : un analogue de déchets vitrifiés ». *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 330 (3): 179‑184.

Mansfeldt, T., et R. Dohrmann. 2001. « Identification of a crystalline cyanide-containing compound in blast furnace sludge deposits ». *Journal of Environmental Quality* 30 (6): 1927‑1932.

Mansfeldt, T., et R. Dohrmann 2004. « Chemical and mineralogical characterization of blast-furnace sludge from an abandoned landfill ». *Environmental Science and Technology* 38 (22): 5977‑5984.

McKenzie, R.M. 1978. « The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover ». *Aust. J. Soil Res.* 16 (2) (janvier 1): 209‑214.

McKenzie, R.M. 1980. « The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron ». *Soil Res.* 18 (1) (janvier 1): 61‑73.

McKenzie, R.M. 1989. « Manganese Oxides and Hydroxides ». In *Minerals in soil environments*, édité par Dixon J.B. and Weed S.B, Soil Science Society of America Book Series 1. Madison, Wisconsin, USA, p. 439‑461

Marion, P., M. Rouillier, T. Morel, M. Galmiche, et C. Joly. 2001. « Etude comparative de la composition et du comportement de matières épurantes de sites d'anciennes usines à gaz et des matières cyanurées du site de Louvres : rapport final ». Rapport pour Gaz de France.

Marschner, H., V. Römheld, W. J. Horst, et P. Martin. 1986. « Root-induced changes in the rhizosphere: Importance for the mineral nutrition of plants ». *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 149 (4): 441–456.

Martinez-Cortizas, A., J.C. Novoa, T. Pontevedra, T. Taboada, E. Garcia-Rodeja, et W. Chesworth. 2007. « Elemental composition of reference European volcanic soils ». In *Soils of volcanic regions in Europe*, édité par Arnalds O., Bartoli F., Buurman P., Oskarsson H., Stoops G., Garcia-Rodeja E., Springer, Berlin, p. 289‑306

Mathieu, C. et F. Pieltain. 2003. *Analyse chimique des sols : méthodes choisies*. Tec & doc, Londres, 387 p.

Matsuda, H. et T. Koyama. 1977. « Early diagenesis of fatty acids in lacustrine sediments—I. Identification and distribution of fatty acids in recent sediment from a freshwater lake ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 41 (6): 777–783.

Mehra, O. P., et M. L. Jackson. 1960. « Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. » In *Proc. 7th nat. Conf. Clays.*, 5:317–327

Meijer, E.L., P. Buurman, A. Fraser, et E. Garcia Rodeja. 2007. « Extractibility and FTIR-characteristics of poorly-ordered minerals in a collection of volcanic ash soils ». In *Soils of volcanic regions in Europe*, édité par Arnalds O., Bartoli F., Buurman P., Oskarsson H., Stoops G., Garcia-Rodeja E., Springer, Berlin, p. 155-179

Monserié, M. F., F. Watteau, G. Villemin, S. Ouvrard, et J. L. Morel. 2009. « Technosol genesis: identification of organo-mineral associations in a young Technosol derived from coking plant waste materials ». *Journal of Soils and Sediments* 9 (6): 537–546.

Morel, J.L., C. Schwartz, L. Florentin, et C. de Kimpe. 2005. « Urban soils ». In *Encyclopedia of Soils in the Environment*, édité par D. Hillel, Elsevier, Oxford, p. 202‑208

Mualem, Y. 1976. « A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media ». *Water resources research* 12 (3): 513–522.

Musy, A., et M. Soutter. 1991. *Physique du sol*. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 335 p.

Neumann, G., et V. Römheld. 1999. « Root excretion of carboxylic acids and protons in phosphorus-deficient plants ». *Plant and Soil* 211 (1): 121–130.

O'Connor, G. A. 1988. « Use and misuse of the DTPA soil test ». *Journal of Environmental Quality* 17 (4): 715–718.

Nowack, B., et L. Sigg. 1997. « Dissolution of Fe (III)(hydr) oxides by metal-EDTA complexes ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (5): 951–963.

Parfitt, R. L., et A. D. Wilson. 1985. « Estimation of allophane and halloysite in three sequences of volcanic soils, New Zealand ». *Catena Suppl* 7: 1‑8.

Peters, A., et W. Durner. 2008. « Simplified evaporation method for determining soil hydraulic properties ». *Journal of Hydrology* 356 (1): 147–162.

Peters, A., W. Durner, et G. Wessolek. 2011. « Consistent parameter constraints for soil hydraulic functions ». *Advances in Water Resources* 34 (10): 1352–1365.

Peters, Kenneth E., et J. M. Moldowan. 1993. « The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments », Englewood Cliffs, N.J., Prentice Hall, 363 p.

Peters, K. E., C. C. Walters, et J. M. Moldowan. 2005. *The Biomarker Guide - 1.Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. 2e éd., Cambridge University Press, Cambridge, 492 p.

Philp, R. P. 1985. « Fossil fuel biomarkers », Elsevier, New York, 294 p.

Pixius, R., et A. Wagner. 1978. « Etude de la déconcentration en zinc et en plomb des matières utilisées dans la fabrication de la fonte en vue d'éviter la pollution de l'air et de l'eau - ARBED ». Journées d'information sur les déchets sidérurgiques, Luxembourg

Pini, R., F. Pedron, G. Petruzzelli, M. Scatena, et G. V. Guidi. 2009. « Modifications of the structural characteristics of new soil forming on industrial waste colonized by woody plants ». *Geoderma* 149 (3-4): 373‑378.

Poulenard, J. 2000. « Les sols des Paramos d'Équateur sur couverture pyroclastique : diversité, genèse et propriétés physiques ». Thèse de doctorat, Université de Nancy I.

Proffit, D. 2002. « Spéciation et évolution des composés cyanurés contenus dans des résidus industriels issus de la pyrolyse de la houille ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine.

Raguin, J. 1992. « Protection de l'environnement : Technologie ». *Techniques de l'ingénieur - traité Matériaux métalliques* (ref. article : M7 151).

Reimann, C., et P. de Caritat. 2005. « Distinguishing Between Natural and Anthropogenic Sources for Elements in the Environment: Regional Geochemical Surveys Versus Enrichment Factors ». *Science of the Total Environment* 337 (1-3) 91‑107.

Richardson, J. L., et M. J. Vepraskas. 2001. *Wetland soils: genesis, hydrology, landscapes, and classification*. 1 vol. CRC Press, Boca Raton, Etats-Unis. 421 p.

Rideau, E. 1956. *Essor et problèmes d'une région française. Houillières et sidérurgie de Moselle*. Les éditions ouvrières, Paris. 244 p.

Robert, M., et C. Chenu. 1992. « Interactions between soil minerals and microorganisms ». In *Soil Biochemistry*, édité par G.Stotzsky et J.M. Bollaq, Taylor & Francis, p.307-404

Rodier, J. 2005. *L'Analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Dunod, Paris, 1383 p.

Sauer, D., et W. Burghardt. 2006. « The occurrence and distribution of various forms of silica and zeolites in soils developed from wastes of iron production ». *Catena* 65 (3): 247‑257.

Six, J., C. Feller, K. Denef, S. M. Ogle, J. C. de Moraes Sa, et A. Albrecht. 2002. « Soil organic matter, biota and aggregation in temperate and tropical soils–Effects of no-tillage ». *Agronomie-Sciences des Productions Vegetales et de l'Environnement* 22 (7-8): 755–776.

Richter, D. D. 2007. « Humanity's transformation of Earth's soil: Pedology's new frontier ». *Soil Science* 172 (12): 957–967.

Rogé, M. 1982. « L'Eau et la sidérurgie en Lorraine ». Thèse 3ème cycle Géographie et Aménagement, Nancy.

Rogge, W. F., Lynn M. Hildemann, M. A. Mazurek, G. R. Cass, et B. RT Simoneit. 1993. « Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks ». *Environmental Science & Technology* 27 (9): 1892–1904.

Rollinson, H. R. 1993. *Using geochemical data : evaluation, presentation, interpretation*. Geochemistry series, Longman Scientific & Technical. London: Longman Scientific & technical, London, 352 p.

Rossiter, D.2007. « Classification of Urban and Industrial Soils in the World Reference Base for Soil Resources ». *Journal of Soils and Sediments* 7 (2): 96‑100.

Saffarzadeh, A., T. Shimaoka, Y. Wei, K. H. Gardner, et C. N. Musselman. 2011. « Impacts of natural weathering on the transformation/neoformation processes in landfilled MSWI bottom ash: A geoenvironmental perspective ». *Waste management* 31 (12): 2440–2454.

Schaap, M.l G., et F.J. Leij. 2000. « Improved prediction of unsaturated hydraulic conductivity with the Mualem-van Genuchten model ». *Soil Science Society of America Journal* 64 (3): 843–851.

Schafer, W. M., G. A. Nielsen, et W. D. Nettleton. 1980. « Minesoil genesis and morphology in a spoil chronosequence in Montana ». *Soil Science Society of America Journal* 44 (4): 802–807.

Scholtus, N., E. Leclerc, P. De Donato, J. L. Morel, et M. O. Simonnot. 2009. « Eluto-frontal chromatography to simulate chemical weathering of COx by low-molecular-weight organic compounds and early pedogenesis processes ». *European Journal of Soil Science* 60 (1): 71‑83.

Scholtus, N. 2003. « Altération pédogénétique des argilites du Callovo-Oxfordien soumises à la végétalisation ». Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine

Schwartz, C., L. Florentin, D. Charpentier, S. Muzika, et J.L. Morel. 2001. « Le pédologue en milieux industriels et urbains. I. Sols d'une friche industrielle. » *Etude et Gestion des Sols* 8 (2): 135‑148.

Schwertmann, U., et R.M. Taylor. 1989. « Iron Oxides ». In *Minerals in soil environments*, édité par Dixon J.B. and Weed S.B., Soil Science Society of America Book Series 1. Madison, Wisconsin, USA, p. 379‑427

Séré, G., S. Ouvrard, V. Magnenet, B. Pey, J. L. Morel, et C. Schwartz. 2012. « Predictability of the Evolution of the Soil Structure using Water Flow Modeling for a Constructed Technosol ». *Vadose Zone Journal* 11 (1).

Séré, G., C. Schwartz, S. Ouvrard, J.C. Renat, F. Watteau, G.Villemin, et J.L. Morel. 2010. « Early pedogenic evolution of constructed Technosols ». *Journal of Soils and Sediments* 10 (7): 1246‑1254.

Shoji, S., et Y. Fujiwara. 1984. « Active aluminum and iron in the humus horizons of andosols from northeastern Japan: their forms, properties, and significance in clay weathering ». *Soil science* 137 (4).

Simoneit, B.RT. 1986. « Cyclic terpenoids of the geosphere ». *Methods in geochemistry and geophysics* 24: 43–99.

Simonson, R. W. 1959. « Outline of a generalized theory of soil genesis ». In Vol. 152.

Sourkova, M., J. Frouz, et H. Santruckova. 2005. « Accumulation of carbon, nitrogen and phosphorus during soil formation on alder spoil heaps after brown-coal mining, near Sokolov (Czech Republic) ». *Geoderma* 124 (1-2): 203‑214.

Sposito, G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, Oxford, 277 p.

Stout, Scott A., A. D. Uhler, et S. D. Emsbo-Mattingly. 2004. « Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways ». *Environmental science & technology* 38 (11): 2987–2994.

Tamm, O. 1922. « Eine methode zur bestimmung der anorganischen komponente des gelkomplexes im boden ». *Meddelanden fran Statens Skogsförsöksanstalt* 19: 385–404.

Tanneberg, H., et R. Jahn. 2007. « Heavy metal sorption by andic and non-andic horizons from volcanic parent materials ». In *Soils of volcanic regions in Europe* édité par Arnalds O., Bartoli F., Buurman P., Oskarsson H., Stoops G., Garcia-Rodeja E., Springer, Berlin, p.423‑435

Tardieu, F., et H. Manichon. 1986. « Caractérisation en tant que capteur d'eau de l'enracinement du maïs en parcelle cultivée ». *Agronomie* 6: 345‑54.

Taylor, S. R., et S.M McLennan.. 1985. « The continental crust: its composition and evolution ». , Scientific Pub.,Palo Alto, CA, 328 p.

Taylor, S. R., et S.M McLennan. 1995. « The geochemical evolution of the continental crust ». *Reviews of Geophysics* 33 (2): 241–265.

Truffaut, E. 1989. « Ferromanganèse élaboré au haut fourneau ». *Techniques de l'ingénieur Elaboration et recyclage métaux* (ref. article : M2445).

Truffaut, E. 2004. « La fabrication du ferro-manganèse au haut-fourneau en France, 1875-2003. Naissance, vie et mort d'un procédé industriel. » http://soleildacier.ouvaton.org/savoir/fr/DNA02-S2-W.pdf.

USDA. 1975. « Soil Taxonomy ». Agriculture Handbook Nr 436, Soil Survey Staff, U.S. Department of Agriculture, Washington.

Uzarowicz, L, et S. Skiba. 2011. « Technogenic soils developed on mine spoils containing iron sulphides: Mineral transformations as an indicator of pedogenesis ». *Geoderma* 163 (1): 95–108.

Van Breemen, N., et P. Buurman. 2002. *Soil formation*. 1 vol. Dordrecht, Pays-Bas.

Van Genuchten, M. Th. 1980. « A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils ». *Soil Science Society of America Journal* 44 (5): 892–898.

Van Herck, P. 2000. « Zinc and lead removal from blast furnace sludge with a hydrometallurgical process ». *Environmental Science and Technology* 34 (17): 3802‑3808.

Vassilev, S.V., et C.G. Vassileva. 1996. « Mineralogy of combustion wastes from coal-fired power stations ». *Fuel Processing Technology* 47 (3): 261‑280. doi:10.1016/0378-3820(96)01016-8.

Villermaux, J. 1993. *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*. 1 vol. Génie des procédés de l'École de Nancy. Paris, France.

Wada, K 1987. « Minerals formed and mineral formation from volcanic ash by weathering ». *Chemical Geology* 60 (1-4) (mars 10): 17‑28. doi:10.1016/0009-2541(87)90106-9.

Wada, K. 1989. « Allophane and imogolite". In *Minerals in Soil Environments*, édité par J.B. Dixon and S.B. Weed, eds. *Soil Sci. Soc. Am., Madison, Wisconsin*, p. 1051‑1087.

Walker, A.L. 1983. « The Effects of Magnetite on Oxalate-and Dithionite-Extractable Iron1 ». *Soil Science Society of America Journal* 47 (5): 1022‑1026.

Wasson, J. T. 1985. « Meteorites: Their record of early solar-system history ». WH Freeman and Co, New York, 274 p.

Woignier, T., F. Clostre, H. Macarie, et M. Jannoyer. 2012. « Chlordecone retention in the fractal structure of volcanic clay ». *Journal of hazardous material*s 241-242: 224-230.

Wooding, R. A. 1968. « Steady infiltration from a shallow circular pond ». *Water Resources Research* 4 (6): 1259‑1273.

Yang, H. H., S. O. Lai, L. T. Hsieh, H. J. Hsueh, et T. W. Chi. 2002. « Profiles of PAH emission from steel and iron industries ». *Chemosphere* 48 (10): 1061–1074.

Yang, H. H., W. J. Lee, S. J. Chen, et S. O. Lai. 1998. « PAH emission from various industrial stacks ». *Journal of Hazardous Materials* 60 (2): 159–174.

Yunker, M. B., S. M. Backus, E. Graf Pannatier, D. S. Jeffries, et R. W. Macdonald. 2002. « Sources and significance of alkane and PAH hydrocarbons in Canadian arctic rivers ». *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 55 (1): 1–31.

Yvon, J., D. Antenucci, E.-A. Jdid, G. Lorenzi, V. Dutre, D. Leclerq, P. Nielsen, et M. Veschkens. 2006. « Long-term stability in landfills of Municipal Solid Waste Incineration fly ashes solidified/stabilized by hydraulic binders ». *Journal of Geochemical Exploration* 90 (1-2): 143‑155.

Zevenbergen, C., J.P. Bradley, L.P. Van Reeuwijk, A.K. Shyam, O. Hjelmar, et R.N.J. Comans. 1999. « Clay formation and metal fixation during weathering of coal fly ash ». *Environmental Science and Technology* 33 (19): 3405‑3409.

Zikeli, S., M. Kastler, et R. Jahn. 2005. « Classification of anthrosols with vitric/andic properties derived from lignite ash ». *Geoderma* 124 (3-4): 253‑265.

Zikeli, S., R. Jahn, et M. Kastler. 2002. « Initial soil development in lignite ash landfills and settling ponds in Saxony-Anhalt, Germany ». *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 165 (4): 530‑536.

Sites Internet

L'ensemble de ces sites ont été consultés entre 2009 et 2013.

- Atelier Mémoire Ouvrière : site du groupe de passionnés qui font revivre l'histoire du Carreau minier du Val de Fer à Neuves-Maisons, http://amo.fjep.pagesperso-orange.fr/
- BASOL : base de données sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appellant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curative, http://basol.developpement-durable.gouv.fr/
- Chemicalland21: site proposant des fiches de synthèse sur des composes organiques, http://www.chemicalland21.com
- Communauté de communes du bassin de Pompey : http://www.bassinpompey.fr/
- Géoportail : le portail des territoires et des citoyens, site de l'Institut National de l'Information Géographique et Forestière (IGN), http://www.geoportail.gouv.fr
- WebBook de chimie NIST : site permettant d'accéder aux données collectées et distribuées par NIST dans le cadre du Programme de données de référence standard et notamment aux spectres infrarouge, http://webbook.nist.gov/

Annexes

Liste des annexes

Annexes Matériels et méthodes

Annexe M-1 : Description du profil……A-2

Annexes de la partie 1

Annexe 1-1 : Analyses élémentaires……....A-5
Annexe 1-2 : Analyses multivariées sur la composition élémentaire……..A-7
Annexe 1-3 : Composition élémentaire du minerai de fer lorrain…….A-16
Annexe 1-4 : Analyses en diffraction des rayons X (DRX)……..A-17
Annexe 1-5 : Spectroscopie infrarouge……..A-23
Annexe 1-6 : Analyses par spectroscopie Mössbauer……A-29
Annexe 1-7 : Extractions de Tamm et de Mehra-Jackson…….A-34
Annexe 1-8 : Détermination des teneurs en cyanures dans le bassin de décantation……A-38
Annexe 1-9 : Quantification des n-alcanes et des hydrocarbures et des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP) par CPG-SM……A-40
Annexe 1-10 : Corrélations entre les teneurs en matière organique et en métaux…….A-42

Annexes de la partie 2

Annexe 2-1 : Analyses multivariées sur les paramètres agronomiques, physiques et les constituants…….…A-43
Annexe 2-2 : Extractions chimiques des métaux……..……....A-46
Annexe 2-3 : Analyses multivariées sur l'extractibilité des métaux, les paramètres agronomiques, les propriétés physiques et les constituants……..A-51
Annexe 2-4 : Triangle de texture……..…A-55
Annexe 2-5 : Courbes de rétention en eau obtenues avec presses à membrane et séchage……..….A-56
Annexe 2-6 : Courbes de rétention en eau et de conductivité hydraulique par la méthode par évaporation (ku-pF)…….....A-57
Annexe 2-7 : Tests d'infiltrométrie *in situ*…….A-62
Annexe 2-8 : Analyses multivariées sur les propriétés physiques et les constituants……...A-65

Annexes de la partie 3

Annexe 3-1 : Composition de la solution du sol et des percolats……..……A-69
Annexe 3-2 : Suivi de la composition des eaux souterraines de la nappe alluviale – comparaison avec la composition des percolats des lysimètres…….……..A-74
Annexe 3-3 : Profils racinaires…….…….A-76
Annexe 3-4 : Comparaison de la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface……..…….....A-88
Annexe 3-5 : Comparaison des teneurs en C, N, S et C_{org} des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface…….…….A-95
Annexe 3-6 : Comparaison des teneurs extraites à l'oxalate (méthode de Tamm) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface…….....A-97
Annexe 3-7 : Comparaison des teneurs extraites au CBD (méthode de Mehra-Jackson) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de la couche 1…….…..A-101
Annexe 3-8 : Comparaison des teneurs en métaux extraits au $CaCl_2$ (0,01 M) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface……...……A-105
Annexe 3-9 : Comparaison des diffractogrammes obtenus en DRX sur les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique dans les couches 1, 12 et 16…….…A-109
Annexe 3-10 : Comparaison des spectres IR entre les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique dans les couches 1, 12 et 16…….A-122
Annexe 3-11 : Caractérisation de l'échantillon de sol utilisé pour les expériences en batch et en colonne (Hz16 P4)……..…..A-128
Annexe 3-12 : Expériences en batch……...…….A-130
Annexe 3-13 : Constantes de complexation des métaux avec le citrate, l'EDTA et le DTPA….....A-131

Annexe M-1 : Description du profil

Le profil B est composé d'une superposition de couches de couleur, de structure et d'épaisseur variées et d'un horizon organo-minéral, qui s'est formé en surface. Le profil a été découpé en 24 couches principales, dont les délimitations et les caractéristiques en termes de structure et de couleur appréciées sur le terrain sont présentées dans le Tableau 1.

Les observations réalisées sur le profil à différentes saisons montrent que la teneur en eau a une influence importante sur la structure et la coloration des matériaux. En conditions humides, ces matériaux montrent un caractère thixotrope au toucher. Lorsque les matériaux se dessèchent à la surface du profil, ils révèlent une plus grande gamme de couleurs, de teinte plus claire, et la sensibilité de ces matériaux à la fissuration.

L'analyse de la structure et de la texture est développée dans le chapitre 1-1 et la répartition des racines dans le chapitre 3-2.

Tableau 1 : Tableau descriptif du profil B

Les couleurs ont été déterminées à l'aide du code Munsell (1975) (excepté pour les couches profonds) d'après les observations réalisées sur la fosse rafraîchie en janvier 2013.
ép. : épaisseur ; fiss. : fissures et revêt. : revêtements

couche	profondeur	ép.	limite/transition			structure			couleur
	cm	cm	limite	netteté	forme	type	fiss.	revêt.	
1	0 à 15/20 (18)	15 à 20 (18)	1/2	nette (zone de mélange sur 2 cm)	ondulée	grumeleuse			5 YR 2,5/2 (dark reddish brown)
2	15/20 (18) à 26/27	8	2/3	très nette	ondulée	laminaire			10 YR 7/1 (light gray) - 10 YR 7/2 (light gray) – 10 YR 5/1 (gray) - 10 YR 5/2 (grayish brown)
3	26/7 à 29	3	3/4	très nette	sub-horizontale	massive			5 YR 3/1 (very dark gray)
4	29 à 30	1	4/5	très nette	sub-horizontale	laminaire			10 YR 7/1 (light gray) - 10 YR 7/2 (light gray) – 10 YR 8/1 (white)
5	30 à 32	1 à 2	5/6	très nette	sub-horizontale	massive			5 YR 3/1 (very dark gray)
6	32 à 33/34	0,5 à 1	6/7	très nette	ondulée	laminaire			10 YR 7/1 (light gray) - 10 YR 6/1 (gray)
7	33/34 à 35	1 à 2	7/8	très nette	sub-horizontale	massive			5 YR 3/1 (very dark gray)
8	35-42	7	8/9	très nette	sub-horizontale	laminaire			10 YR 6/1 (gray) - 10 YR 5/1 (gray) - 10 YR 7/2 (light gray) - 10 YR 5/2 (grayish brown)
9	42 - 55	13	9/9-10	très nette	sub-horizontale	massive			5 YR 3/1 (very dark gray)
9-10	55	0,2-0,3	9/9-10	très nette	sub-horizontale	laminaire			*gris clair*
10	55 - 65	10	10/11	nette (effritement du 11 sur 2 cm)	sub-horizontale (interdigitations)	massive			5 YR 3/1 (very dark gray) avec des lamines 5 YR 3/3 ou 5 YR 3/4 (reddish brown)
11	65 - 68	3	11/12	très nette	sub-horizontale	laminaire			7,5 YR 5/0 (gray) ou 4/0 (dark gray) - 7,5 YR 8/0 (white) - 7,5 YR 8/2 (pinkish white)
12	68 - 82	14	12/13	très nette	sub-horizontale	massive	X	X	7,5 YR 3/4 (dark brown) avec lamines plus claires (10 YR 6/4) revêtements noirs (5 YR 3/1)
13	82-82,5	0,5	13/14	très nette	sub-horizontale	laminaire			7,5 YR 5/0 (gray) ou 4/0 (dark gray) - 7,5 YR 8/0 (white) - 7,5 YR 8/2 (pinkish white)

couche	prof. cm	ép. cm	limite/transition			structure			couleur
			limite	netteté	forme	type	fiss.	revêt.	
14	82-88	5	14/14-14'	très nette	sub-horizontale	massive			de 5 YR 3/1 (very dark gray) à 10 YR 5/6 (yellowish brown)
14-14'	87	0,2-0,3	14-14'/15	très nette	sub-horizontale	laminaire			2,5 YR 6/0 (gray)
14'	87-91	4	14'/15	très nette	sub-horizontale	massive	X	X	de 5 YR 3/1 (very dark gray) à 10 YR 5/6 (yellowish brown) revêtements noirs (5 YR 3/1)
15	91-93	1 à 2	15/16	très nette	sub-horizontale	laminaire			5 YR 3/3 (dark reddish brown) - 2,5 YR 6/0 (gray) - 10 YR 8/3 (very pale brown) - 5 YR 3/3 (dark reddish brown)
16	93 - 100	7	16/16'	très nette	sub-horizontale	massive	X	X	5 YR 3/1 (very dark gray) - 10 YR 6/4 (light yellowish brown) - 2,5 Y 6/6 (olive yellow) revêtements noirs (5 YR 3/1)
16'	100-112/114	12 à 14	16'/17	très nette	ondulée	massive	x	x	alternance de couches noires 5 YR 3/1 (very dark gray) et claires 10 YR 6/4 (light yellowish brown) à 2,5 Y 6/6 (olive yellow)
17	112/114 à 113/114	0,5	17/18	très nette	ondulée	laminaire			5 YR 3/3 (dark reddish brown)
18	113/114-125	11 à 12	18/18'	très nette	sub-horizontale (fine dalle)	massive	X	X	10 YR 5/3 (brown) - 10 YR 7/2 (light gray) revêtements noirs (10 YR 2/1) et précipités
18'	125-132/135	7 à 10	18'/18''	très nette	sub-horizontale	massive	X	X	blanchâtres (10 YR 6/3 (pale brown) à 6/4 (light yellowish brown))
18'' discontinu	132/135 à 135	0 à 3	18''/19	très nette	sub-horizontale	massive			10 YR 3/1 (very dark gray) – limite 18”-19 5 YR 3/3 (dark reddish brown)
19	135 - 142	7	19/20	très nette	sub-horizontale – (interdigitations)	laminaire	X	X	toute la gamme du 10 YR
20	142-145	3	20/21	très nette	sub-horizontale	laminaire			du 10 YR 5/6 (yellowish brown) à 10 YR 8/3 (very pale brown) et à 10 YR 5/1 (gray)
21	145-150	5	21/22	très nette	sub-horizontale	laminaire			
22	150-165	15	22/23	très nette	sub-horizontale	massive	X		noir avec fines lamines ocre-beige
23	165 - 180	15	23/24	très nette	sub-horizontale	laminaire			gris – brun – gris avec des lamines blanches
24	> 180					laminaire			rouille
fin profil	185								

Annexe 1-1 : Analyses élémentaires

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des analyses élémentaires pour les 12 couches du Technosol

couche	profondeur cm	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	C_{total}	N_{total}	S_{total}
		%										g.kg^{-1}		
1	0-18	6,2	3,6	21,5	1,8	0,9	8,4	0,0	0,4	0,11	0,5	131,8	6,5	1,5
2	18 - 26	10,1	5,8	13,1	1,1	1,5	12,2	0,1	0,9	0,11	0,3	63,7	1,3	1,5
9	42 - 55	5,7	5,6	2,2	26,7	1,1	8,1	< L.D.	0,4	0,03	0,2	34,6	0,2	1,2
11	65 - 68	12,3	5,4	1,6	2,1	1,3	18,9	0,1	1,3	0,08	0,1	95,0	1,8	4,0
12	68 - 82	6,2	4,1	1,3	34,1	1,3	7,0	< L.D.	0,7	0,01	0,2	18,9	0,5	0,6
14	82 - 91	8,2	4,1	0,7	25,8	1,6	8,8	< L.D.	0,8	0,02	0,2	27,7	0,5	2,7
16	93 - 112	8,8	4,9	6,2	18,6	1,0	5,5	< L.D.	0,7	0,08	0,2	12,2	0,4	2,1
18	112 - 134	5,4	3,4	0,6	20,9	1,1	14,8	0,0	0,9	0,02	0,1	40,4	0,3	3,3
19	135 - 150	10,9	5,6	5,6	7,0	1,4	11,7	< L.D.	0,7	0,06	0,2	40,5	3,1	6,9
22	150 - 165	8,2	4,9	5,5	17,9	0,8	11,3	< L.D.	0,6	0,08	0,3	41,2	0,4	6,0
23	165 - 180	9,3	3,8	12,3	1,2	1,5	16,2	0,0	0,4	0,20	0,3	92,4	1,4	8,9
24	> 180	7,9	3,8	6,0	5,6	1,1	12,9	< L.D.	0,2	0,08	0,2	59,2	1,6	21,3

couche	profondeur cm	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf
		mg.kg^{-1}																
1	0-18	135,0	1209,9	5,4	15,4	26,9	58,2	33,6	193,0	10,2	135,6	6,3	3,3	2,1	11,2	6,3	3,3	1,5
2	18 - 26	98,4	1437,2	1,3	24,8	45,4	56,8	18,9	90,4	17,0	208,6	4,9	2,4	2,3	15,8	4,7	3,2	0,9
9	42 - 55	736,0	3754,8	1,1	7,0	89,6	69,5	12,4	24,0	15,4	165,2	2,5	1,0	3,0	29,6	2,3	2,4	0,1
11	65 - 68	81,5	3995,7	2,6	16,3	352,5	117,7	10,4	77,6	24,4	246,2	15,1	9,3	2,6	9,0	15,5	2,2	2,9
12	68 - 82	1131,5	2550,2	4,6	3,0	133,8	29,6	12,3	< L.D.	13,7	147,0	0,8	0,3	2,2	27,9	0,6	2,1	0,1
14	82 - 91	123,1	15205,6	1,3	3,7	10,1	42,2	3,4	< L.D.	9,4	127,9	2,3	0,8	3,0	15,2	1,7	2,0	0,1
16	93 - 112	157,3	5829,5	4,2	87,0	28,9	85,2	11,5	42,4	2,3	656,6	9,6	6,1	2,7	31,0	9,3	3,7	0,8
18	112 - 134	52,8	13252,0	3,2	14,1	12,4	31,3	2,4	< L.D.	8,2	85,6	1,5	0,6	1,9	18,3	1,1	2,4	0,7
19	135 - 150	78,0	7655,8	2,6	79,5	313,2	53,9	6,6	41,0	26,8	212,4	4,1	1,7	2,3	10,7	2,6	3,4	0,3
22	150 - 165	130,5	10688,6	< L.D.	26,5	17,2	98,6	10,5	32,1	16,0	78,5	8,7	4,6	2,7	14,5	8,6	3,4	0,7
23	165 - 180	78,4	3990,4	< L.D.	46,7	133,1	117,0	25,1	94,5	29,0	215,5	17,2	8,2	2,5	11,4	12,5	3,4	1,5
24	> 180	59,8	3472,6	2,8	87,7	109,5	76,2	12,4	39,8	21,8	183,9	9,0	6,3	2,0	13,9	10,6	2,6	0,9

couche	profondeur	Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb
	cm	mg.kg^{-1}																
1	0-18	1,2	1,5	21,9	0,5	24,6	5,2	27,2	90,2	12091,5	6,7	44,7	64,8	7,5	806,7	287,6	0,5	1,0
2	18 - 26	0,9	2,1	23,7	0,4	44,4	3,9	24,7	41,7	33977,0	6,4	89,5	164,9	8,6	1413,9	418,3	0,5	0,7
9	42 - 55	0,4	0,5	20,5	0,1	34,2	1,1	20,5	23,3	7003,5	5,8	53,9	187,7	8,1	1142,5	728,8	0,8	0,3
11	65 - 68	3,2	0,4	64,0	1,5	57,1	2,3	58,6	214,7	21214,5	14,6	122,0	81,7	8,2	7033,6	1115,6	4,9	2,4
12	68 - 82	0,1	0,5	6,9	0,0	55,5	0,3	7,3	21,3	3002,7	2,3	69,5	150,5	4,4	566,4	811,1	0,3	0,1
14	82 - 91	0,4	0,3	25,3	0,1	33,7	0,5	18,0	7,9	2852,8	5,4	78,4	52,4	7,8	426,5	1169,9	0,2	0,3
16	93 - 112	2,1	< L.D.	48,9	0,9	77,9	1,3	42,0	212,1	108850,4	10,9	47,7	434,0	8,4	17448,9	678,1	4,3	1,4
18	112 - 134	0,2	0,9	13,5	0,1	23,7	0,5	10,8	< L.D.	4838,0	3,3	57,1	53,9	5,2	958,0	934,2	0,2	0,2
19	135 - 150	0,7	4,5	26,2	0,2	46,2	1,5	25,2	14,1	25112,4	6,5	79,6	110,4	7,6	5377,7	889,3	0,8	0,4
22	150 - 165	1,7	1,6	43,3	0,7	37,2	2,5	40,4	93,5	7094,5	10,3	77,9	55,3	9,5	1308,8	1041,5	2,2	1,3
23	165 - 180	3,2	4,4	67,7	1,2	152,3	4,0	69,2	271,7	21187,7	15,9	53,0	36,6	8,5	4556,7	769,2	7,9	2,0
24	> 180	2,1	8,9	39,9	1,1	43,7	2,5	37,1	194,2	50470,9	9,0	39,3	66,8	6,2	5462,1	579,7	3,5	1,6

couche	profondeur	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	Ag	B	Cl	F	Hg	Li	Se
	cm	mg.kg^{-1}												%	µg.kg^{-1}	mg.kg^{-1}	mg.kg^{-1}
1	0-18	11,2	0,6	1,6	354,7	5,5	34,2	4,2	7701,3	73,3	6,4	57,4	122,2	0,1	37,8	30,2	2,9
2	18 - 26	7,5	0,5	1,5	343,2	5,3	23,0	4,6	14542,2	42,4	< L.D.	73,3	58,4	0,1	5,7	45,8	4,1
9	42 - 55	1,8	0,3	1,8	72,8	24,9	9,2	3,7	13918,5	7,1	< L.D.	29,7	30,8	0,1	3,0	379,5	1,0
11	65 - 68	4,0	0,8	4,8	957,5	18,1	89,2	3,7	28545,6	130,2	17,9	55,4	35,2	0,1	27,0	25,4	5,8
12	68 - 82	0,5	0,1	1,1	52,4	56,4	2,4	2,5	8148,8	3,4	< L.D.	36,0	42,6	0,1	2,9	130,1	2,0
14	82 - 91	1,1	0,3	1,3	34,8	13,0	6,6	4,9	3939,8	3,4	< L.D.	24,3	60,6	0,1	1,9	84,9	2,4
16	93 - 112	2,2	0,6	4,3	718,6	63,2	53,5	4,5	20004,8	40,3	< L.D.	76,4	106,3	0,1	22,3	89,0	2,1
18	112 - 134	1,0	0,2	1,3	30,2	11,3	4,7	3,1	5128,1	29,1	< L.D.	46,2	95,7	0,1	4,9	43,0	2,7
19	135 - 150	2,2	0,5	1,3	240,7	2,7	14,4	4,2	27676,7	15,2	55,0	165,4	97,0	0,1	24,8	27,8	14,8
22	150 - 165	5,0	0,7	3,4	422,6	9,0	44,3	5,1	9578,0	41,0	5,0	255,0	75,4	0,2	2,5	21,1	3,5
23	165 - 180	6,9	1,2	3,7	1191,3	10,4	71,2	3,9	31951,6	75,5	15,4	174,4	112,9	0,3	88,7	32,3	3,7
24	> 180	4,2	0,5	3,8	642,4	8,9	67,1	3,2	81483,1	67,6	38,6	257,6	44,8	0,2	18,8	35,3	14,8

Annexe 1-2 : Analyses multivariées sur la composition élémentaire

Tableau 3 : Matrice de corrélation de Spearman réalisée sur la composition élémentaire (63 éléments) et la profondeur mesurées sur 12 couches du Technosol.

	prof.	Mn	Ca	Si	Fe	C	Al	Pb	Zn	Mg	K	Ba	S	Sn	P	N	F	Sr	Ti	Na	V	As	Cu	Sb	Ni	Cd	B	Li	Cl	Cr	Ce	Rb	Mo	Zr	Y	Bi	La	Nd	Ag	W	Ga	Cs	Co	Pr	Sm	Dy	Gd	Se	Yb	Th	Er	Be	Ge	U	Eu	In	Ta	Nb	Ho	Tb	Hf	Lu	Tm	Hg
prof.	**1**
Mn	0,01	**1**
Ca	0,34	-0,58	**1**
Si	0,10	**-0,62**	0,39	**1**
Fe	-0,10	**-0,76**	-0,04	0,36	**1**
C	-0,11	**-0,85**	**0,65**	0,37	0,52	**1**
Al	-0,33	-0,05	-0,15	0,54	0,11	-0,13	**1**
Pb	0,19	**-0,62**	0,17	**0,59**	**0,68**	0,28	0,29	**1**
Zn	0,43	-0,52	0,43	**0,59**	0,44	0,35	0,25	**0,78**	**1**
Mg	0,08	-0,20	0,42	0,43	-0,12	0,06	0,20	-0,06	0,18	**1**
K	-0,29	0,02	0,24	0,36	-0,41	-0,15	0,33	-0,07	-0,21	0,38	**1**
Ba	0,47	0,39	0,15	0,07	**-0,62**	-0,41	-0,03	-0,29	-0,24	0,11	0,36	**1**
S	**0,83**	-0,42	**0,69**	0,44	0,08	0,35	-0,20	0,39	**0,60**	0,22	-0,16	0,39	**1**
Sn	0,35	-0,45	0,32	**0,64**	0,38	0,20	0,33	**0,89**	**0,86**	-0,04	0,06	-0,01	0,53	**1**
P	-0,07	-0,34	-0,32	-0,08	**0,68**	0,26	-0,17	0,08	-0,06	-0,32	-0,49	-0,52	-0,17	-0,19	**1**
N	-0,04	**-0,66**	0,35	0,51	0,48	**0,70**	-0,10	0,36	0,39	0,26	-0,17	-0,41	0,32	0,22	0,13	**1**
F	0,43	**-0,61**	0,27	0,38	**0,68**	0,47	0,18	0,53	**0,66**	0,03	-0,55	-0,27	0,55	0,43	0,49	0,29	**1**
Sr	0,27	0,41	0,26	0,14	**-0,80**	-0,24	0,03	-0,52	-0,25	0,27	0,48	**0,81**	0,25	-0,17	-0,55	-0,22	-0,39	**1**
Ti	0,00	**-0,85**	0,27	0,47	**0,85**	**0,70**	0,03	0,56	0,42	-0,15	-0,22	-0,36	0,27	0,42	**0,63**	0,39	**0,67**	-0,48	**1**
Na	-0,42	**-0,64**	**0,60**	0,24	0,21	**0,66**	-0,03	0,13	0,02	0,19	0,49	-0,27	-0,05	0,07	-0,03	0,27	-0,09	-0,15	0,43	**1**
V	0,27	**-0,64**	0,31	**0,61**	**0,60**	0,51	0,08	**0,69**	**0,78**	-0,07	-0,19	-0,24	0,48	**0,76**	0,30	0,40	**0,61**	-0,24	**0,76**	0,15	**1**
As	-0,55	0,43	**-0,84**	-0,24	0,06	-0,39	0,28	-0,27	-0,35	-0,36	-0,12	-0,32	**-0,79**	-0,32	0,42	-0,29	-0,22	-0,17	-0,09	-0,35	-0,09	**1**
Cu	0,02	-0,40	0,15	**0,66**	0,41	0,11	0,43	**0,73**	**0,77**	0,31	0,16	-0,22	0,19	**0,80**	-0,18	0,31	0,24	-0,25	0,33	0,14	**0,65**	-0,07	**1**
Sb	-0,43	0,18	-0,52	0,08	0,18	-0,36	**0,65**	0,43	0,20	-0,25	0,10	-0,39	-0,51	0,35	-0,08	-0,17	-0,09	-0,42	-0,12	-0,15	0,01	0,50	0,45	**1**
Ni	0,20	-0,57	0,25	0,49	0,56	0,47	0,05	**0,60**	**0,72**	-0,12	-0,20	-0,31	0,36	**0,68**	0,35	0,29	0,56	-0,27	**0,72**	0,15	**0,98**	0,03	**0,60**	0,03	**1**
Cd	0,06	-0,22	0,27	0,48	0,13	0,24	0,33	0,37	**0,72**	0,29	-0,03	-0,37	0,18	0,50	-0,22	0,50	0,22	-0,06	0,03	0,04	0,42	-0,07	**0,67**	0,34	0,38	**1**
B	**0,65**	-0,58	0,31	0,42	**0,59**	0,38	-0,08	**0,70**	**0,68**	-0,18	-0,40	-0,10	**0,72**	**0,64**	0,38	0,36	**0,79**	-0,30	**0,62**	-0,08	**0,67**	-0,41	0,27	-0,10	0,58	0,21	**1**
Li	-0,31	0,58	**-0,59**	-0,52	-0,21	**-0,70**	0,13	-0,24	-0,29	0,10	0,04	-0,17	**-0,65**	-0,31	-0,08	**-0,59**	-0,37	-0,24	-0,50	-0,27	-0,46	0,49	0,02	0,46	-0,34	-0,16	-0,58	**1**
Cl	0,22	-0,38	-0,03	0,12	0,50	0,19	-0,42	0,20	-0,08	-0,12	-0,20	0,11	0,24	0,04	0,43	0,27	0,17	-0,23	0,53	0,09	0,22	-0,19	0,03	-0,38	0,12	-0,31	0,38	-0,33	**1**
Cr	-0,19	**-0,89**	0,26	0,58	**0,87**	**0,74**	0,12	**0,65**	0,51	0,01	-0,14	-0,51	0,18	0,49	0,44	**0,63**	0,53	-0,55	**0,90**	0,50	**0,74**	-0,09	0,56	0,05	**0,68**	0,30	0,48	-0,44	0,46	**1**
Ce	0,23	-0,50	0,34	0,51	0,40	0,48	0,17	0,51	**0,66**	-0,18	-0,16	-0,03	0,46	**0,69**	0,17	0,16	0,57	-0,03	**0,67**	0,12	**0,91**	-0,06	0,48	-0,04	**0,91**	0,27	0,53	-0,48	0,05	0,58	**1**
Rb	-0,25	-0,04	0,29	0,54	-0,36	0,04	**0,60**	-0,16	-0,10	0,47	**0,76**	0,30	-0,03	-0,03	-0,41	0,07	-0,22	**0,59**	-0,20	0,30	-0,20	-0,09	0,04	0,06	-0,26	0,21	-0,28	-0,23	-0,36	-0,12	-0,11	**1**
Mo	0,24	-0,27	0,10	**0,66**	0,29	0,00	0,34	0,52	**0,71**	0,31	0,15	-0,15	0,23	**0,65**	0,06	0,22	0,30	-0,03	0,29	-0,04	**0,68**	0,08	**0,83**	0,29	**0,66**	**0,70**	0,37	-0,05	0,01	0,39	0,48	0,12	**1**
Zr	0,07	**-0,86**	**0,63**	0,48	0,57	**0,86**	-0,14	0,55	0,57	-0,05	-0,08	-0,31	0,47	0,55	0,23	0,54	0,49	-0,27	**0,81**	**0,60**	**0,81**	-0,38	0,39	-0,24	**0,78**	0,24	0,55	**-0,64**	0,26	**0,81**	**0,76**	-0,13	0,28	**1**
Y	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1**
Bi	**0,59**	-0,55	0,27	0,52	0,58	0,24	0,08	**0,88**	**0,77**	-0,10	-0,27	0,00	**0,71**	**0,84**	0,13	0,31	**0,69**	-0,32	0,55	-0,09	**0,69**	-0,44	0,53	0,09	0,58	0,24	**0,90**	-0,43	0,37	0,51	0,56	-0,27	0,45	0,52	**0,71**	**1**
La	0,48	-0,52	0,41	**0,74**	0,34	0,34	0,15	0,57	**0,69**	0,15	0,01	0,23	**0,69**	**0,73**	0,04	0,28	0,54	0,15	0,58	0,02	**0,87**	-0,28	0,58	-0,20	**0,80**	0,27	**0,62**	-0,53	0,25	0,52	**0,85**	0,03	**0,63**	**0,64**	**0,89**	**0,70**	**1**
Nd	0,33	**-0,63**	0,36	**0,64**	0,54	0,51	0,07	**0,64**	**0,71**	-0,09	-0,16	-0,03	0,57	**0,75**	0,22	0,36	**0,59**	-0,10	**0,76**	0,13	**0,97**	-0,18	0,58	-0,11	**0,92**	0,30	**0,67**	-0,57	0,32	**0,71**	**0,94**	-0,15	0,58	**0,80**	**0,97**	**0,71**	**0,93**	**1**
Ag	0,44	-0,53	0,53	0,50	0,31	**0,61**	-0,09	0,45	**0,66**	0,09	-0,37	-0,07	**0,74**	0,50	-0,07	**0,78**	0,53	0,00	0,34	0,00	0,54	-0,53	0,32	-0,25	0,42	0,56	**0,64**	**-0,76**	0,18	0,46	0,45	-0,03	0,27	0,56	**0,61**	**0,60**	0,54	0,58	**1**
W	-0,13	**0,66**	-0,41	-0,30	-0,49	**-0,62**	0,01	-0,29	-0,17	-0,15	0,23	0,18	-0,43	-0,04	-0,24	**-0,60**	-0,55	0,27	-0,43	-0,27	-0,04	0,54	0,13	0,27	0,09	-0,01	-0,51	0,58	-0,35	-0,42	0,06	-0,11	0,24	-0,34	-0,13	-0,38	-0,05	-0,09	-0,54	**1**
Ga	-0,15	**0,62**	**-0,63**	-0,55	-0,23	**-0,78**	0,10	-0,20	-0,37	-0,25	0,10	0,03	-0,58	-0,23	0,06	**-0,85**	-0,33	-0,17	-0,38	-0,30	-0,41	0,50	-0,15	0,45	-0,29	-0,40	-0,37	**0,85**	-0,21	-0,51	-0,36	-0,24	-0,10	**-0,62**	-0,51	-0,29	-0,45	-0,48	**-0,87**	**0,60**	**1**
Cs	0,32	-0,57	**0,62**	**0,61**	0,29	**0,59**	0,28	0,34	**0,74**	0,43	-0,17	-0,20	**0,59**	0,43	0,00	0,57	**0,69**	0,02	0,36	0,15	0,50	-0,41	0,41	-0,14	0,43	**0,72**	0,51	-0,52	-0,13	0,43	0,45	0,27	0,48	0,48	0,51	0,41	0,49	0,48	**0,75**	-0,49	**-0,68**	**1**
Co	-0,22	-0,53	-0,10	-0,01	**0,81**	0,48	-0,05	0,34	0,34	-0,11	-0,56	**-0,87**	-0,16	0,07	**0,75**	0,34	0,58	**-0,83**	**0,65**	0,18	0,47	0,27	0,23	0,14	0,53	0,20	0,32	0,07	0,16	**0,66**	0,30	-0,50	0,21	0,46	0,36	0,20	0,07	0,31	0,13	-0,23	-0,06	0,27	**1**
Pr	0,33	**-0,63**	0,36	**0,64**	0,54	0,51	0,07	**0,64**	**0,71**	-0,09	-0,16	-0,03	0,57	**0,75**	0,22	0,36	**0,59**	-0,10	**0,76**	0,13	**0,97**	-0,18	0,58	-0,11	**0,92**	0,30	**0,67**	-0,57	0,32	**0,71**	**0,94**	-0,15	0,58	**0,80**	**0,97**	**0,71**	**0,93**	**1,00**	0,58	-0,09	-0,48	0,48	0,31	**1**
Sm	0,02	-0,45	0,13	**0,60**	0,41	0,23	0,56	0,34	0,29	0,03	0,17	0,11	0,19	0,39	0,33	-0,13	0,54	0,03	**0,65**	0,16	0,55	0,10	0,28	0,05	0,53	-0,07	0,35	-0,27	0,10	0,45	**0,66**	0,29	0,36	0,39	0,53	0,36	**0,64**	**0,61**	-0,01	-0,09	-0,05	0,29	0,18	**0,61**	**1**
Dy	0,29	**-0,68**	0,39	**0,62**	0,58	0,54	0,06	**0,69**	**0,74**	-0,05	-0,15	-0,12	0,55	**0,76**	0,23	0,36	**0,61**	-0,19	**0,78**	0,19	**0,98**	-0,20	**0,62**	-0,08	**0,94**	0,30	**0,66**	-0,50	0,27	**0,74**	**0,93**	-0,20	0,58	**0,85**	**0,99**	**0,72**	**0,91**	**0,99**	0,54	-0,09	-0,44	0,47	0,39	**0,99**	**0,59**	**1**
Gd	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1,00**	**0,71**	**0,89**	**0,97**	**0,61**	-0,13	-0,51	0,51	0,36	**0,97**	0,53	**0,99**	**1**
Se	0,39	**-0,73**	**0,73**	**0,63**	0,35	**0,66**	0,03	**0,59**	**0,64**	0,29	-0,03	-0,07	**0,77**	0,55	-0,10	**0,71**	0,55	-0,05	0,41	0,30	0,47	**-0,74**	0,30	-0,23	0,34	0,40	**0,69**	**-0,73**	0,10	0,47	0,35	0,20	0,22	**0,63**	0,58	**0,66**	0,51	0,48	**0,82**	**-0,73**	**-0,78**	**0,73**	0,08	0,48	0,15	0,50	0,58	**1**
Yb	-0,09	-0,26	-0,22	0,39	0,37	0,05	0,36	0,13	-0,19	-0,03	0,06	0,24	0,03	-0,01	0,41	-0,03	0,31	0,03	0,44	-0,09	0,14	0,20	-0,10	-0,08	0,08	-0,50	0,18	-0,22	0,36	0,27	0,22	0,21	-0,08	0,06	0,16	0,20	0,34	0,26	-0,11	-0,29	-0,04	-0,10	0,03	0,26	**0,71**	0,22	0,16	0,03	**1**
Th	-0,06	**-0,90**	0,31	0,45	**0,85**	**0,83**	0,06	0,52	0,39	-0,08	-0,30	-0,47	0,29	0,31	**0,61**	0,57	**0,73**	-0,51	**0,92**	0,42	**0,64**	-0,16	0,19	-0,15	**0,59**	0,06	**0,62**	-0,57	0,39	**0,87**	0,55	-0,12	0,11	**0,79**	**0,66**	0,50	0,45	**0,63**	0,47	**-0,66**	-0,54	0,47	**0,68**	**0,63**	0,53	**0,66**	**0,66**	0,57	0,45	**1**
Er	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1,00**	**0,71**	**0,89**	**0,97**	**0,61**	-0,13	-0,51	0,51	0,36	**0,97**	0,53	**0,99**	**1,00**	0,58	0,16	**0,66**	**1**
Be	-0,28	0,14	-0,35	-0,31	0,06	-0,14	-0,40	0,12	-0,20	-0,31	0,00	-0,34	-0,37	-0,06	-0,03	0,25	-0,53	-0,38	-0,21	0,05	-0,20	0,13	0,04	0,30	-0,20	0,04	-0,14	0,19	0,20	0,01	-0,44	-0,34	-0,12	-0,11	-0,24	-0,07	-0,43	-0,29	-0,06	0,10	0,11	-0,48	0,04	-0,29	**-0,70**	-0,26	-0,24	-0,13	-0,41	-0,20	-0,24	**1**
Ge	0,37	-0,48	-0,01	0,35	**0,70**	0,19	0,02	**0,62**	0,41	-0,32	-0,30	-0,03	0,37	0,54	0,50	0,11	**0,60**	-0,40	**0,74**	-0,03	**0,59**	-0,10	0,34	0,04	0,50	-0,01	**0,76**	-0,36	**0,71**	**0,59**	0,48	-0,34	0,36	0,41	0,50	**0,76**	0,53	**0,64**	0,29	-0,31	-0,08	0,17	0,34	**0,64**	0,51	**0,60**	0,50	0,25	0,40	0,56	0,50	-0,09	**1**
U	0,18	-0,41	0,23	0,43	0,38	0,34	0,15	**0,61**	**0,66**	-0,20	-0,14	-0,07	0,39	**0,74**	0,06	0,12	0,45	-0,13	0,55	0,05	**0,87**	-0,03	0,55	0,10	**0,89**	0,22	0,46	-0,29	-0,03	0,51	**0,94**	-0,23	0,45	**0,70**	**0,92**	0,59	**0,80**	**0,87**	0,37	0,17	-0,22	0,27	0,28	**0,87**	0,53	**0,90**	**0,92**	0,30	0,16	0,45	**0,92**	-0,25	0,38	**1**
Eu	-0,13	0,24	-0,29	0,27	-0,13	-0,29	0,58	-0,17	-0,08	0,10	0,15	0,37	-0,13	0,00	-0,01	-0,39	0,07	0,39	0,00	-0,33	0,11	0,47	0,08	0,10	0,15	-0,16	-0,25	0,15	-0,22	-0,11	0,35	0,31	0,16	-0,20	0,10	-0,15	0,34	0,20	-0,28	0,39	0,20	-0,05	-0,17	0,20	**0,64**	0,15	0,10	-0,36	**0,60**	-0,08	0,10	**-0,65**	-0,04	0,31	**1**
In	0,45	-0,55	0,46	0,15	0,45	0,52	-0,10	0,35	0,48	0,10	-0,50	-0,27	0,58	0,20	0,27	0,45	**0,76**	-0,35	0,38	0,07	0,20	-0,57	-0,02	-0,24	0,10	0,25	**0,70**	-0,45	0,20	0,32	0,08	-0,15	-0,01	0,34	0,22	0,52	0,12	0,18	**0,62**	**-0,83**	-0,46	**0,68**	0,38	0,18	0,02	0,20	0,22	**0,71**	-0,06	0,55	0,22	-0,20	0,38	-0,05	-0,48	**1**
Ta	0,41	-0,47	0,32	0,56	0,44	0,37	0,14	**0,66**	**0,85**	-0,10	-0,24	-0,09	0,55	**0,83**	0,10	0,28	**0,59**	-0,12	**0,59**	-0,01	**0,94**	-0,15	**0,69**	0,07	**0,90**	0,54	**0,66**	-0,43	0,13	**0,58**	**0,90**	-0,20	**0,71**	**0,68**	**0,90**	**0,72**	**0,85**	**0,93**	**0,60**	0,03	-0,37	0,57	0,31	**0,93**	0,48	**0,92**	**0,90**	0,43	-0,01	0,45	**0,90**	-0,26	**0,59**	**0,85**	0,13	0,22	**1**
Nb	0,03	**-0,92**	0,39	0,40	**0,85**	**0,85**	-0,06	0,56	0,48	-0,09	-0,37	-0,49	0,37	0,36	0,57	**0,59**	**0,74**	-0,55	**0,92**	0,44	**0,68**	-0,26	0,24	-0,19	**0,63**	0,12	**0,66**	-0,57	0,43	**0,88**	0,57	-0,24	0,14	**0,85**	**0,70**	0,56	0,47	**0,66**	0,54	**-0,64**	-0,56	0,50	**0,71**	**0,66**	0,43	**0,70**	**0,70**	**0,61**	0,29	**0,98**	**0,70**	-0,14	**0,59**	0,48	-0,21	**0,61**	0,52	**1**
Ho	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1,00**	**0,71**	**0,89**	**0,97**	**0,61**	-0,13	-0,51	0,51	0,36	**0,97**	0,53	**0,99**	**1,00**	0,58	0,16	**0,66**	**1,00**	-0,24	0,50	**0,92**	0,10	0,22	**0,90**	**0,70**	**1**
Tb	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1,00**	**0,71**	**0,89**	**0,97**	**0,61**	-0,13	-0,51	0,51	0,36	**0,97**	0,53	**0,99**	**1,00**	0,58	0,16	**0,66**	**1,00**	-0,24	0,50	**0,92**	0,10	0,22	**0,90**	**0,70**	**1,00**	**1**
Hf	-0,01	**-0,83**	0,52	0,43	**0,60**	**0,81**	-0,20	**0,59**	0,54	-0,11	-0,06	-0,43	0,34	0,54	0,27	**0,60**	0,37	-0,37	**0,77**	**0,61**	**0,79**	-0,29	0,43	-0,13	**0,77**	0,30	0,52	-0,57	0,28	**0,82**	**0,66**	-0,17	0,33	**0,97**	**0,82**	0,49	0,55	**0,74**	0,53	-0,28	-0,57	0,38	0,50	**0,74**	0,25	**0,79**	**0,82**	0,58	-0,05	**0,74**	**0,82**	0,13	0,40	**0,64**	-0,34	0,27	**0,64**	**0,80**	**0,82**	**0,82**	**1**
Lu	0,28	**-0,69**	0,45	**0,62**	0,53	**0,59**	0,06	**0,69**	**0,76**	-0,05	-0,15	-0,14	0,58	**0,77**	0,16	0,42	**0,59**	-0,16	**0,73**	0,22	**0,97**	-0,25	**0,59**	-0,08	**0,93**	0,34	**0,66**	-0,55	0,17	**0,71**	**0,93**	-0,15	0,53	**0,87**	**1,00**	**0,71**	**0,89**	**0,97**	**0,61**	-0,13	-0,51	0,51	0,36	**0,97**	0,53	**0,99**	**1,00**	0,58	0,16	**0,66**	**1,00**	-0,24	0,50	**0,92**	0,10	0,22	**0,90**	**0,70**	**1,00**	**1,00**	**0,82**	**1**
Tm	0,17	**-0,72**	0,38	**0,68**	0,57	**0,60**	0,10	0,53	0,54	-0,04	-0,03	-0,05	0,47	**0,59**	0,35	0,37	0,56	-0,07	**0,85**	0,30	**0,91**	-0,13	0,46	-0,20	**0,87**	0,17	**0,59**	**-0,62**	0,37	**0,77**	**0,89**	-0,01	0,50	**0,83**	**0,91**	0,58	**0,88**	**0,95**	0,46	-0,17	-0,50	0,43	0,34	**0,95**	**0,73**	**0,94**	**0,91**	0,45	0,43	**0,73**	**0,91**	-0,35	**0,62**	**0,78**	0,25	0,14	**0,80**	**0,73**	**0,91**	**0,91**	**0,76**	**0,91**	**1**
Hg	0,01	**-0,71**	0,39	0,45	**0,63**	**0,64**	-0,11	**0,59**	**0,60**	0,07	-0,17	-0,37	0,32	0,56	0,10	**0,66**	0,34	-0,41	**0,65**	0,44	**0,67**	-0,31	**0,66**	-0,03	**0,59**	0,50	0,42	-0,41	0,48	**0,85**	0,48	-0,24	0,45	**0,74**	**0,65**	0,51	0,48	**0,66**	**0,62**	-0,29	-0,57	0,45	0,45	**0,66**	0,08	**0,67**	**0,65**	0,48	-0,16	0,57	**0,65**	0,20	0,50	0,44	-0,35	0,31	**0,64**	**0,67**	**0,65**	**0,65**	**0,78**	**0,65**	**0,59**	**1**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05.

.

Tableau 4 : Matrice des p-values associée à la matrice de corrélation de Spearman réalisée sur la composition élémentaire (63 éléments) et la profondeur mesurées sur 12 couches du Technosol

	prof.	Mn	Ca	Si	Fe	C	Al	Pb	Zn	Mg	K	Ba	S	Sn	P	N	F	Sr	Ti	Na	V	As	Cu	Sb	Ni	Cd	B	Li	Cl	Cr	Ce	Rb	Mo	Zr	Y	Bi	La	Nd	Ag	W	Ga	Cs	Co	Pr	Sm	Dy	Gd	Se	Yb	Th	Er	Be	Ge	U	Eu	In	Ta	Nb	Ho	Tb	Hf	Lu	Tm	Hg
prof.	0
Mn	0,98	0
Ca	0,27	0,05	0
Si	0,76	0,04	0,21	0
Fe	0,75	0,01	0,90	0,24	0
C	0,73	0,00	0,02	0,23	0,09	0
Al	0,30	0,89	0,65	0,07	0,72	0,70	0
Pb	0,55	0,04	0,58	0,05	0,02	0,37	0,35	0
Zn	0,16	0,09	0,16	0,05	0,15	0,26	0,42	0,004	0
Mg	0,81	0,53	0,17	0,16	0,72	0,86	0,54	0,85	0,57	0
K	0,37	0,95	0,45	0,24	0,19	0,64	0,29	0,83	0,51	0,21	0
Ba	0,12	0,21	0,64	0,83	0,03	0,18	0,92	0,37	0,44	0,72	0,25	0
S	0,001	0,18	0,02	0,15	0,79	0,26	0,54	0,21	0,04	0,48	0,62	0,21	0
Sn	0,26	0,15	0,30	0,03	0,22	0,54	0,29	< 0,0001	0,001	0,90	0,86	0,99	0,08	0
P	0,83	0,29	0,31	0,82	0,02	0,41	0,60	0,81	0,87	0,31	0,11	0,09	0,59	0,56	0
N	0,90	0,02	0,26	0,09	0,11	0,01	0,75	0,24	0,21	0,41	0,59	0,18	0,30	0,49	0,68	0
F	0,17	0,04	0,38	0,21	0,02	0,12	0,57	0,08	0,02	0,91	0,07	0,39	0,06	0,16	0,11	0,35	0
Sr	0,40	0,18	0,41	0,66	0,003	0,44	0,93	0,08	0,43	0,38	0,12	0,002	0,42	0,60	0,07	0,50	0,21	0
Ti	1,00	0,00	0,40	0,12	0,001	0,01	0,91	0,06	0,17	0,65	0,50	0,25	0,38	0,17	0,03	0,21	0,02	0,12	0
Na	0,17	0,03	0,04	0,44	0,50	0,02	0,93	0,68	0,96	0,54	0,11	0,39	0,89	0,83	0,93	0,38	0,80	0,65	0,16	0
V	0,40	0,03	0,31	0,04	0,04	0,09	0,81	0,02	0,004	0,83	0,56	0,46	0,12	0,01	0,34	0,20	0,04	0,46	0,01	0,64	0
As	0,07	0,16	0,00	0,44	0,86	0,21	0,37	0,40	0,27	0,26	0,72	0,31	0,00	0,31	0,17	0,35	0,48	0,59	0,78	0,26	0,78	0
Cu	0,95	0,20	0,63	0,02	0,18	0,72	0,17	0,01	0,005	0,33	0,61	0,48	0,55	0,003	0,57	0,33	0,44	0,43	0,29	0,66	0,02	0,83	0
Sb	0,17	0,57	0,08	0,79	0,57	0,26	0,02	0,17	0,52	0,43	0,74	0,21	0,09	0,26	0,82	0,60	0,78	0,18	0,72	0,65	0,98	0,10	0,14	0
Ni	0,54	0,06	0,42	0,11	0,06	0,12	0,88	0,04	0,01	0,72	0,53	0,33	0,25	0,02	0,26	0,35	0,06	0,40	0,01	0,64	< 0,0001	0,93	0,04	0,91	0
Cd	0,84	0,50	0,40	0,12	0,69	0,45	0,29	0,23	0,01	0,36	0,94	0,24	0,57	0,10	0,50	0,10	0,48	0,87	0,91	0,90	0,17	0,83	0,02	0,27	0,21	0
B	0,02	0,05	0,31	0,17	0,05	0,21	0,80	0,01	0,02	0,57	0,20	0,77	0,01	0,03	0,21	0,24	0,003	0,34	0,03	0,81	0,02	0,19	0,40	0,75	0,05	0,51	0
Li	0,33	0,05	0,05	0,09	0,51	0,01	0,69	0,46	0,37	0,76	0,90	0,60	0,03	0,32	0,82	0,05	0,24	0,44	0,10	0,39	0,13	0,11	0,95	0,13	0,28	0,62	0,05	0
Cl	0,49	0,23	0,94	0,71	0,10	0,55	0,18	0,54	0,82	0,72	0,53	0,72	0,45	0,90	0,17	0,40	0,58	0,47	0,08	0,79	0,49	0,56	0,93	0,23	0,71	0,32	0,21	0,30	0
Cr	0,55	0,00	0,41	0,05	0,00	0,01	0,71	0,03	0,09	0,96	0,66	0,09	0,58	0,11	0,15	0,03	0,08	0,07	< 0,0001	0,10	0,01	0,78	0,06	0,88	0,02	0,34	0,12	0,16	0,13	0
Ce	0,46	0,10	0,27	0,09	0,20	0,12	0,58	0,09	0,02	0,57	0,62	0,92	0,13	0,02	0,60	0,61	0,06	0,92	0,02	0,71	< 0,0001	0,85	0,11	0,90	< 0,0001	0,38	0,08	0,12	0,88	0,05	0
Rb	0,43	0,90	0,36	0,07	0,26	0,90	0,04	0,62	0,75	0,12	0,01	0,34	0,92	0,94	0,19	0,83	0,48	0,05	0,54	0,33	0,53	0,78	0,90	0,84	0,42	0,51	0,38	0,47	0,25	0,71	0,73	0
Mo	0,44	0,40	0,74	0,02	0,36	1,00	0,28	0,09	0,01	0,31	0,64	0,65	0,46	0,02	0,86	0,48	0,34	0,92	0,35	0,91	0,02	0,81	0,00	0,36	0,02	0,01	0,23	0,89	0,96	0,20	0,11	0,71	0
Zr	0,83	0,00	0,03	0,12	0,05	0,00	0,67	0,06	0,06	0,89	0,82	0,33	0,12	0,07	0,46	0,07	0,11	0,39	0,00	0,04	0,002	0,22	0,21	0,44	0,00	0,45	0,06	0,03	0,41	0,002	0,01	0,70	0,37	0
Y	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,00	0
Bi	0,05	0,07	0,40	0,08	0,05	0,44	0,81	0,00	0,00	0,77	0,40	1,00	0,01	0,001	0,69	0,33	0,02	0,31	0,06	0,78	0,02	0,15	0,08	0,77	0,05	0,45	< 0,0001	0,17	0,23	0,09	0,06	0,39	0,14	0,09	0,01	0
La	0,12	0,09	0,18	0,01	0,27	0,28	0,64	0,06	0,02	0,63	0,98	0,46	0,02	0,01	0,90	0,37	0,07	0,63	0,05	0,96	0,0004	0,38	0,05	0,54	0,00	0,40	0,04	0,08	0,42	0,08	0,001	0,93	0,03	0,03	< 0,0001	0,01	0
Nd	0,29	0,03	0,24	0,03	0,07	0,09	0,83	0,03	0,01	0,78	0,62	0,94	0,05	0,01	0,48	0,25	0,04	0,77	0,01	0,68	< 0,0001	0,57	0,05	0,73	< 0,0001	0,34	0,02	0,06	0,30	0,01	< 0,0001	0,64	0,05	0,003	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0
Ag	0,15	0,08	0,08	0,10	0,32	0,04	0,78	0,14	0,02	0,77	0,24	0,83	0,01	0,10	0,83	0,004	0,08	0,99	0,27	1,00	0,07	0,08	0,30	0,43	0,17	0,06	0,03	0,01	0,56	0,13	0,14	0,92	0,39	0,06	0,04	0,04	0,07	0,05	0
W	0,70	0,02	0,19	0,34	0,11	0,04	0,98	0,35	0,60	0,65	0,46	0,57	0,17	0,90	0,46	0,04	0,07	0,38	0,17	0,39	0,90	0,07	0,68	0,38	0,77	0,99	0,09	0,05	0,27	0,17	0,86	0,73	0,45	0,29	0,70	0,22	0,89	0,78	0,07	0
Ga	0,65	0,03	0,03	0,07	0,47	0,00	0,74	0,54	0,24	0,43	0,76	0,91	0,05	0,47	0,84	0,00	0,30	0,60	0,23	0,34	0,18	0,10	0,64	0,14	0,35	0,20	0,24	0,001	0,51	0,10	0,26	0,46	0,75	0,04	0,09	0,37	0,14	0,12	0,00	0,04	0
Cs	0,30	0,06	0,03	0,04	0,35	0,05	0,37	0,27	0,01	0,17	0,59	0,53	0,05	0,17	1,00	0,06	0,02	0,95	0,24	0,64	0,10	0,18	0,19	0,67	0,17	0,01	0,09	0,08	0,70	0,16	0,14	0,38	0,11	0,12	0,09	0,18	0,11	0,12	0,01	0,11	0,02	0
Co	0,48	0,08	0,77	0,99	0,00	0,11	0,89	0,28	0,28	0,73	0,06	0,0004	0,62	0,83	0,01	0,27	0,05	0,002	0,02	0,57	0,12	0,38	0,46	0,66	0,08	0,54	0,30	0,83	0,61	0,02	0,34	0,10	0,51	0,13	0,24	0,52	0,83	0,31	0,69	0,47	0,85	0,38	0
Pr	0,29	0,03	0,24	0,03	0,07	0,09	0,83	0,03	0,01	0,78	0,62	0,94	0,05	0,01	0,48	0,25	0,04	0,77	0,01	0,68	< 0,0001	0,57	0,05	0,73	< 0,0001	0,34	0,02	0,06	0,30	0,01	< 0,0001	0,64	0,05	0,003	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,05	0,78	0,12	0,12	0,31	0
Sm	0,95	0,15	0,68	0,04	0,19	0,46	0,06	0,27	0,36	0,93	0,58	0,72	0,55	0,21	0,29	0,70	0,07	0,93	0,02	0,61	0,07	0,74	0,37	0,88	0,08	0,83	0,26	0,39	0,74	0,14	0,02	0,35	0,24	0,21	0,08	0,25	0,03	0,04	0,97	0,78	0,89	0,36	0,57	0,04	0
Dy	0,35	0,02	0,21	0,04	0,05	0,07	0,86	0,02	0,01	0,89	0,64	0,72	0,06	0,01	0,46	0,24	0,04	0,56	0,00	0,54	< 0,0001	0,53	0,04	0,80	< 0,0001	0,34	0,02	0,10	0,38	0,01	< 0,0001	0,54	0,05	0,001	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,07	0,78	0,15	0,12	0,21	0,001	0,05	0
Gd	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,0002	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,04	0,70	0,09	0,09	0,24	0,001	0,08	< 0,0001	0
Se	0,21	0,01	0,01	0,03	0,26	0,02	0,93	0,05	0,03	0,36	0,94	0,83	0,005	0,07	0,77	0,01	0,06	0,89	0,19	0,33	0,12	0,01	0,34	0,47	0,28	0,20	0,02	0,01	0,74	0,12	0,26	0,54	0,49	0,03	0,05	0,02	0,09	0,11	0,00	0,01	0,00	0,01	0,79	0,11	0,64	0,10	0,05	0
Yb	0,78	0,42	0,48	0,21	0,23	0,88	0,24	0,69	0,56	0,94	0,84	0,45	0,91	0,97	0,19	0,94	0,31	0,93	0,15	0,80	0,66	0,54	0,75	0,82	0,79	0,10	0,57	0,48	0,24	0,39	0,49	0,51	0,80	0,86	0,61	0,54	0,28	0,41	0,73	0,37	0,90	0,77	0,93	0,41	0,01	0,49	0,61	0,93	0
Th	0,85	< 0,0001	0,31	0,14	0,00	0,00	0,86	0,08	0,21	0,80	0,34	0,13	0,35	0,33	0,04	0,05	0,01	0,09	< 0,0001	0,17	0,03	0,62	0,55	0,65	0,05	0,86	0,04	0,06	0,21	0,00	0,06	0,72	0,72	0,003	0,02	0,10	0,14	0,03	0,12	0,02	0,07	0,12	0,02	0,03	0,08	0,02	0,02	0,05	0,14	0
Er	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,0002	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,04	0,70	0,09	0,09	0,24	0,001	0,08	< 0,0001	< 0,0001	0,05	0,61	0,02	0
Be	0,37	0,67	0,27	0,33	0,86	0,67	0,20	0,71	0,53	0,33	1,00	0,28	0,24	0,85	0,93	0,42	0,08	0,23	0,51	0,86	0,54	0,69	0,90	0,33	0,54	0,91	0,66	0,55	0,53	0,96	0,16	0,29	0,72	0,75	0,45	0,83	0,16	0,36	0,86	0,75	0,72	0,12	0,89	0,36	0,01	0,42	0,45	0,69	0,18	0,53	0,45	0
Ge	0,23	0,12	0,97	0,26	0,01	0,55	0,95	0,03	0,18	0,31	0,34	0,94	0,23	0,07	0,10	0,72	0,04	0,20	0,01	0,93	0,05	0,75	0,28	0,90	0,10	0,97	0,01	0,26	0,01	0,05	0,12	0,28	0,24	0,18	0,10	0,01	0,08	0,03	0,36	0,33	0,80	0,58	0,28	0,03	0,09	0,04	0,10	0,42	0,20	0,06	0,10	0,79	0
U	0,57	0,18	0,46	0,16	0,22	0,27	0,64	0,04	0,02	0,53	0,67	0,83	0,21	0,01	0,84	0,71	0,14	0,68	0,06	0,86	0,0002	0,92	0,06	0,76	< 0,0001	0,49	0,13	0,35	0,94	0,09	< 0,0001	0,47	0,14	0,01	< 0,0001	0,05	0,003	0,00	0,24	0,58	0,48	0,40	0,37	0,00	0,08	< 0,0001	< 0,0001	0,34	0,61	0,14	< 0,0001	0,44	0,22	0
Eu	0,70	0,45	0,37	0,40	0,68	0,37	0,05	0,60	0,80	0,74	0,63	0,23	0,68	1,00	0,97	0,21	0,83	0,21	1,00	0,30	0,72	0,12	0,79	0,74	0,64	0,62	0,43	0,63	0,48	0,75	0,26	0,31	0,61	0,54	0,74	0,65	0,27	0,54	0,38	0,21	0,54	0,89	0,60	0,54	0,03	0,64	0,74	0,26	0,04	0,80	0,74	0,03	0,90	0,31	0
In	0,14	0,07	0,13	0,63	0,14	0,09	0,75	0,26	0,12	0,74	0,10	0,39	0,05	0,54	0,40	0,14	0,01	0,27	0,22	0,83	0,54	0,06	0,96	0,46	0,74	0,42	0,01	0,15	0,54	0,31	0,79	0,64	0,99	0,28	0,48	0,08	0,71	0,57	0,03	0,00	0,13	0,02	0,22	0,57	0,95	0,54	0,48	0,01	0,87	0,07	0,48	0,53	0,22	0,89	0,12	0
Ta	0,19	0,13	0,30	0,06	0,15	0,23	0,66	0,02	0,00	0,75	0,46	0,78	0,06	0,001	0,74	0,37	0,04	0,72	0,04	0,99	< 0,0001	0,65	0,02	0,83	< 0,0001	0,07	0,02	0,16	0,68	0,05	< 0,0001	0,54	0,01	0,02	< 0,0001	0,01	0,001	,0001	0,04	0,91	0,24	0,06	0,33	,0001	0,12	< 0,0001	< 0,0001	0,16	0,99	0,14	< 0,0001	0,42	0,05	0,001	0,68	0,48	0
Nb	0,93	< 0,0001	0,21	0,20	0,00	0,00	0,85	0,06	0,12	0,78	0,24	0,11	0,23	0,24	0,06	0,04	0,01	0,07	< 0,0001	0,15	0,02	0,42	0,45	0,56	0,03	0,71	0,02	0,06	0,17	0,00	0,05	0,46	0,66	0,001	0,01	0,06	0,12	0,02	0,07	0,03	0,06	0,10	0,01	0,02	0,16	0,01	0,01	0,04	0,35	< 0,0001	0,01	0,66	0,05	0,12	0,51	0,04	0,09	0
Ho	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,0002	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,04	0,70	0,09	0,09	0,24	0,001	0,08	< 0,0001	< 0,0001	0,05	0,61	0,02	< 0,0001	0,45	0,10	< 0,0001	0,74	0,48	< 0,0001	0,01	0
Tb	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,0002	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,04	0,70	0,09	0,09	0,24	0,001	0,08	< 0,0001	< 0,0001	0,05	0,61	0,02	< 0,0001	0,45	0,10	< 0,0001	0,74	0,48	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0
Hf	0,97	0,00	0,09	0,16	0,04	0,00	0,54	0,05	0,07	0,73	0,87	0,16	0,27	0,07	0,40	0,04	0,23	0,24	0,005	0,04	0,003	0,35	0,16	0,70	0,005	0,34	0,08	0,06	0,37	0,00	0,02	0,59	0,29	< 0,0001	0,002	0,11	0,07	0,01	0,08	0,38	0,06	0,21	0,10	0,01	0,42	0,003	0,002	0,05	0,89	0,01	0,002	0,67	0,20	0,03	0,29	0,38	0,03	0,003	0,002	0,002	0
Lu	0,37	0,02	0,14	0,04	0,08	0,04	0,86	0,02	0,01	0,89	0,65	0,67	0,05	0,005	0,61	0,17	0,04	0,62	0,01	0,49	< 0,0001	0,43	0,05	0,80	< 0,0001	0,27	0,02	0,07	0,60	0,01	< 0,0001	0,64	0,08	0,0002	< 0,0001	0,01	< 0,0001	0,001	0,04	0,70	0,09	0,09	0,24	0,001	0,08	< 0,0001	< 0,0001	0,05	0,61	0,02	< 0,0001	0,45	0,10	< 0,0001	0,74	0,48	< 0,0001	0,01	< 0,0001	< 0,0001	0,002	0
Tm	0,58	0,01	0,22	0,02	0,05	0,04	0,76	0,08	0,07	0,90	0,94	0,89	0,12	0,04	0,26	0,23	0,06	0,83	0,001	0,34	< 0,0001	0,70	0,13	0,54	0,0004	0,60	0,04	0,03	0,23	0,01	< 0,0001	0,99	0,10	0,001	< 0,0001	0,05	0,0001	,0001	0,13	0,60	0,10	0,16	0,27	,0001	0,01	< 0,0001	< 0,0001	0,14	0,17	0,01	< 0,0001	0,27	0,04	0,004	0,42	0,66	0,003	0,01	< 0,0001	< 0,0001	0,01	,0001	0
Hg	0,96	0,01	0,21	0,14	0,03	0,03	0,73	0,04	0,04	0,83	0,60	0,24	0,30	0,06	0,76	0,02	0,28	0,18	0,02	0,15	0,02	0,32	0,02	0,94	0,04	0,10	0,17	0,18	0,11	0,00	0,11	0,46	0,14	0,01	0,02	0,09	0,11	0,02	0,04	0,37	0,06	0,14	0,14	0,02	0,79	0,02	0,02	0,11	0,62	0,06	0,02	0,52	0,10	0,15	0,27	0,31	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,02	0,04	0

Tableau 5 : Matrice de corrélation entre les 12 couches du Technosol de Spearman réalisée sur les analyses élémentaires (63 éléments) de ces couches

Matrice de corrélation (Spearman) :

Variables	couche 1	couche 2	couche 9	couche 11	couche 12	couche 14	couche 16	couche 18	couche 19	couche 22	couche 23	couche 24
couche 1	**1**											
couche 2	**0,254**	**1**										
couche 9	**-0,341**	0,011	**1**									
couche 11	-0,144	-0,075	**-0,374**	**1**								
couche 12	**-0,408**	-0,082	**0,460**	**-0,346**	**1**							
couche 14	**-0,563**	-0,061	**0,463**	-0,211	**0,461**	**1**						
couche 16	-0,058	**-0,292**	-0,043	-0,069	-0,150	-0,048	**1**					
couche 18	-0,223	-0,207	-0,013	-0,246	**0,584**	**0,343**	-0,192	**1**				
couche 19	**-0,284**	0,143	-0,007	-0,197	0,178	**0,322**	**-0,324**	0,184	**1**			
couche 22	-0,007	-0,070	-0,052	0,083	**-0,594**	-0,036	0,030	**-0,420**	-0,138	**1**		
couche 23	**0,302**	-0,072	**-0,338**	**0,262**	**-0,603**	**-0,551**	0,000	**-0,490**	-0,239	**0,261**	**1**	
couche 24	0,138	**-0,298**	**-0,455**	0,198	**-0,327**	**-0,588**	-0,038	-0,129	-0,040	-0,034	**0,419**	**1**

p-values :

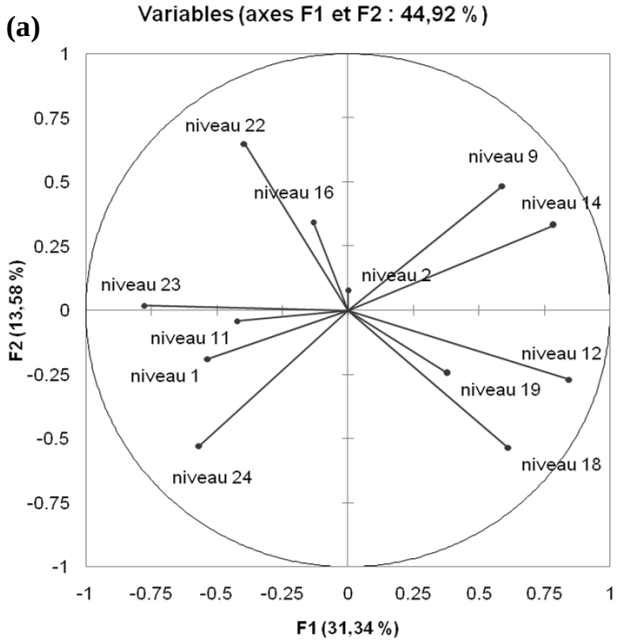
Variables	couche 1	couche 2	couche 9	couche 11	couche 12	couche 14	couche 16	couche 18	couche 19	couche 22	couche 23	couche 24
couche 1	**0**											
couche 2	**0,045**	**0**										
couche 9	**0,006**	0,932	**0**									
couche 11	0,259	0,560	**0,003**	**0**								
couche 12	**0,001**	0,520	**0,0002**	**0,006**	**0**							
couche 14	**< 0,0001**	0,636	**0,0002**	0,097	**0,0002**	**0**						
couche 16	0,649	**0,021**	0,737	0,588	0,240	0,706	**0**					
couche 18	0,079	0,103	0,922	0,053	**< 0,0001**	**0,006**	0,131	**0**				
couche 19	**0,025**	0,261	0,955	0,121	0,163	**0,010**	**0,010**	0,149	**0**			
couche 22	0,954	0,586	0,688	0,519	**< 0,0001**	0,777	0,815	**0,001**	0,278	**0**		
couche 23	**0,017**	0,576	**0,007**	**0,038**	**< 0,0001**	**< 0,0001**	0,997	**< 0,0001**	0,060	**0,039**	**0**	
couche 24	0,278	**0,018**	**0,0002**	0,121	**0,009**	**< 0,0001**	0,768	0,313	0,754	0,789	**0,001**	**0**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05.

1. Mise en évidence des groupes d'éléments

Analyse en composantes principales (ACP)

Une ACP a été réalisée sur les 12 couches du Technosol à partir de leurs analyses élémentaires (63 éléments) en se basant sur la matrice de corrélation de Spearman. Les composantes principales F1 et F2 expliquent 45 % de la variabilité et leur corrélation avec les variables (éléments) sont indiquées dans le tableau (Figure 1.b.) et sur le cercle de corrélation (Figure 1.a.). La projection des couches dans le plan défini par F1 et F2 révèle trois groupes principaux d'éléments (Figure 2).



(b)	F1	F2	F3	F4
couche 1	-0.53	-0.19	0.48	-0.51
couche 2	0.00	0.08	0.87	0.01
couche 9	0.59	0.49	0.05	-0.17
couche 11	-0.42	-0.04	-0.26	0.49
couche 12	0.84	-0.27	-0.09	-0.19
couche 14	0.79	0.33	-0.08	0.26
couche 16	-0.13	0.34	-0.53	-0.48
couche 18	0.61	-0.54	-0.18	-0.06
couche 19	0.38	-0.25	0.28	0.57
couche 22	-0.39	0.65	-0.01	0.32
couche 23	-0.78	0.02	-0.02	0.08
couche 24	-0.57	-0.53	-0.30	0.12
Variabilité (%)	31.34	13.58	12.93	10.95
% cumulé	31.34	44.92	57.85	68.81

Figure 1 : Cercle de corrélation montrant la répartition des couches selon les axes définis par les composantes F1 et F2 (a) et corrélations entre les variables (couches du Technosol) et les composantes principales (celles dont les valeurs propres sont supérieures à 1) (b)

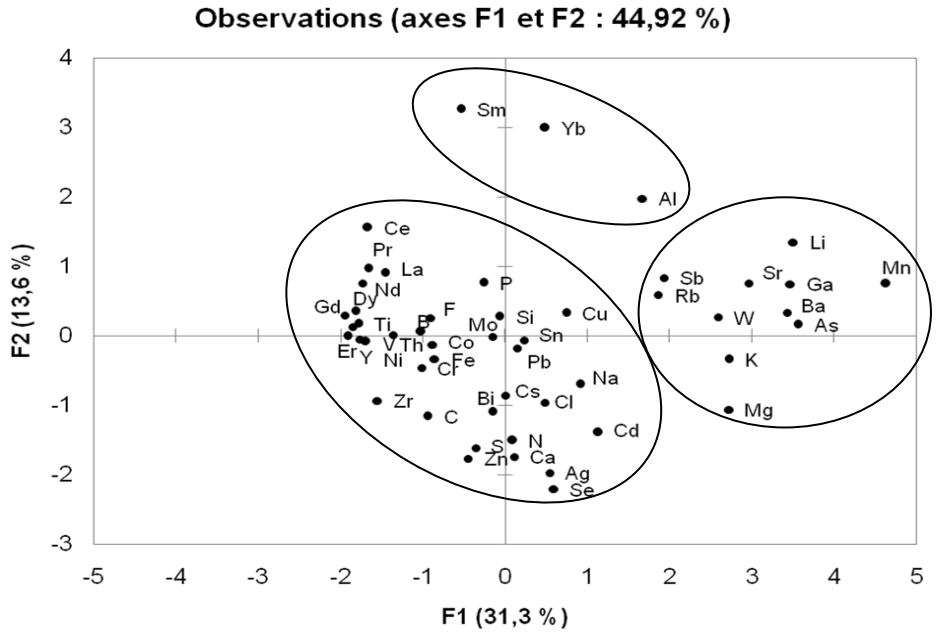


Figure 2 : Répartition des éléments dans le plan défini par les composantes principales F1 et F2

Classification ascendante hiérarchiques (CAH)

Une CAH a été réalisée avec XLSTAT 2010 sur composition élémentaire (63 éléments) mesurées sur 12 couches du Technosol en prenant le coefficient de corrélation de Spearman comme indice de similarité et le lien moyen comme méthode d'agrégation (Figure 3 et Tableau 6).

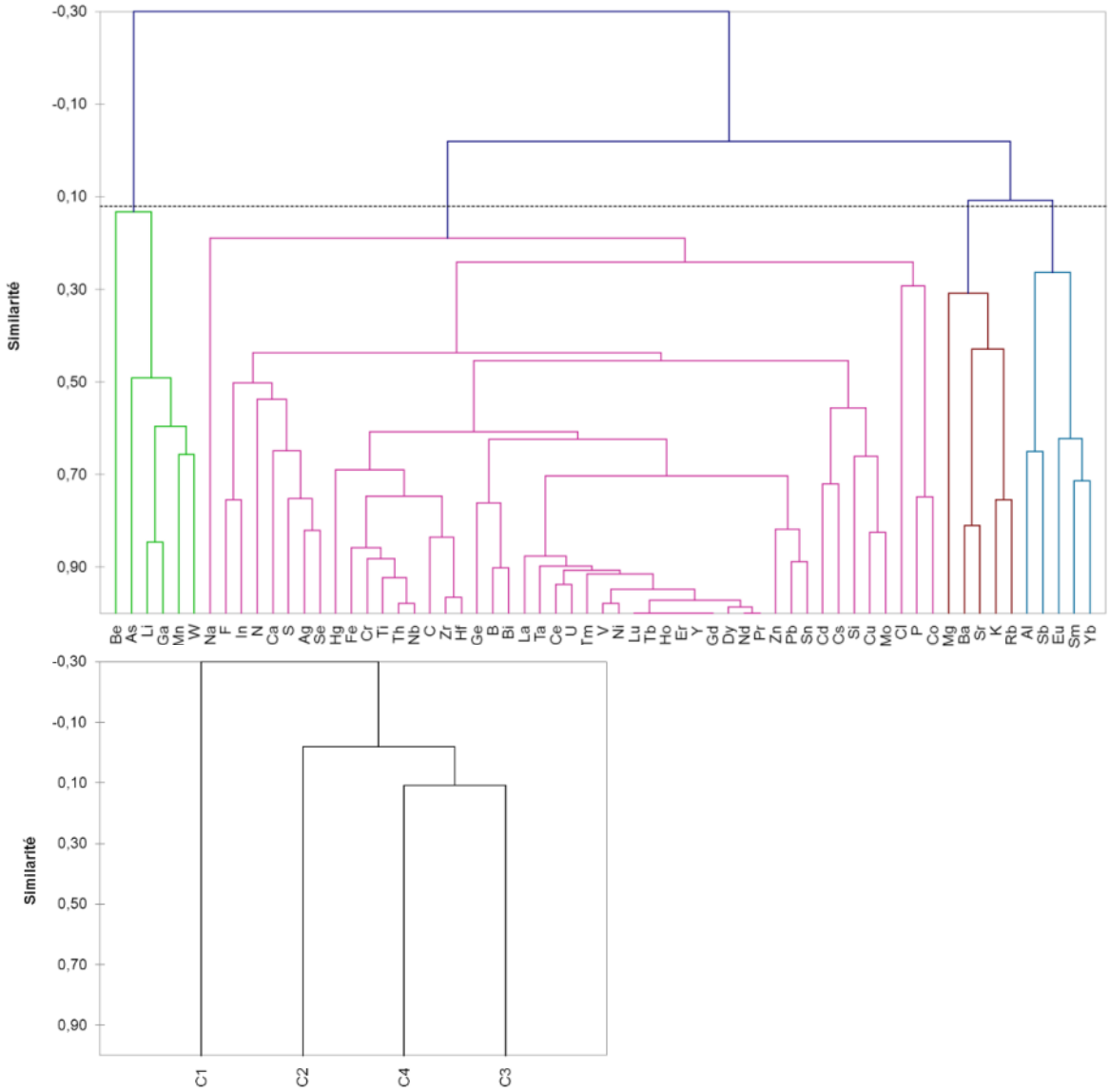


Figure 3 : Dendogramme montrant les classes d'éléments définies par la CAH

Tableau 6 : Répartition des éléments selon les classes définies par la CAH

Classe	Objets	Eléments
1	6	Mn, As, Li, W, Ga, Be
2	47	Ca, Si, Fe, C, Pb, Zn, S, Sn, P, N, F, Ti, Na, V, Cu, Ni, Cd, B, Cl, Cr, Ce, Mo, Zr, Y, Bi, La, Nd, Ag, Cs, Co, Pr, Dy, Gd, Se, Th, Er, Ge, U, In, Ta, Nb, Ho, Tb, Hf, Lu, Tm, Hg
3	5	Al, Sb, Sm, Yb, Eu
4	5	Mg, K, Ba, Sr, Rb

2. Mise en évidence de groupes de couches

Analyse en composantes principales (ACP)

Une ACP a été réalisée à partir des analyses élémentaires (63 éléments) mesurées sur les 12 couches du Technosol en se basant sur la de corrélation de Spearman. Les composantes principales F1 et F2 expliquent 58 % de la variabilité et leur corrélation avec les variables (éléments) sont indiquées dans le Tableau 7 et sur le cercle de corrélation (Figure 4). La projection des couches dans le plan défini par F1 et F2 révèle trois groupes principaux de couches, les couches 2 et 19 étant mal expliqués (Figure 5).

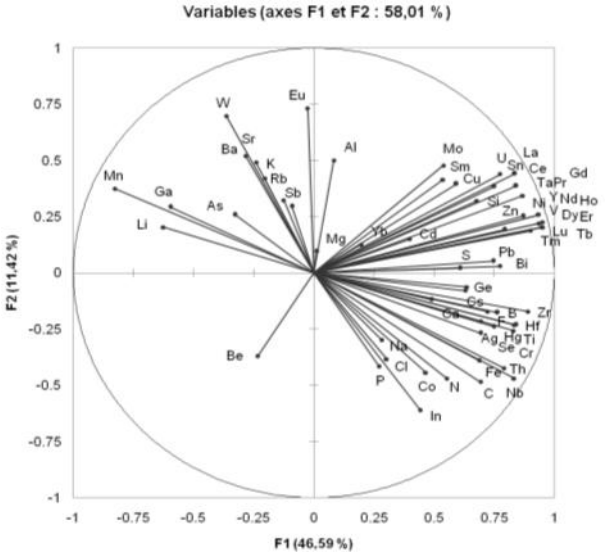


Figure 4 : Cercle de corrélation montrant la répartition des éléments selon les axes définis par les composantes F1 et F2

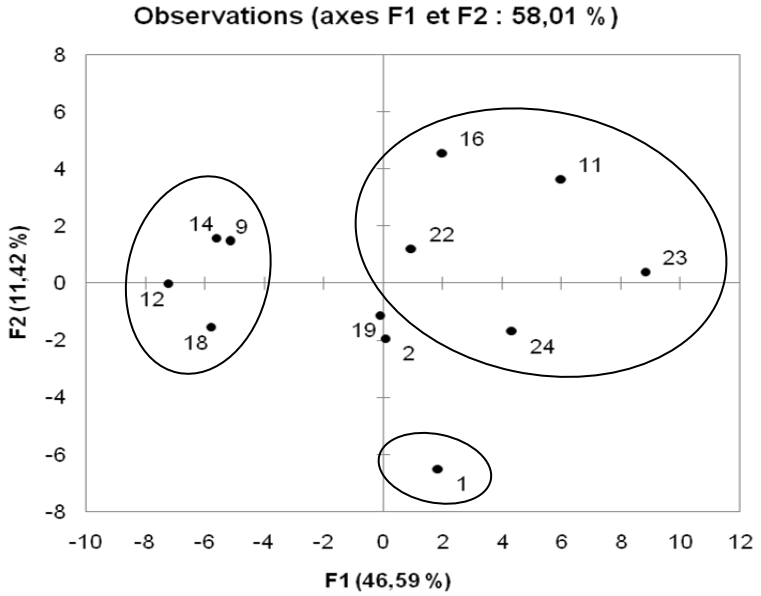


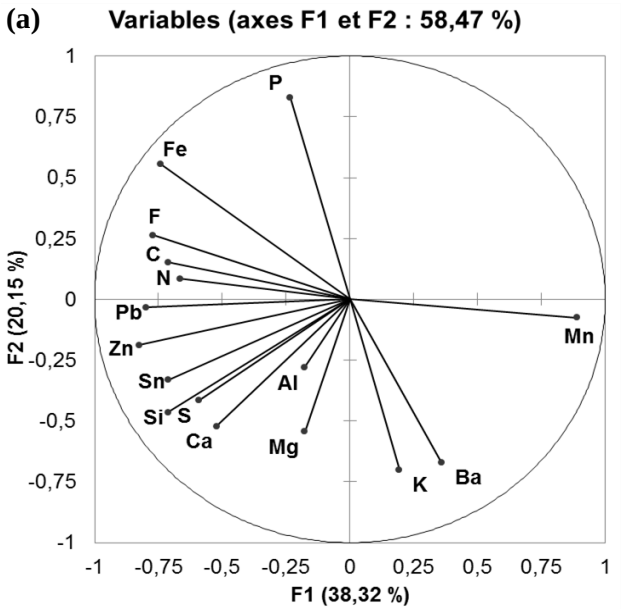
Figure 5 : Projection des différentes couches sur le plan défini par les deux composantes principales F1 et F2

Tableau 7 : Corrélations entre les variables (couches du Technosol) et les composantes principales (celles dont les valeurs propres sont supérieures à 1) (page suivante)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
Mn	**-0.83**	0.37	0.10	-0.06	-0.34	-0.06	-0.12	0.12	-0.08
Ca	0.49	-0.12	-0.74	0.01	0.03	0.20	-0.08	-0.34	0.17
Si	**0.68**	0.32	-0.31	-0.02	0.43	-0.18	0.24	0.22	-0.01
Fe	**0.69**	-0.39	0.50	0.00	0.22	-0.19	0.14	0.05	0.06
C	**0.69**	**-0.48**	-0.23	0.09	0.26	0.29	-0.22	-0.05	-0.12
Al	0.08	**0.50**	0.06	-0.11	0.65	-0.46	0.01	-0.08	-0.25
Pb	**0.75**	0.05	0.17	-0.33	0.00	-0.25	0.40	-0.19	-0.14
Zn	**0.79**	0.19	-0.09	-0.45	-0.11	-0.28	-0.11	-0.12	0.08
Mg	0.01	0.09	-0.54	-0.15	0.41	-0.15	-0.06	0.07	0.59
K	-0.20	**0.42**	-0.39	-0.02	0.50	0.31	0.45	-0.16	0.05
Ba	-0.24	**0.49**	-0.50	0.48	-0.34	-0.06	0.30	0.04	0.04
S	**0.61**	0.02	-0.57	0.15	-0.45	-0.24	0.04	-0.08	0.10
Sn	**0.75**	0.38	-0.03	-0.34	-0.13	-0.15	0.29	-0.17	-0.13
P	0.27	**-0.42**	0.65	0.36	0.09	-0.12	-0.17	0.16	0.13
N	0.55	**-0.47**	-0.29	-0.26	0.19	0.05	-0.02	0.47	-0.13
F	**0.72**	-0.17	0.11	0.17	-0.03	-0.55	-0.28	-0.15	0.09
Sr	-0.28	**0.52**	-0.67	0.32	-0.09	0.13	-0.09	0.21	-0.02
Ti	**0.83**	-0.23	0.30	0.29	0.20	0.06	0.08	-0.04	0.08
Na	0.28	-0.30	-0.22	-0.03	0.52	0.55	0.18	-0.36	0.10
V	**0.94**	0.22	0.18	-0.05	-0.07	0.10	-0.07	0.07	0.05
As	-0.33	0.26	0.74	0.01	0.25	0.04	-0.24	0.34	-0.15
Cu	0.59	0.40	0.09	-0.56	0.19	-0.06	0.23	0.07	0.21
Sb	-0.09	0.30	0.49	-0.57	0.29	-0.27	0.19	-0.11	-0.36
Ni	**0.87**	0.25	0.28	-0.06	-0.07	0.19	-0.18	0.00	0.07
Cd	0.40	0.15	-0.22	-0.74	0.15	-0.15	-0.26	0.24	0.01
B	**0.76**	-0.18	0.01	0.07	-0.34	-0.40	0.13	-0.07	-0.05
Li	**-0.62**	0.20	0.49	-0.32	0.07	-0.08	-0.04	-0.22	0.34
Cl	0.30	-0.38	0.16	0.37	-0.21	0.04	0.55	0.36	0.31
Cr	**0.83**	-0.26	0.23	-0.04	0.34	0.13	0.14	0.12	0.05
Ce	**0.84**	0.39	0.12	0.15	-0.09	0.14	-0.21	-0.08	-0.10
Rb	-0.13	0.32	-0.58	0.08	0.67	-0.07	0.07	0.06	-0.17
Mo	0.54	**0.48**	0.08	-0.41	0.12	-0.14	0.04	0.24	0.35
Zr	**0.89**	-0.17	-0.06	0.04	0.05	0.38	-0.04	-0.15	-0.03
Y	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Bi	**0.77**	0.03	0.02	-0.07	-0.32	-0.39	0.34	-0.12	-0.05
La	**0.84**	**0.44**	-0.13	0.19	-0.12	-0.02	0.06	0.12	0.12
Nd	**0.94**	0.26	0.08	0.12	-0.13	0.10	0.01	0.09	0.01
Ag	**0.69**	-0.21	-0.44	-0.18	-0.23	-0.16	-0.13	0.30	-0.20
W	-0.36	**0.70**	0.33	-0.19	-0.19	0.39	-0.12	0.03	0.15
Ga	-0.60	0.29	0.58	-0.03	-0.08	-0.11	0.14	-0.37	0.18
Cs	**0.64**	-0.06	-0.44	-0.19	0.19	-0.35	-0.40	0.06	0.10
Co	0.47	**-0.44**	0.61	-0.14	0.20	-0.03	-0.34	-0.04	0.18
Pr	**0.94**	0.26	0.08	0.12	-0.13	0.10	0.01	0.09	0.01
Sm	0.54	**0.41**	0.18	0.52	0.40	-0.19	0.02	-0.16	0.04
Dy	**0.95**	0.22	0.11	0.06	-0.10	0.13	-0.01	-0.01	0.05
Gd	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Se	**0.69**	-0.27	-0.56	-0.11	0.02	-0.20	0.08	-0.08	-0.16
Yb	0.20	0.12	0.21	0.75	0.33	-0.27	0.24	0.15	-0.13
Th	**0.79**	**-0.42**	0.17	0.27	0.28	-0.03	-0.05	-0.04	-0.10
Er	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Be	-0.23	-0.37	0.24	-0.53	-0.19	0.34	0.44	0.23	-0.21
Ge	**0.63**	-0.08	0.35	0.23	-0.19	-0.30	0.42	0.06	0.11
U	**0.77**	**0.44**	0.21	0.01	-0.17	0.20	-0.12	-0.15	-0.16
Eu	-0.03	**0.73**	0.17	0.46	0.27	-0.15	-0.23	0.14	-0.02
In	0.44	**-0.61**	-0.26	-0.04	-0.11	-0.53	-0.15	-0.18	0.05
Ta	**0.87**	0.34	0.08	-0.15	-0.22	-0.03	-0.10	0.06	0.03
Nb	**0.83**	**-0.47**	0.14	0.17	0.15	0.01	-0.05	-0.07	-0.03
Ho	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Tb	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Hf	**0.84**	-0.23	0.03	-0.12	0.05	0.45	0.05	-0.07	-0.07
Lu	**0.95**	0.20	0.03	0.01	-0.10	0.15	-0.06	-0.04	-0.06
Tm	**0.90**	0.19	0.08	0.30	0.09	0.17	0.03	0.10	0.03
Hg	**0.75**	-0.24	0.01	-0.33	0.02	0.23	0.19	0.20	0.17
Variabilité (%)	46.59	11.42	10.75	7.47	6.28	5.63	4.03	2.83	2.40
% cumulé	46.59	58.01	68.77	76.23	82.51	88.14	92.18	95.01	97.41

Analyse en composantes principales sur les éléments majeurs (ACP)

Une ACP a été réalisée à partir des teneurs en éléments majeurs (16 éléments) mesurées sur les 12 couches du Technosol en se basant sur la de corrélation de Spearman. Les composantes principales F1 et F2 expliquent 58 % de la variabilité et leur corrélation avec les variables (éléments) sont indiquées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (Figure 6.b.) et sur le cercle de corrélation (Figure 6.a.). La projection des couches dans le plan défini par F1 et F2 révèle trois groupes principaux de couches (Figure 6.c.).



(b)	F1	F2	F3	F4
Mn	0,891	-0,075	0,227	0,259
Ca	-0,523	-0,523	-0,573	0,053
Si	-0,713	-0,465	0,217	-0,293
Fe	-0,742	0,557	0,181	-0,148
C	-0,713	0,153	-0,520	-0,224
Al	-0,179	-0,281	0,713	-0,378
Pb	-0,798	-0,034	0,455	0,121
Zn	-0,826	-0,189	0,237	0,271
Mg	-0,177	-0,544	-0,233	-0,413
K	0,193	-0,701	0,104	-0,524
Ba	0,359	-0,669	-0,067	0,400
S	-0,593	-0,416	-0,316	0,567
Sn	-0,713	-0,331	0,452	0,291
P	-0,234	0,828	-0,009	-0,080
N	-0,665	0,084	-0,366	-0,306
F	-0,771	0,264	0,058	0,291

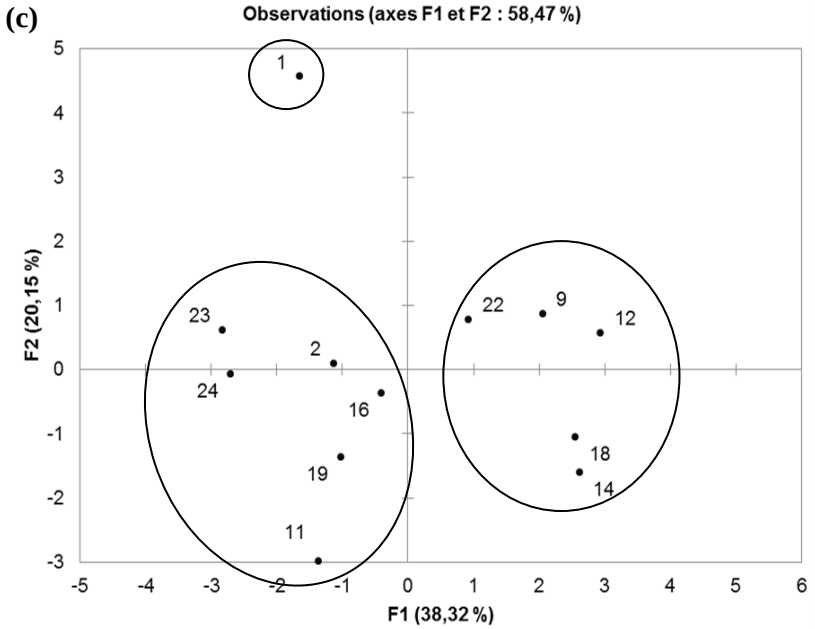


Figure 6 : Cercle de corrélation montrant la répartition des éléments selon les axes définis par les composantes F1 et F2 (a), corrélations entre les variables (couches du Technosol) et les composantes principales (celles dont les valeurs propres sont supérieures à 1) (b) et projection des différents couches sur le plan défini par les deux composantes principales F1 et F2 (c)

Classification ascendante hiérarchique (CAH)

Une CAH a été réalisée sur les 12 couches du Technosol à partir de la composition élémentaire (63 éléments) en prenant le coefficient de corrélation de Spearman comme indice de similarité et le lien moyen comme méthode d'agrégation (Figures 7 et 8).

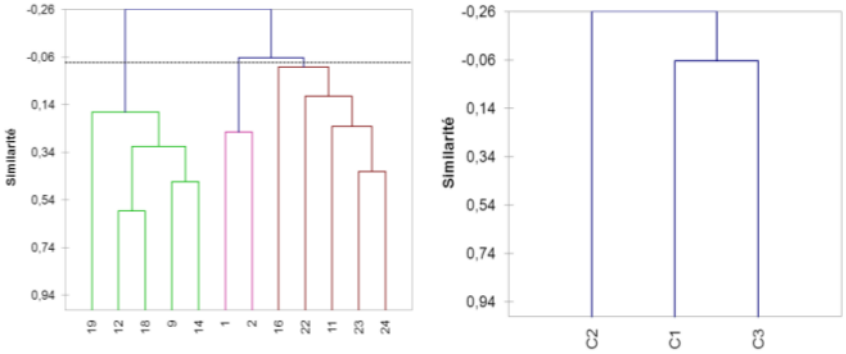
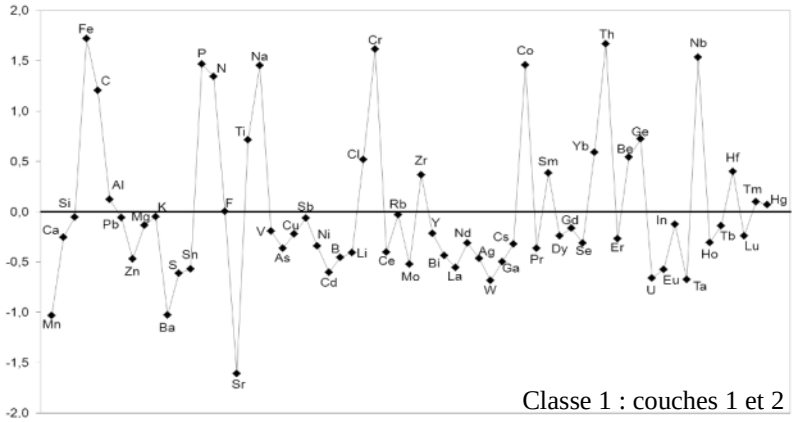
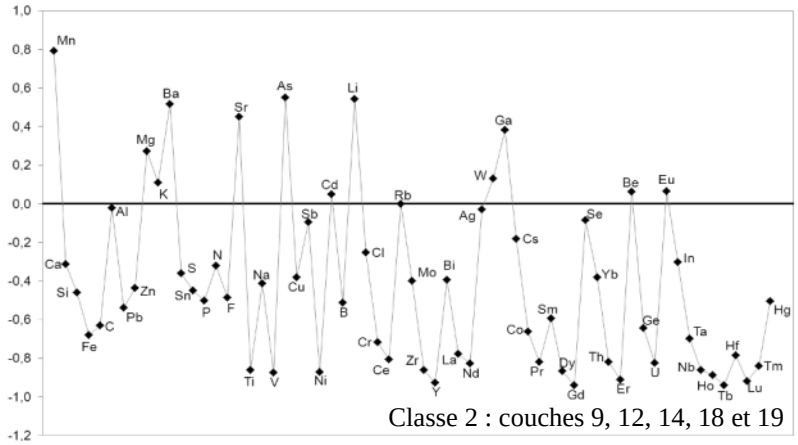


Figure 8 : Dendogramme montrant les classes de couches définies par la CAH





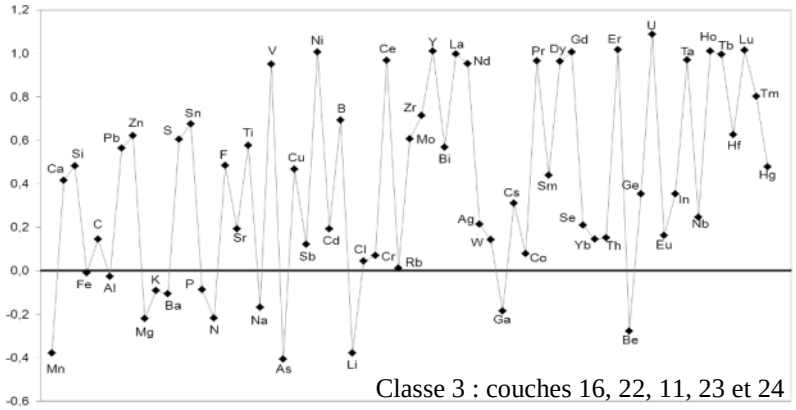


Figure 7 : Profils de chaque classe de couches (tracé des barycentres des classes pour chaque élément)

Annexe 1-3 : Composition élémentaire du minerai de fer lorrain

Les analyses élémentaires ont été réalisées sur un échantillon de minerai de fer prélevé en mars 2012 dans une galerie de la mine du Val de Fer à Neuves-Maisons (54) situé dans le bassin ferrifère de Nancy.

Eléments majeurs (teneurs sont supérieures à 1 g.kg^{-1}) (exprimées en g.kg^{-1})

Fe	Si	Al	Ca	Mg	P	K	Ti	Mn	S
240.8	83.6	32.3	23.1	7.2	7.0	3.5	1.9	1.8	1.4

Eléments traces (teneurs supérieures à 10 mg.kg^{-1}) (exprimées en mg.kg^{-1})

Zn	V	Na	Pb	Sr	Ba	Zr	As	Cr	Ni
743.33	541.50	282.8	247.17	126.04	117.12	112.81	94.56	86.61	76.84

Ce	Y	Co	Rb	Nd	La	Th
73.35	55.93	43.80	36.91	36.00	35.01	12.12

Eléments traces (teneurs inférieures à 10 mg.kg^{-1}) (exprimées en mg.kg^{-1})

Ga	Dy	Sc	Gd	Pr	Sm	Cu	Nb	Yb	Er
9.68	9.54	9.42	9.18	8.94	8.60	8.17	6.76	5.85	5.71

Be	Hf	Mo	Eu	Cs	U	Ho	W	Tb	Bi
4.11	2.51	2.28	2.15	2.14	2.12	1.93	1.61	1.50	1.44

Ge	Sn	Lu	Tm	Ta	Sb	In	Cd
1.40	1.30	0.86	0.86	0.53	0.52	0.12	< 0.12

Annexe 1-4 : Analyses en diffraction des rayons X (DRX)

Couche 1 (0-18 cm)

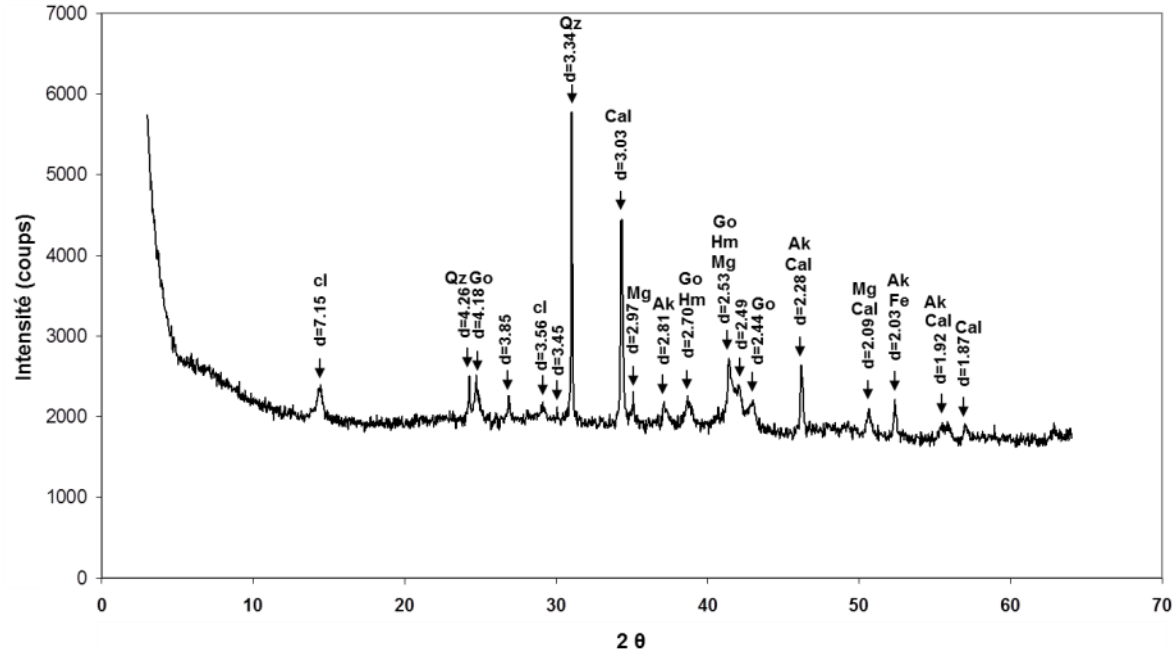


Figure 9 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 1 (0-18 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Ak : akermanite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite ou hydroxyde double lamellaire) ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Hm : hématite ; Mg : magnétite ; Qz : quartz.

Couche 2 (18-26 cm)

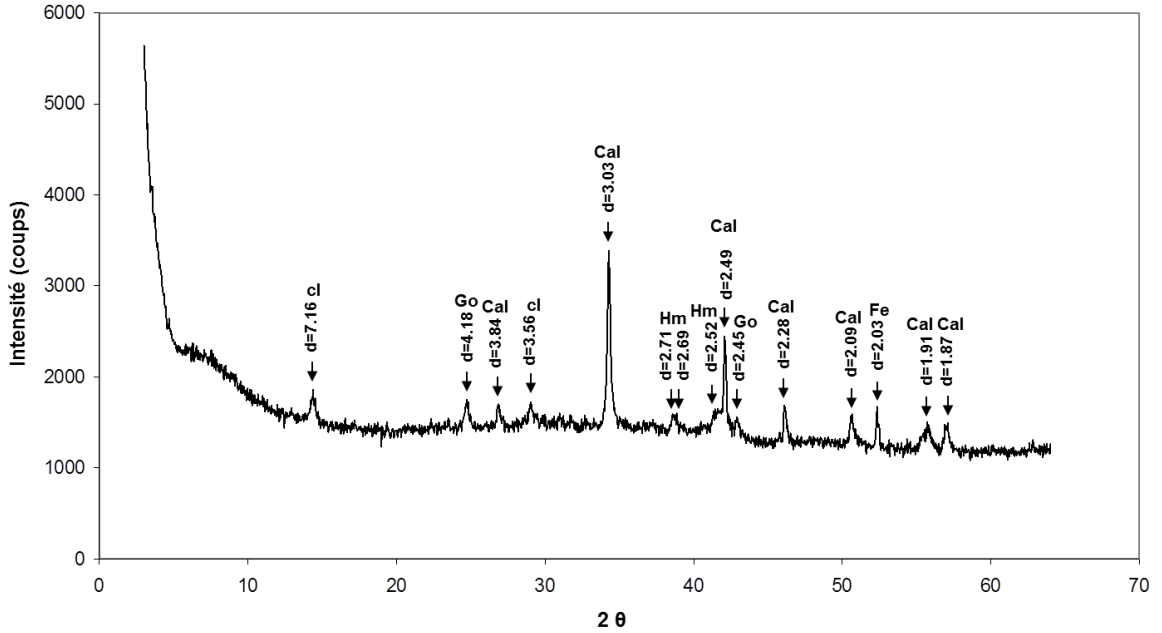


Figure 10 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 2(18-26 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite ou hydroxyde double lamellaire) ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Hm : hématite.

Couche 9 (42-55 cm)

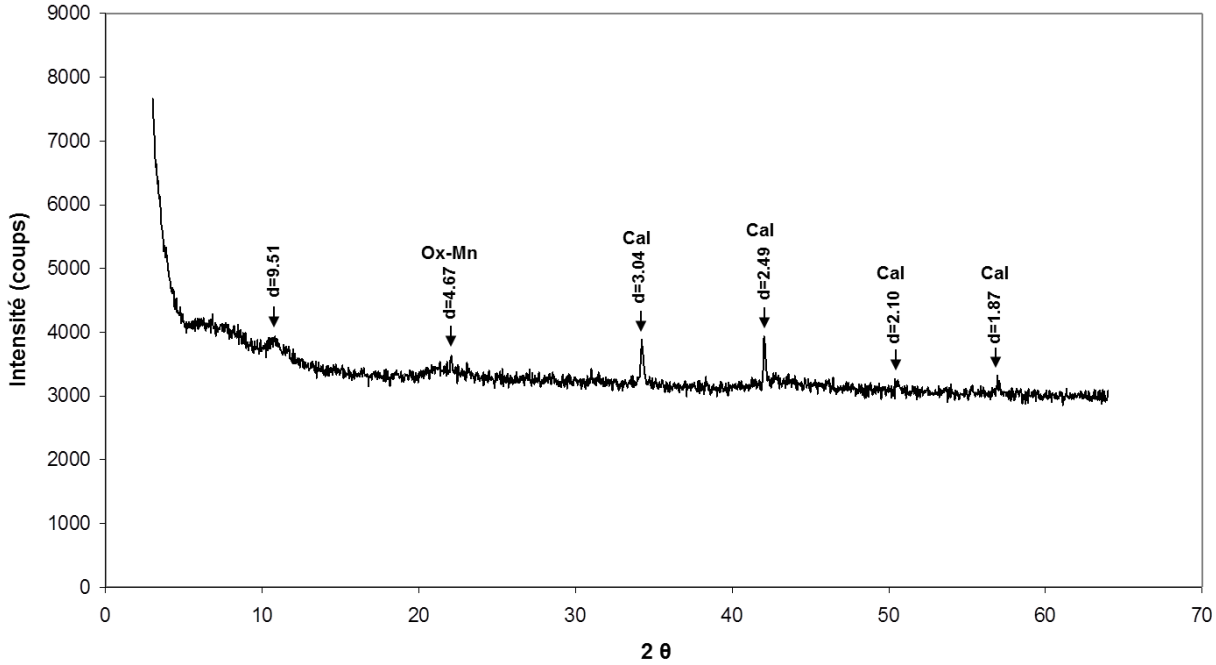


Figure 11 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 9 (42-55 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

Couche 11 (65-68 cm)

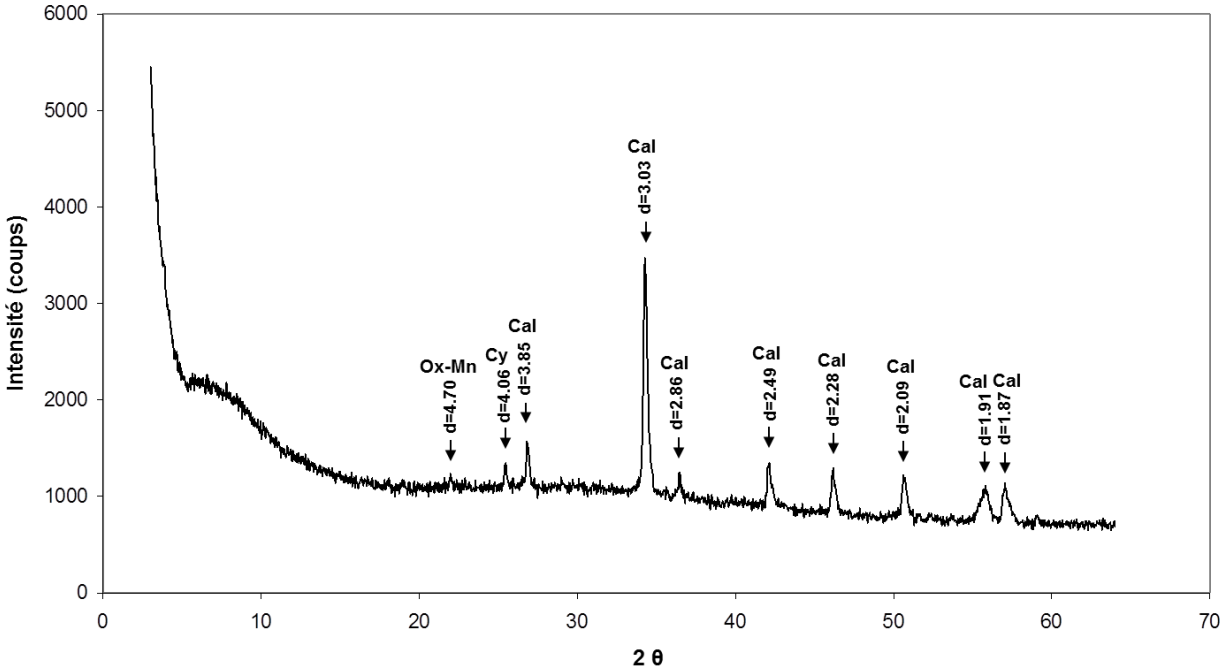


Figure 12 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global du couche 11 (65-68 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2) ; Cy : composé cyanuré $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$

Couche 12 (68-82 cm)

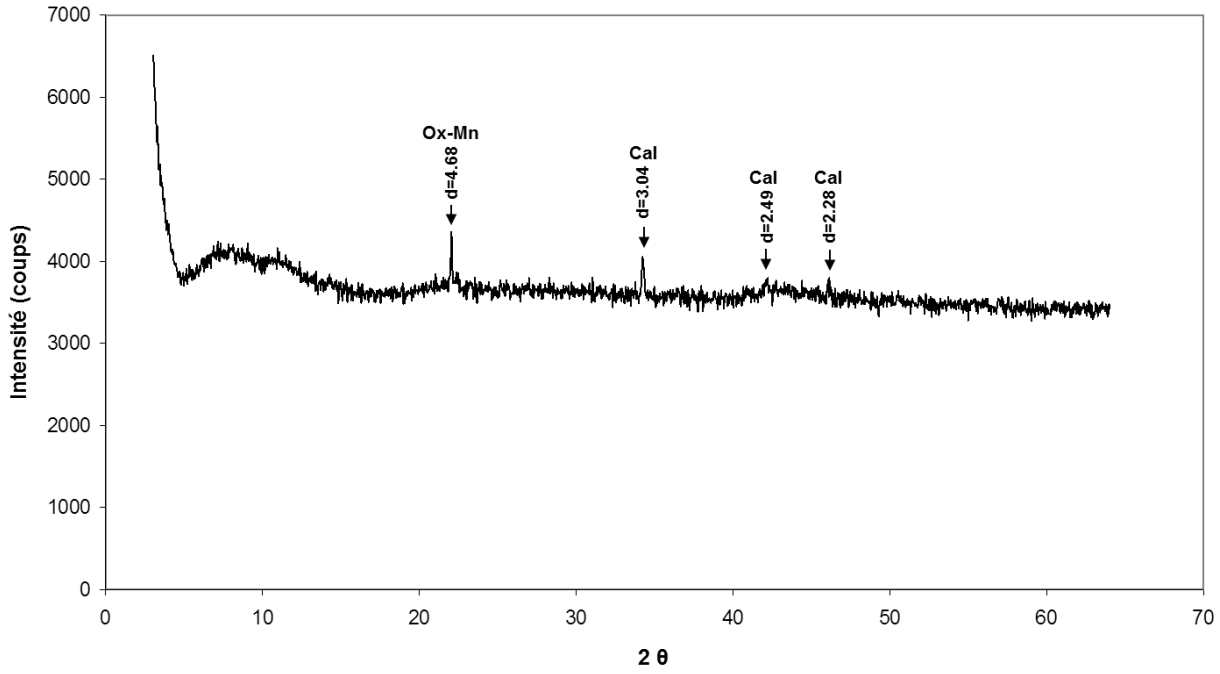


Figure 13 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 12 (68-82 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

Couche 14 (83-91 cm)

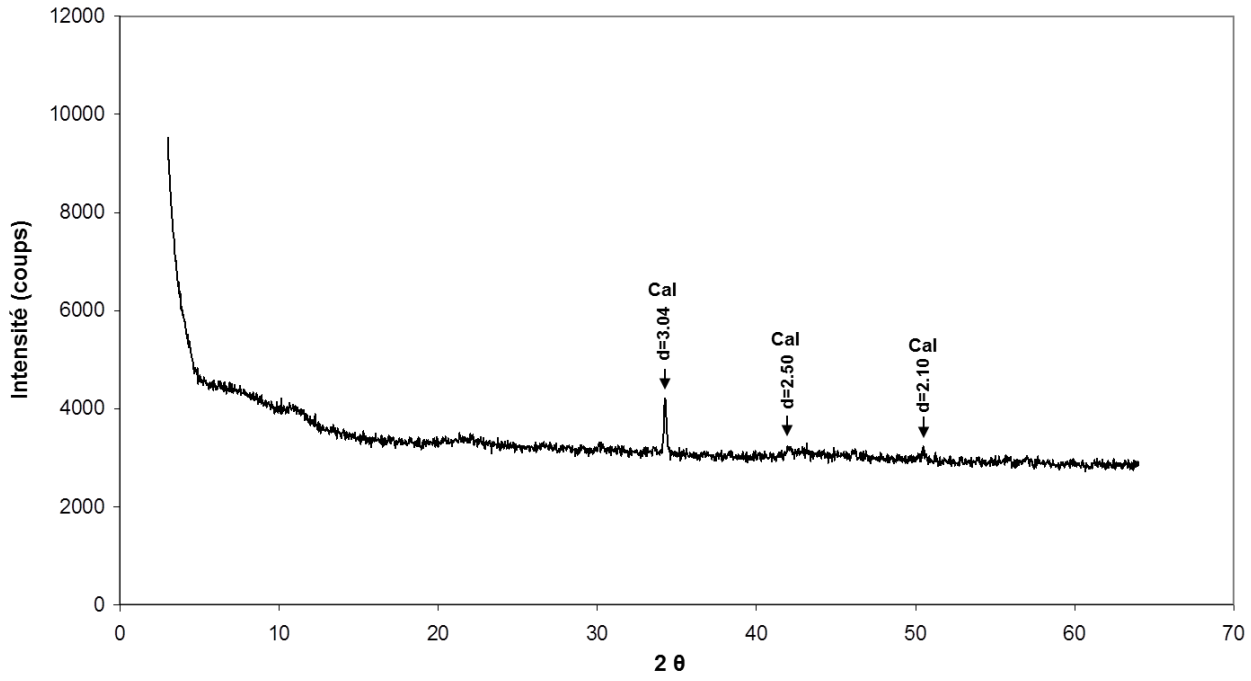


Figure 14 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 14 (83-91 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.

Couche 16 (93-100 cm)

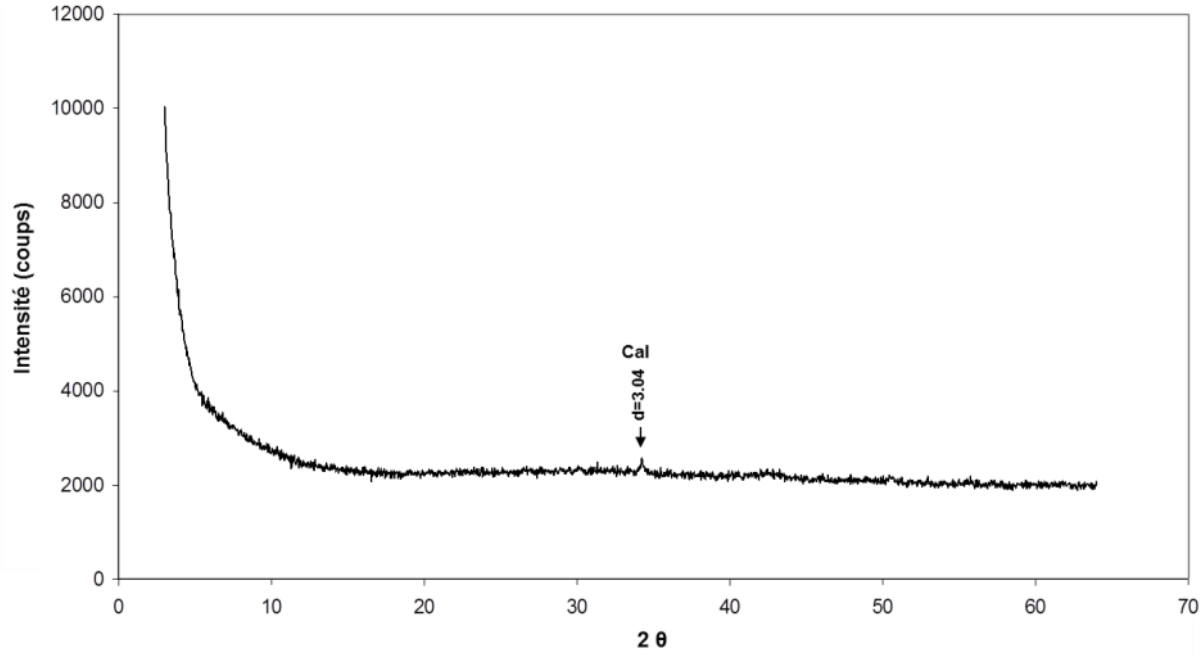


Figure 15 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 16 (93-100 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.

Couche 18 (112-134 cm)

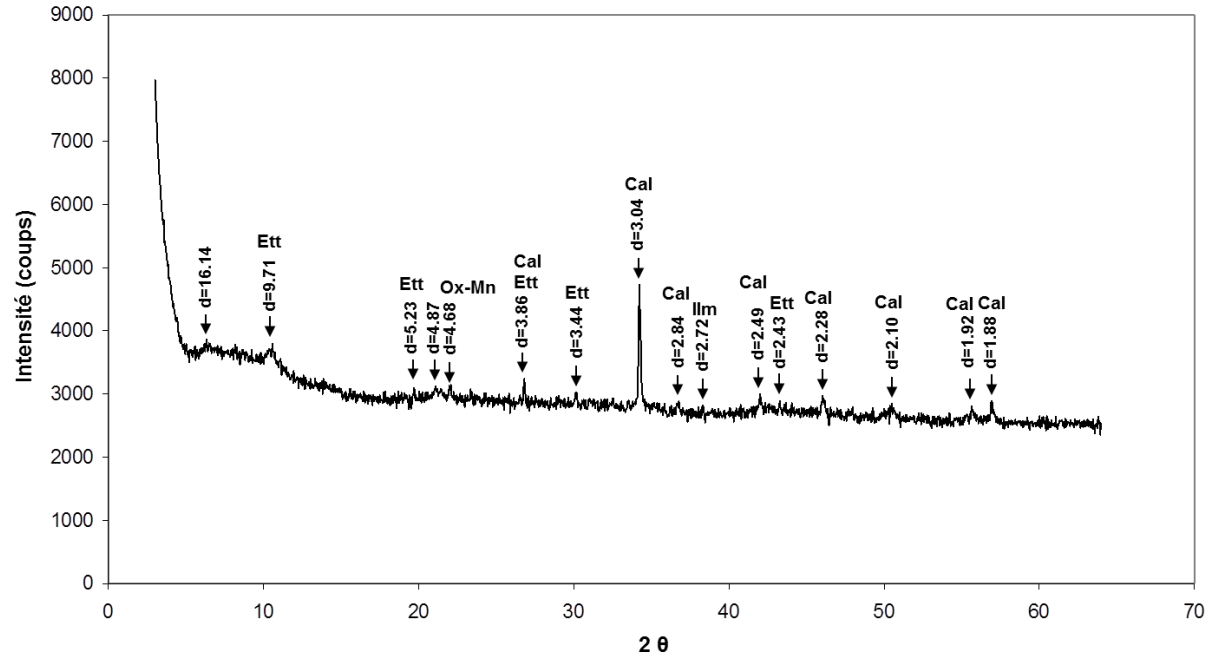


Figure 16 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 18 (112-134 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ett : ettringite ; Ilm : ilménite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

Couche 19 (135-140 cm)

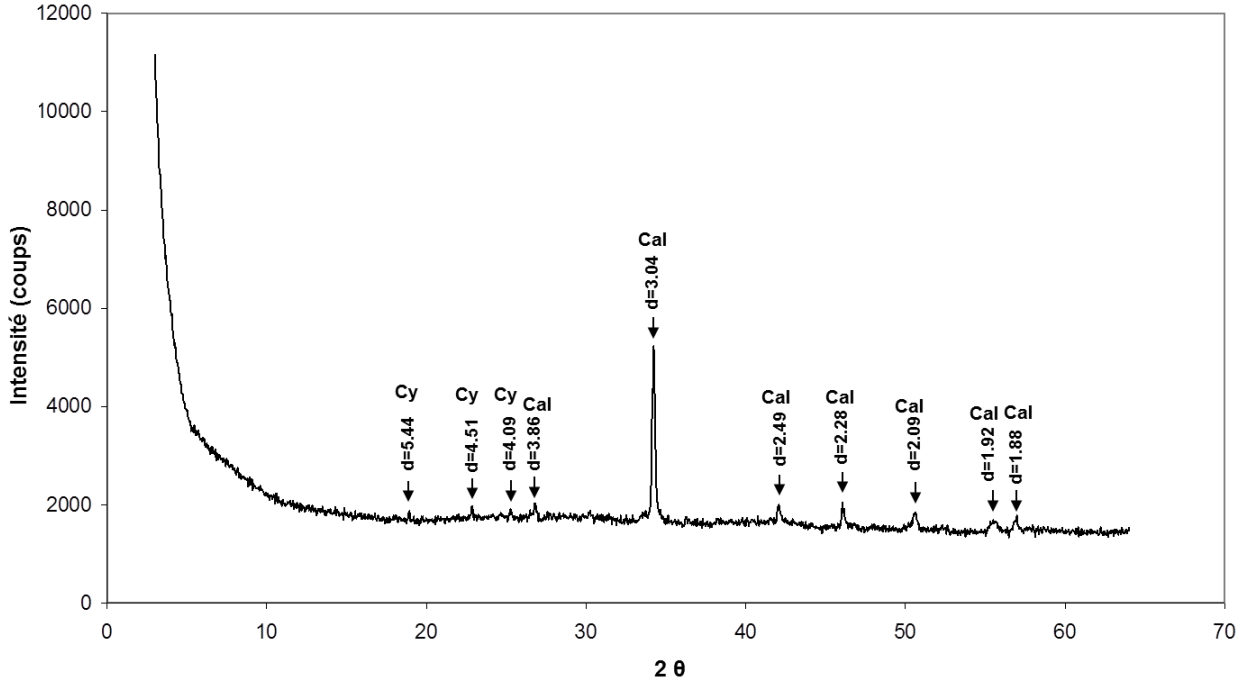


Figure 17 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 19 (135-140 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Cy : composé cyanuré $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$

Couche 22 (150-165 cm)

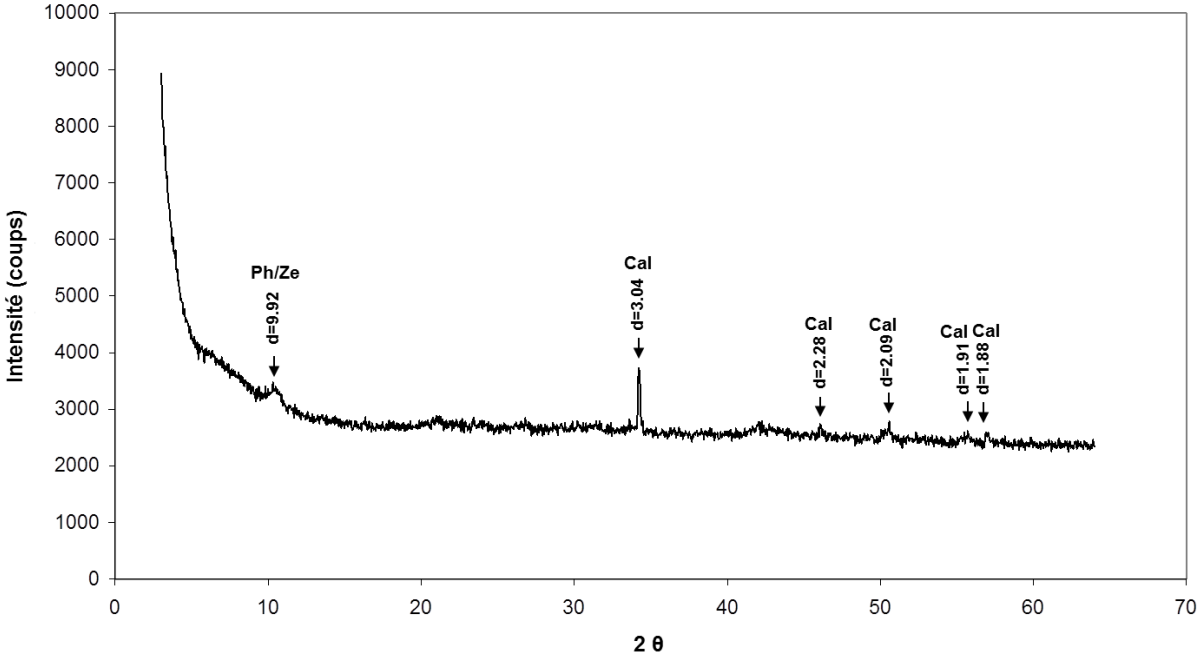


Figure 18 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global du couche 22 (150-165 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ph/Ze : phyllosilicate à 3 couches non gonflants (illite ou mica) ou zéolites de type heulandite.

Couche 23 (165-180 cm)

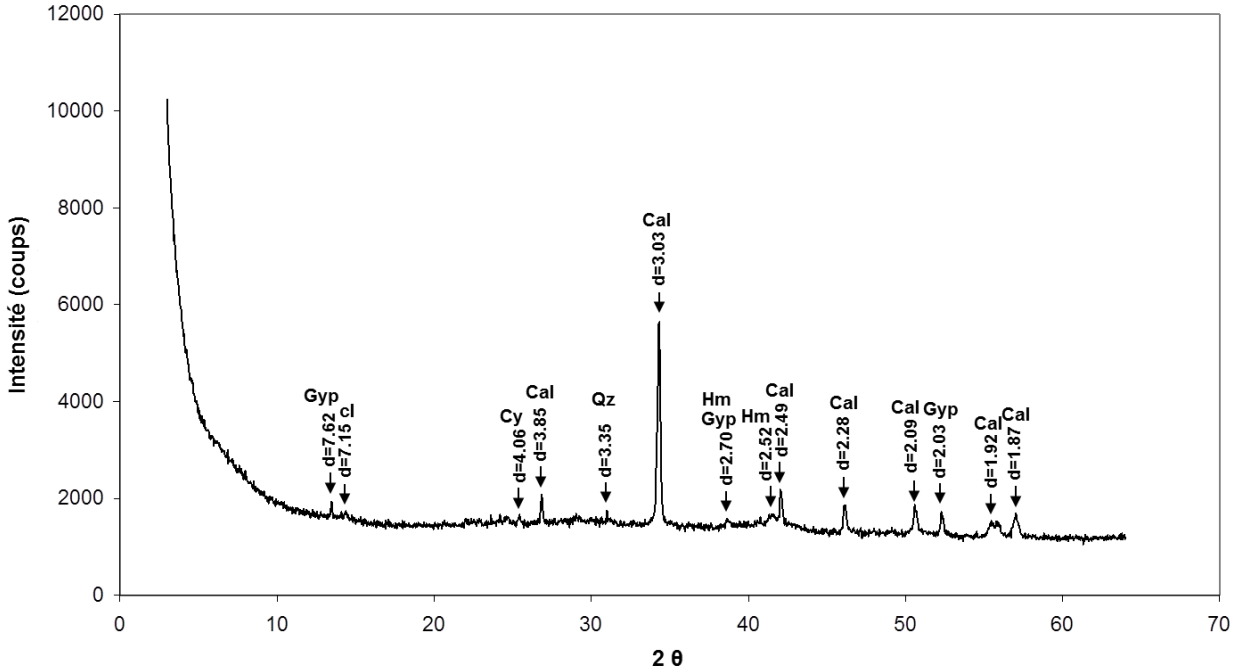


Figure 19 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global du couche 23 (165-180 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite ou hydroxyde double lamellaire) ; Gyp : gypse ; Hm : hématite ; Cy : composé cyanuré $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$

Couche 24 (> 180 cm)

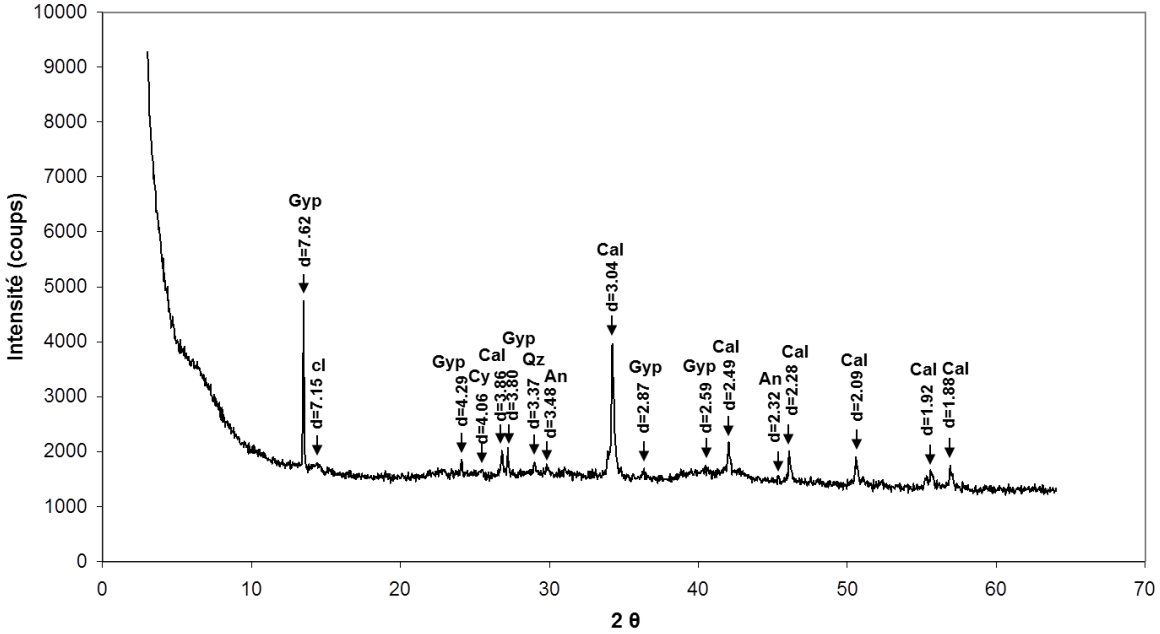


Figure 20 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 24 (>180 cm) du Technosol

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. An : anhydrite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite ou hydroxyde double lamellaire) ; Gyp : gypse ; Qz : quartz ; Cy : composé cyanuré $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2.9H_2O$

Annexe 1-5 : Spectroscopie infrarouge sur les 12 couches étudiées le long du profil du Technosol

Couche 1 (0-18 cm)

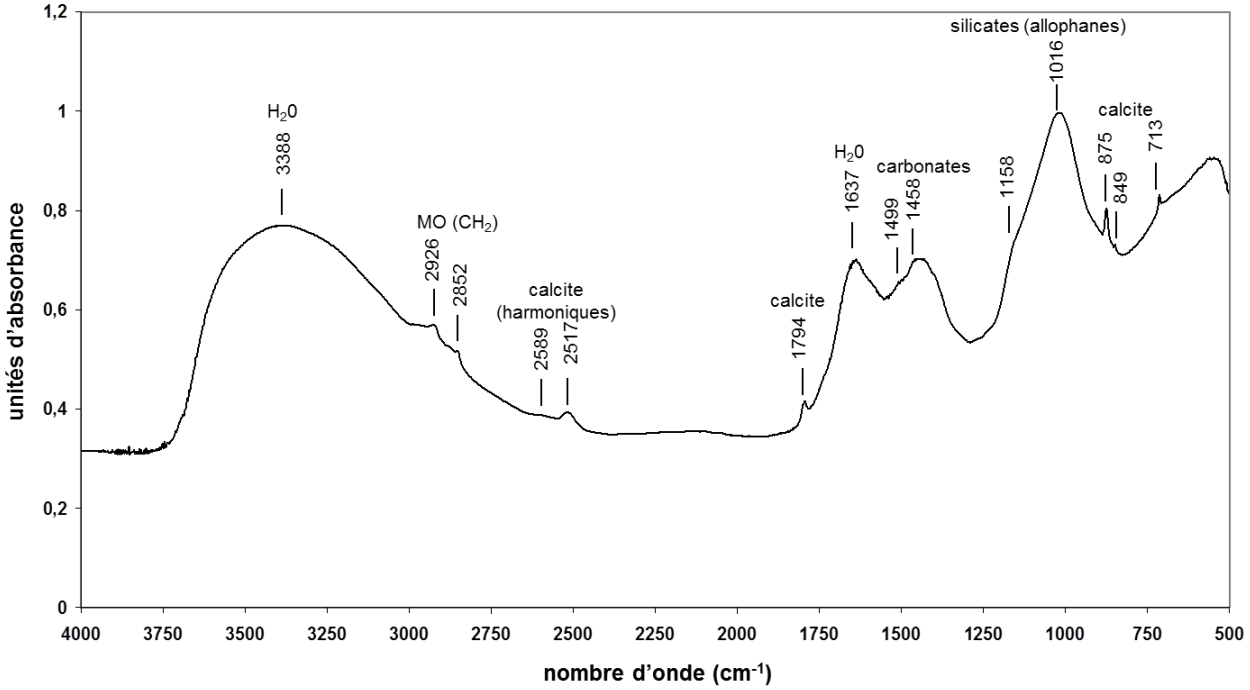


Figure 21 : Spectre infrarouge obtenu pour l'échantillon global de la couche 1 (0-18 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 2 (18-26 cm)

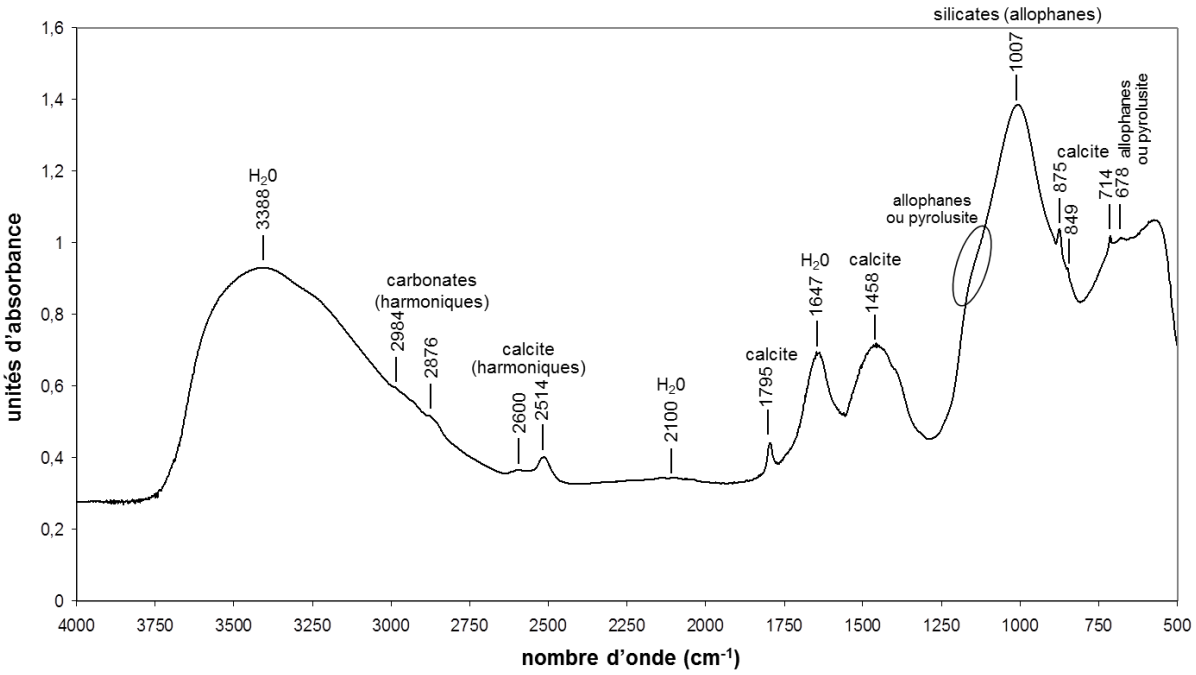


Figure 22 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 2 (18-26 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 9 (42-55 cm)

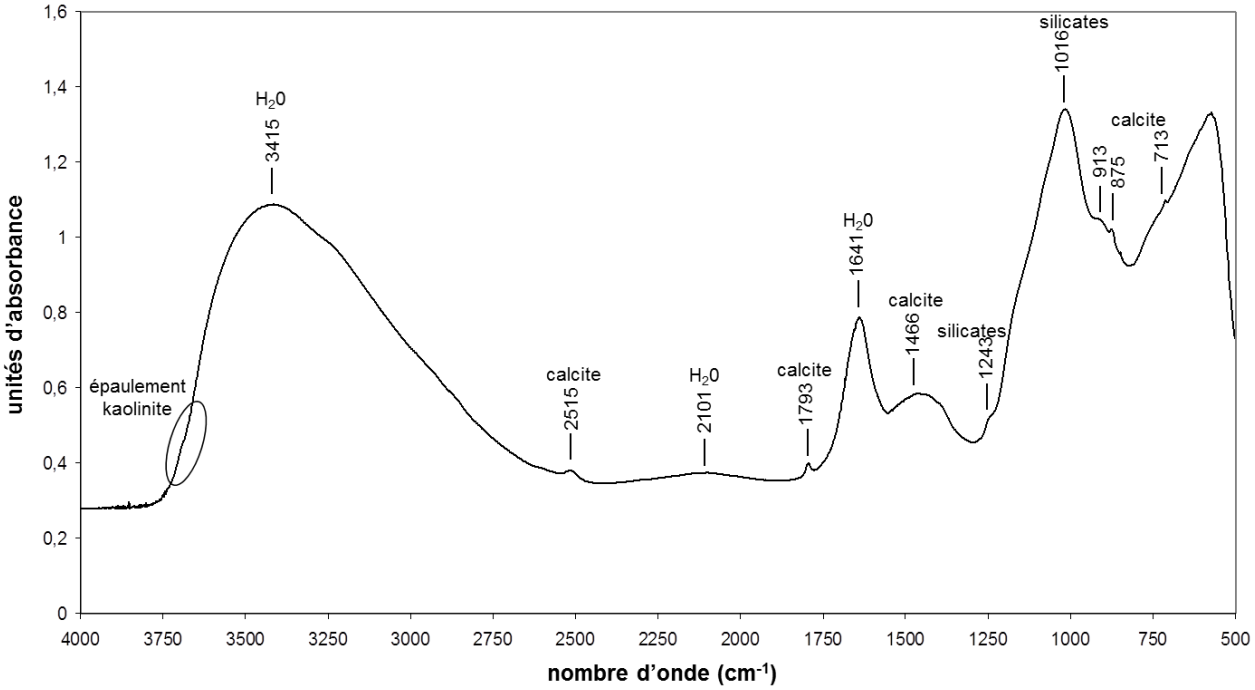


Figure 23 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 9 (42-55 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 11 (65-68 cm)

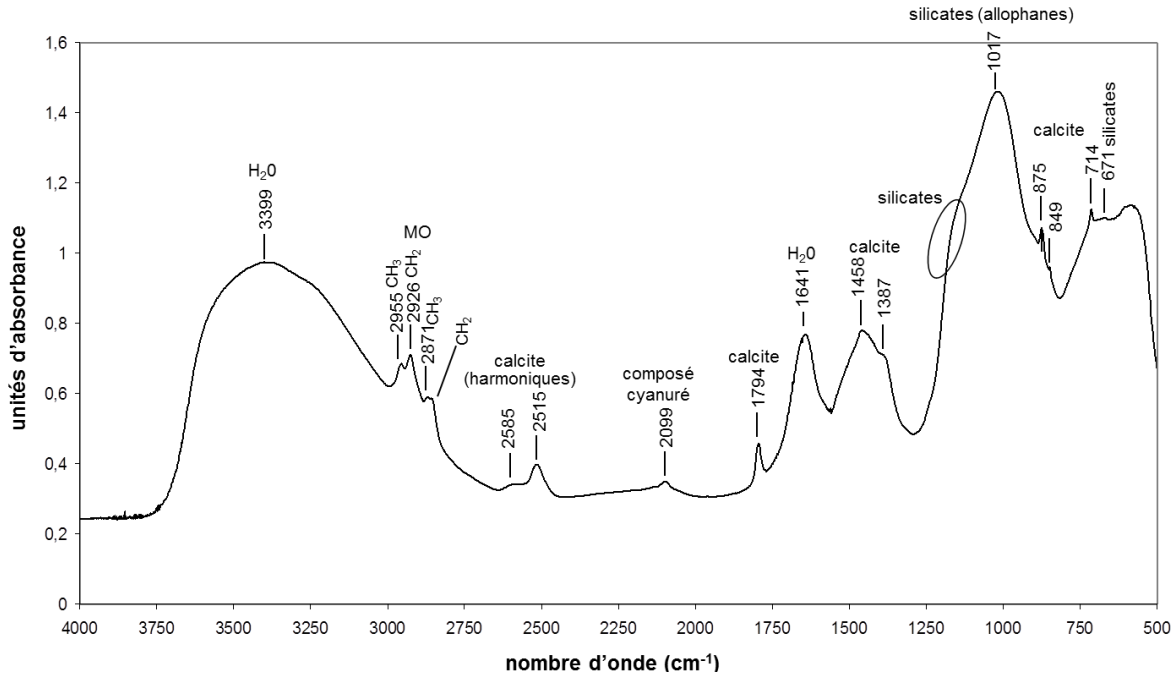


Figure 24 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 11 (65-68 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 12 (68-82 cm)

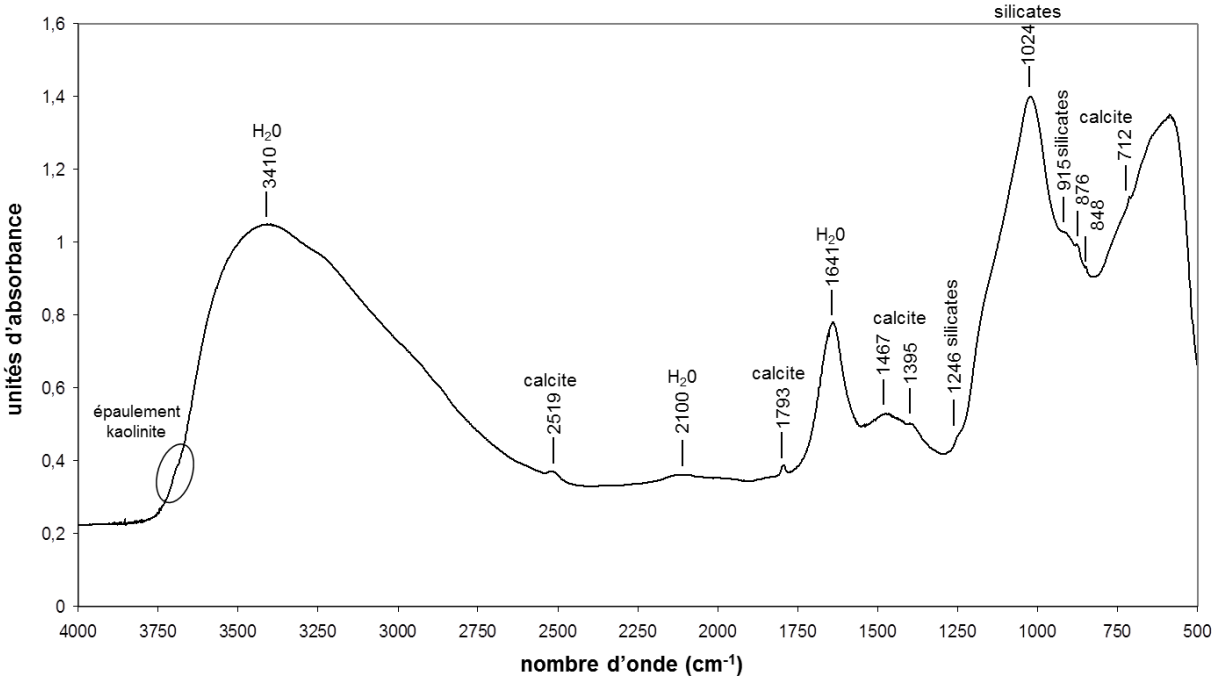


Figure 25 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 12 (68-82 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 14 (83-91 cm)

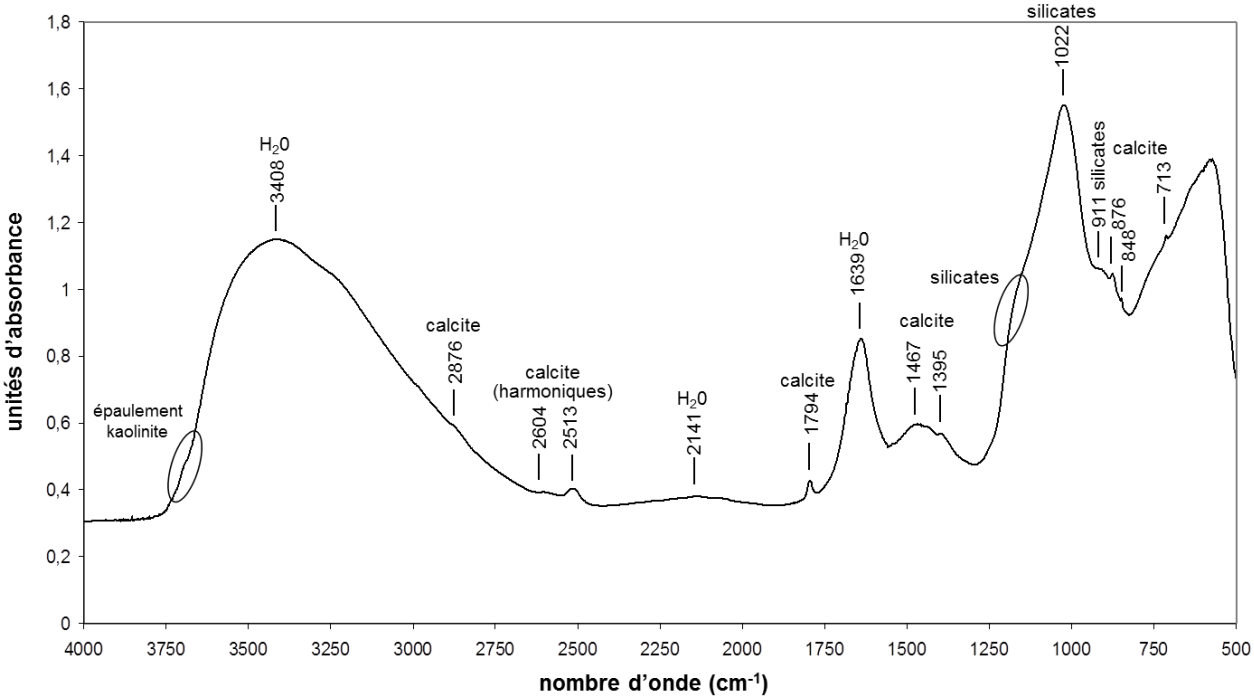


Figure 26 : Diffractogramme obtenu pour l'échantillon global de la couche 14 (83-91 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 16 (93-100 cm)

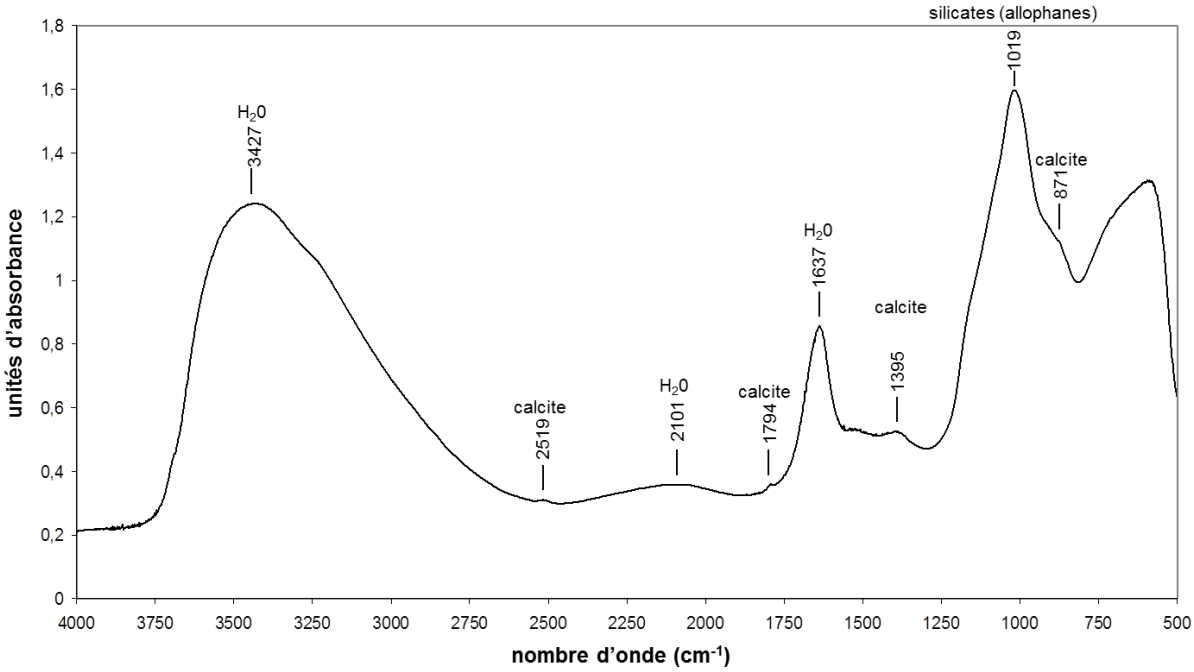


Figure 27 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 16 (93-100 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 18 (112-134 cm)

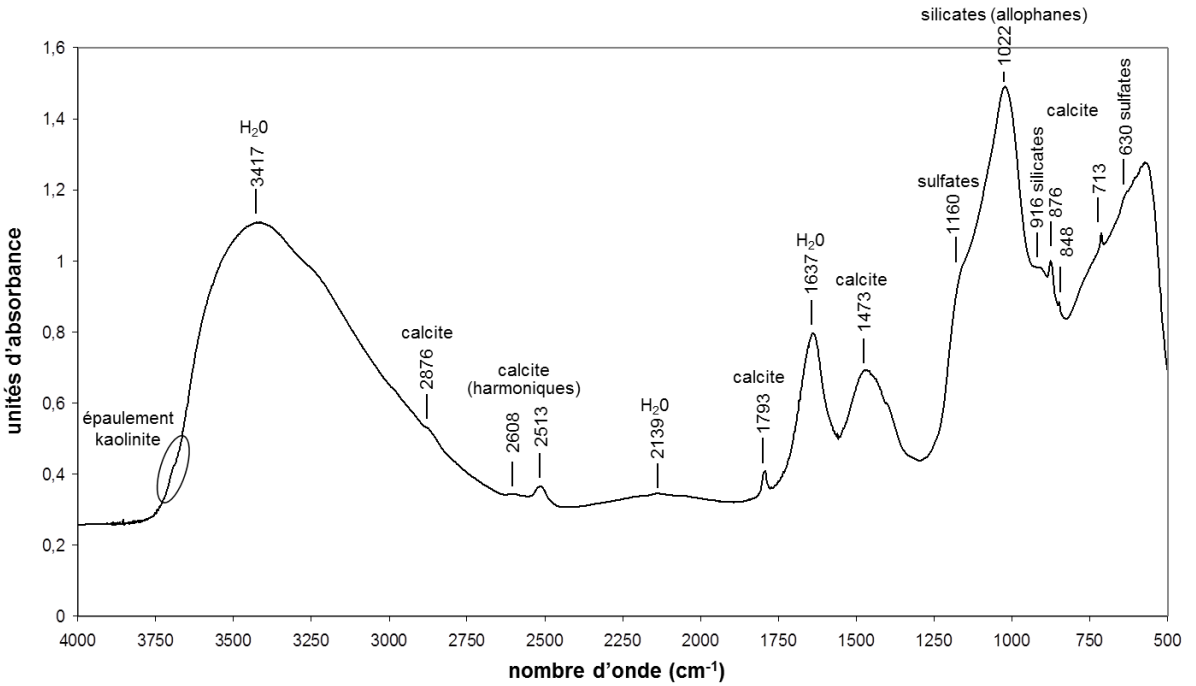


Figure 28 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 18 (112-134 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 19 (135-140 cm)

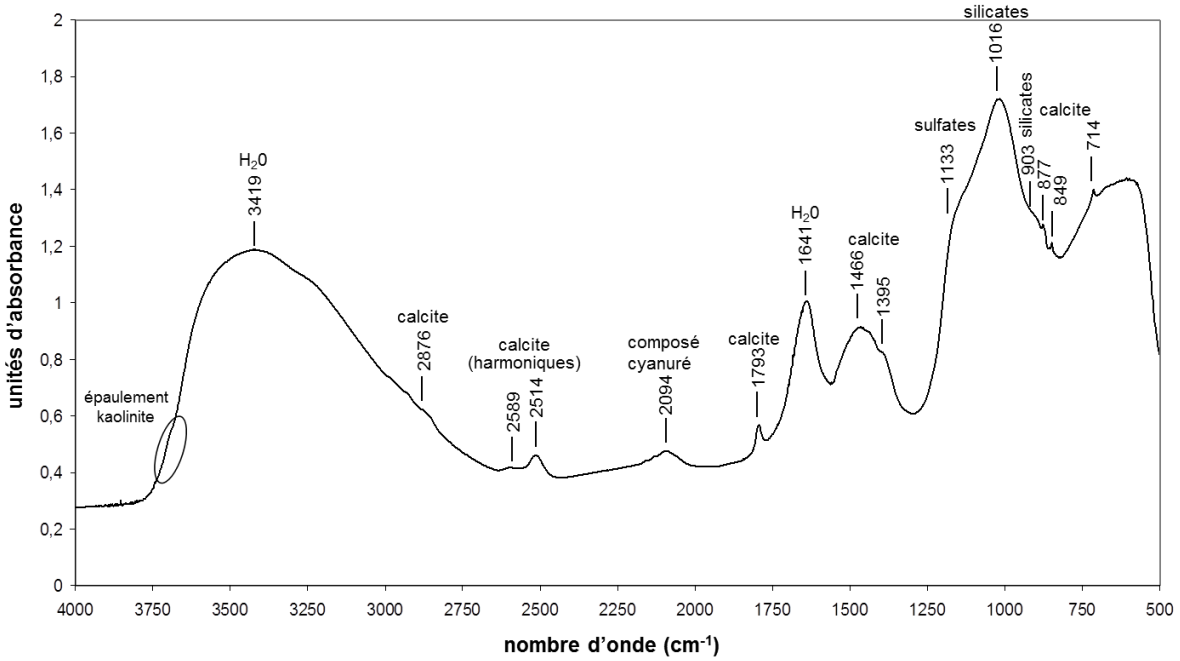


Figure 29 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 19 (135-140 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 22 (150-165 cm)

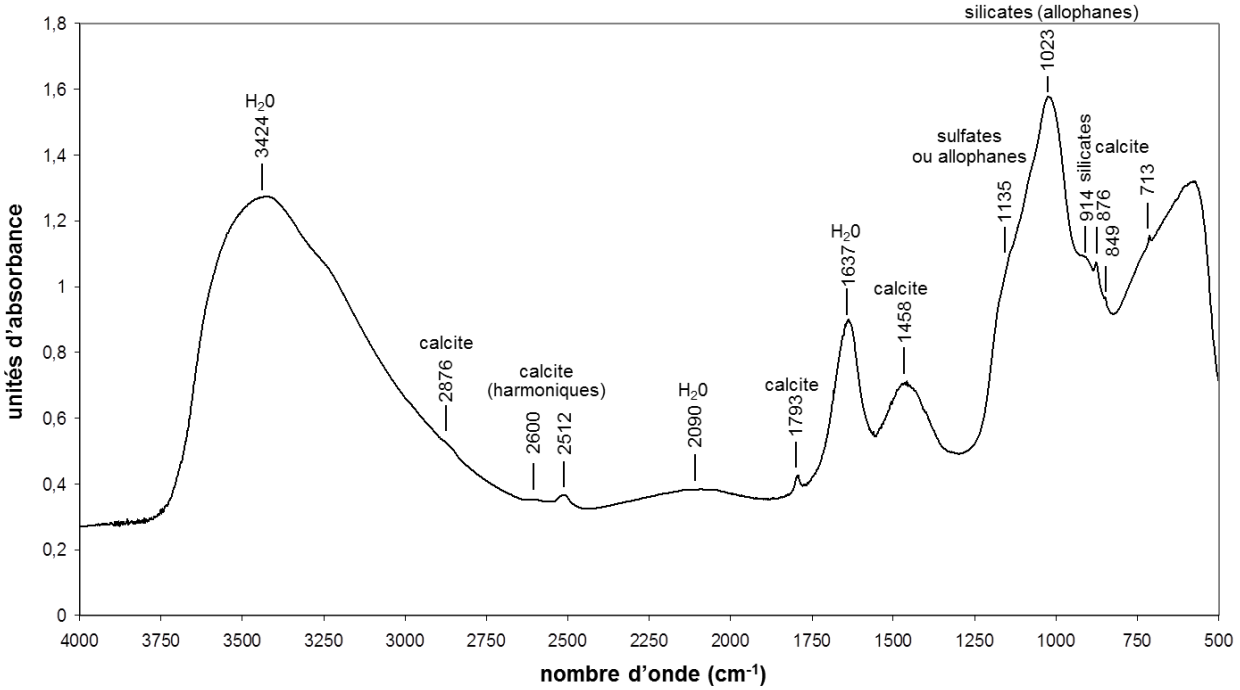


Figure 30 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 22 (150-165 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 23 (165-180 cm)

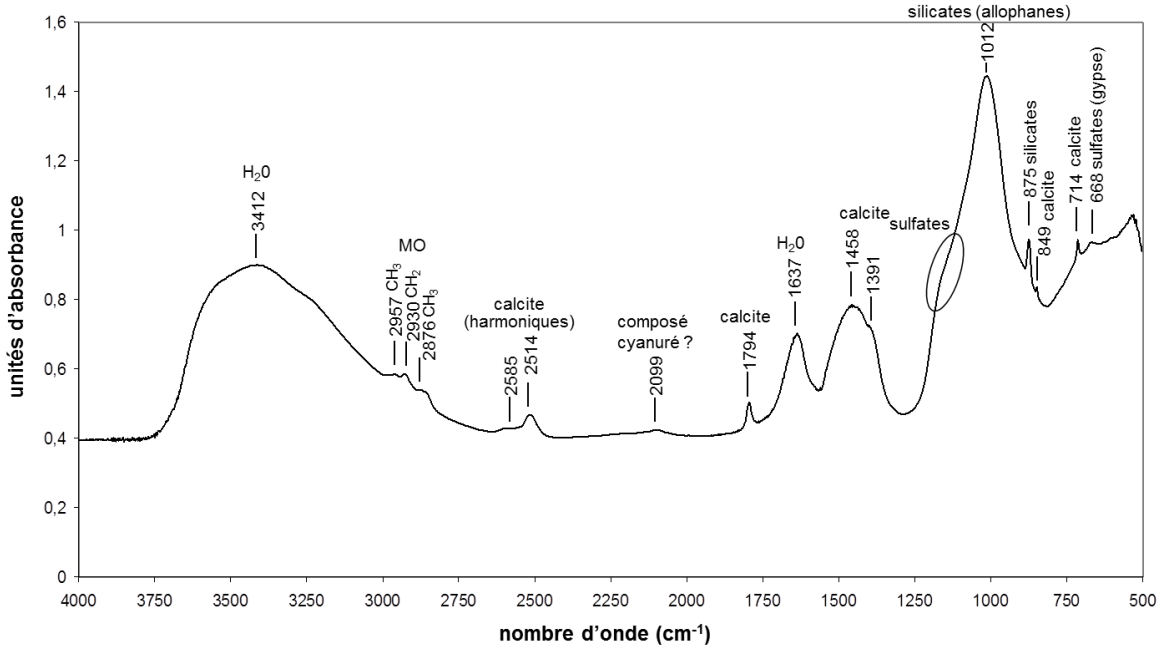


Figure 31 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 23 (165-180 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Couche 24 (> 180 cm)

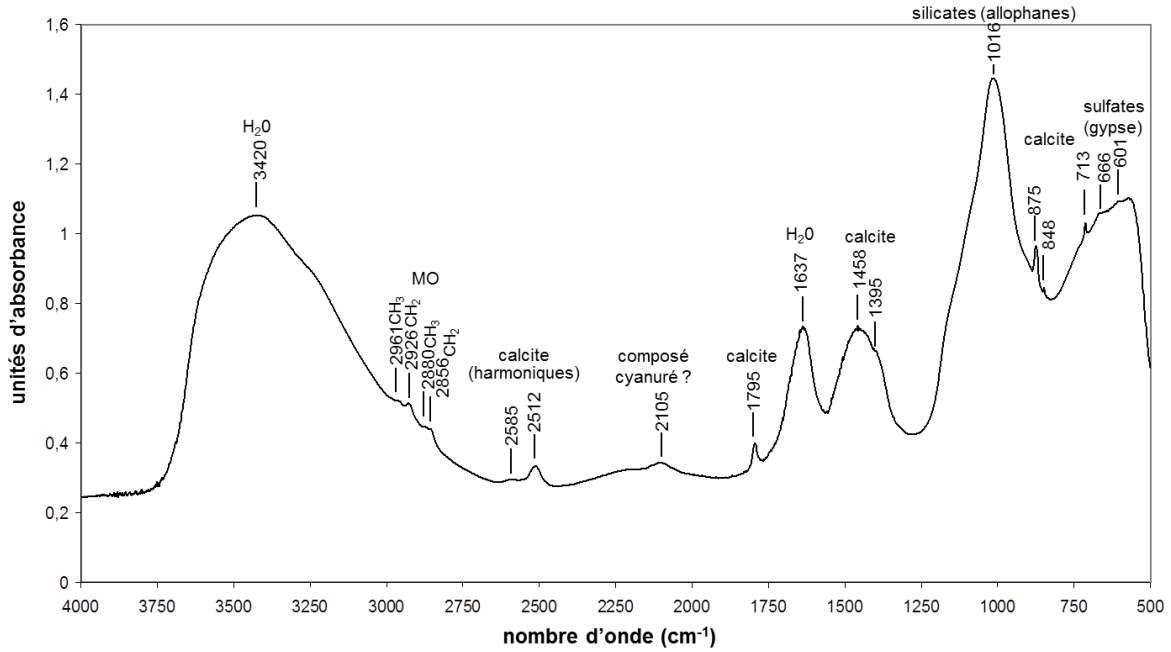


Figure 32 : Spectre IR obtenu pour l'échantillon global de la couche 24 (>180 cm) du Technosol

Les principales bandes d'absorption sont annotées avec le nombre d'onde correspondant exprimé en cm^{-1} et leur interprétation en termes de liaisons et de phases.

Annexe 1-6 : Analyses par spectroscopie Mössbauer

1. Exploitation des données

Obtention du spectre

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonnante de rayons γ émis lors d'une transition nucléaire d'un élément source par des noyaux d'atomes d'un solide. Les photons γ émis lors d'une transition nucléaire ont une énergie quantifiée. Lorsque cette énergie est apportée par un photon à un noyau de l'échantillon du même isotope que celui de la source, le noyau passe de l'état fondamental à un état excité et absorbe le photon. Il en résulte un spectre d'absorption.

Pour remédier au décalage des couches d'énergie pouvant exister entre les noyaux de la source et ceux de l'échantillon, l'énergie des photons émis est modulée, par effet Döppler, en appliquant une vitesse variable à la source. La source est animée d'un mouvement avec une accélération constante et une vitesse variable de quelques $mm.s^{-1}$ et un comptage des impulsions est réalisé pour chaque vitesse.
Le spectre résultant consiste en le tracé de l'intensité (en coups) en fonction de la gamme de vitesse (en $mm.s^{-1}$). Le spectre est traité pour modéliser les points expérimentaux avec une courbe globale, qui est déconvoluée en profils élémentaires ; chaque profil correspondant à un site du Fe et une ou plusieurs phases.

Paramètres mesurés

Trois paramètres principaux, caractérisant les interactions électromagnétiques entre les distributions de charges nucléaires et électroniques, sont mesurés sur les courbes résultant de la déconvolution du spectre :

- le déplacement isomérique (δ)

Il correspond à un décalage entre les raies d'absorption et d'émission dont les couches fondamentaux et excités sont déplacés du fait d'une interaction électrique entre la charge du noyau et les charges électroniques environnantes. Sa valeur caractérise l'état d'oxydation de l'atome résonnant.
Il est donné par la position du centre de gravité du doublet central par rapport à l'origine des énergies (vitesse nulle) et est exprimé en $mm.s^{-1}$.

- l'éclatement quadrupolaire (D ou Δ)

Les électrons créée un gradient de champ électrique, qui lève la dégénérescence de chaque couche de spin I ($I \geq 1$). Pour le fer, deux transitions sont ainsi permises et deux raies sont obtenues soit un doublet. L'éclatement quadrupolaire, exprimé en $mm.s^{-1}$, correspond à l'écart entre ces deux raies.

- le champ magnétique hyperfin (H)

L'interaction dipolaire magnétique, résultant de l'interaction entre le moment magnétique nucléaire m du noyau et un champ magnétique interne (ou externe) au solide, lève la dégénérescence des couches de spin I dégénéré (2I+1) fois. Dans le cas du fer, six transitions sont permises qui donneront chacune une raie sur le spectre, soit un sextuplet.
Cette grandeur est pratiquement égale à la distance entre les deux pics externes du sextuplet et est proportionnel au champ magnétique. Elle renseigne sur le degré d'ordre magnétique.

Chaque sous-courbe correspond soit à une phase (à un site du Fe) soit à un mélange de phases. Les phases non ordonnées magnétiquement (paramagnétiques) sortent sous forme de doublets tandis que les phases magnétiques sont sous forme de sextuplets. L'identification des phases reposent sur les valeurs des paramètres (déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire et champ magnétique) calculés à partir des courbes. L'aire sous la courbe permet de quantifier l'abondance relative par rapport au fer total de chacune des phases identifiées.

2. Analyses des spectres obtenus

Couche 1 (0-18 cm)

L'analyse du spectre Mössbauer obtenu pour la couche 1 (Figure 33) indique la présence de phases non magnétiquement ordonnées (doublets) avec du Fe^{2+} et du Fe^{3+}. Un site du Fe^{3+} pourrait être attribué à de la ferrihydrite, qui représenterait 19 % du fer total. Les deux autres sites de Fe^{2+} et de Fe^{3+}, représentant

respectivement 14 et 8 % du fer total, pourraient révéler la présence de Fe dans des phases silicatées argileuses.

Les phases magnétiques (sextuplets) pourraient correspondre à de la goethite (33 % du fer total), de l'hématite (22 % du fer total) et du fer métallique (4 % du fer total) (Tableau 8 8).

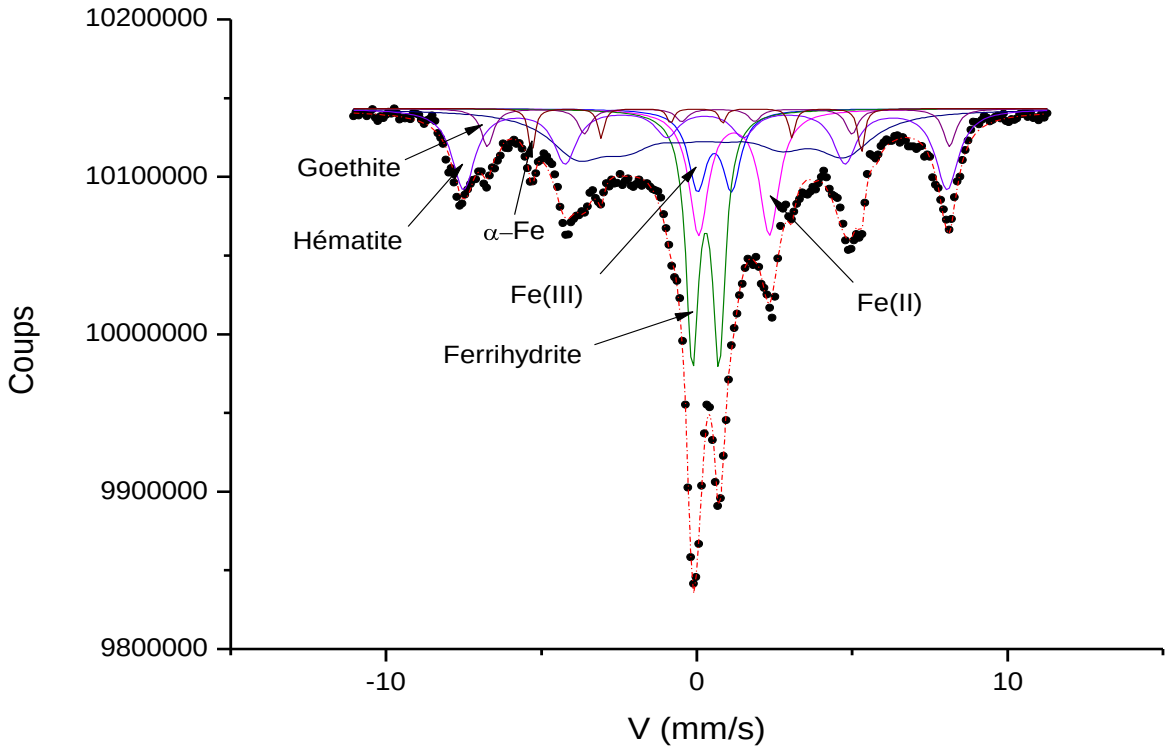


Figure 33 : Spectre Mössbauer par transmission obtenu pour l'échantillon global de la couche 1 (0-18 cm) mettant en évidence les sites du Fe^{2+} et du Fe^{3+} (probablement liés à des minéraux argileux) et les différentes phases du Fe identifiées

La courbe globale (en pointillés rouges) suit au mieux les points expérimentaux (fit avec des courbes lorentziennes) et les sous-courbes (en couleur) résultent de la déconvolution de la courbe globale en profils élémentaires, correspondant soit à site du Fe.

Tableau 8 : Paramètres de déconvolution du spectre Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire et champ magnétique hyperfin) et contribution des phases minérales ferrifères identifiées pour la couche 1 (0-18 cm)

phase	déplacement isomérique (δ) $mm.s^{-1}$	éclatement quadrupolaire (D) $mm.s^{-1}$	champ magnétique (H) kOe	abondance relative %
Phases paramagnétiques (doublets)				
Fe (III) - ferrihydrite	0,28	0,86		19
Fe(II) - argile	1,20	2,28		14
Fe(III) - argile	0,57	1,1		8
Phases magnétiques (sextuplets)				
goethite	0,34-0,69		267-460	33
hématite	0,27		482	22
fer métallique	-0,01		329	4

L'abondance relative des phases est exprimée en % du Fe total de l'échantillon.

Couche 2 (18-26 cm)

L'analyse du spectre Mössbauer obtenu pour la couche 2 (18-26 cm) montre la présence de phases non magnétiquement ordonnées (doublets) avec du Fe^{2+} et du Fe^{3+}(Figure 34). Le site ferrique, qui représente 33 % du fer total, pourrait être attribué à de la ferrihydrite, à laquelle peut éventuellement s'ajouter des phases silicatées argileuses ferriques. Le site ferreux pourrait correspondre à des phases silicatées argileuses ferreuses et représente 15 % du fer total.

Les phases magnétiques (sextuplets) pourraient correspondre à de la goethite (26 % du fer total), de l'hématite (18 % du fer total) et du fer métallique (7 % du fer total) (

Tableau 9).

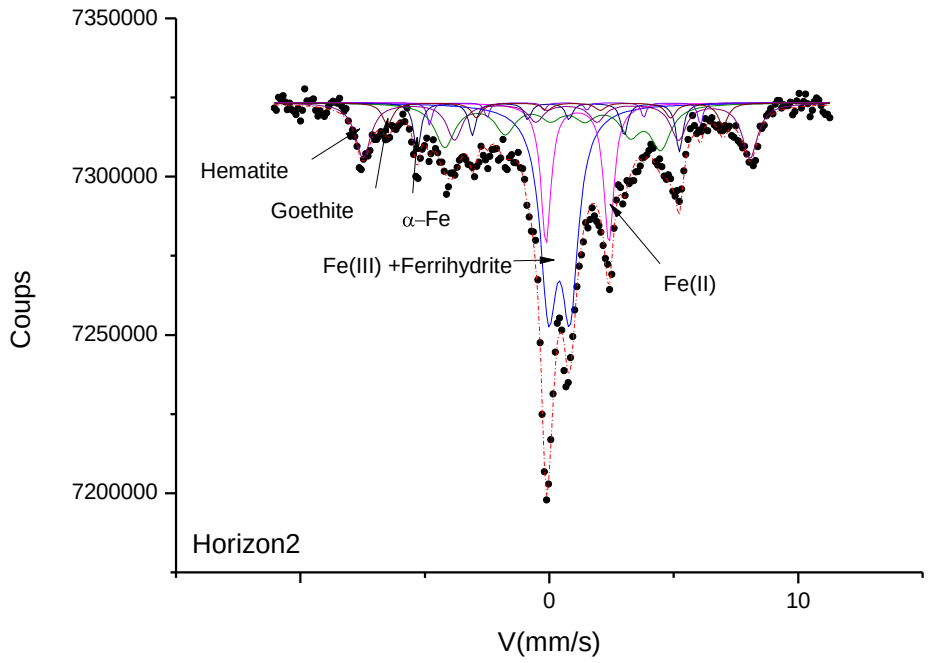


Figure 34 : Spectre Mössbauer par transmission obtenu pour l'échantillon global de la couche 2 (18-26 cm) mettant en évidence les sites du Fe^{2+} et du Fe^{3+} (probablement liés à des minéraux argileux) et les différentes phases du Fe identifiées

La courbe globale (en pointillés rouges) suit au mieux les points expérimentaux (fit avec des courbes lorentziennes) et les sous-courbes (en couleur) résultent de la déconvolution de la courbe globale en profils élémentaires, correspondant soit à site du Fe.

Tableau 9 : Paramètres de déconvolution du spectre Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire et champ magnétique hyperfin) et contribution des phases minérales ferrifères identifiées pour la couche 2 (18-26 cm)

phase	déplacement isomérique (δ) mm.s^{-1}	éclatement quadrupolaire (D) mm.s^{-1}	champ magnétique (H) kOe	abondance relative %
Phases paramagnétiques (doublets)				
ferrihydrite (+ Fe(III) –argile)	0,40	0,86		34
Fe(II) - argile	1,13	2,53		15
Phases magnétiques (sextuplets)				
goethite	0,44-0,64		269-337	21
hématite	0,49		482	18

fer métallique	-0,04	327	7

L'abondance relative des phases est exprimée en % du Fe total de l'échantillon.

Couche 23 (165-180 cm)

L'analyse du spectre Mössbauer obtenu pour la couche 23 (165-180 cm) montre la présence de phases non magnétiquement ordonnées (doublets) avec du Fe^{2+} et du Fe^{3+} (Figure 35). Le site ferrique, qui représente 42 % du fer total, pourrait être attribué à de la ferrihydrite, à laquelle peut éventuellement s'ajouter des phases silicatées argileuses ferriques. Le site ferreux pourrait correspondre à des phases silicatées argileuses ferreuses et représente 11 % du fer total.

Les phases magnétiques (sextuplets) pourraient correspondre à de la goethite (22 % du fer total), de l'hématite (10 % du fer total) et du fer métallique (15 % du fer total) (

Tableau 10).

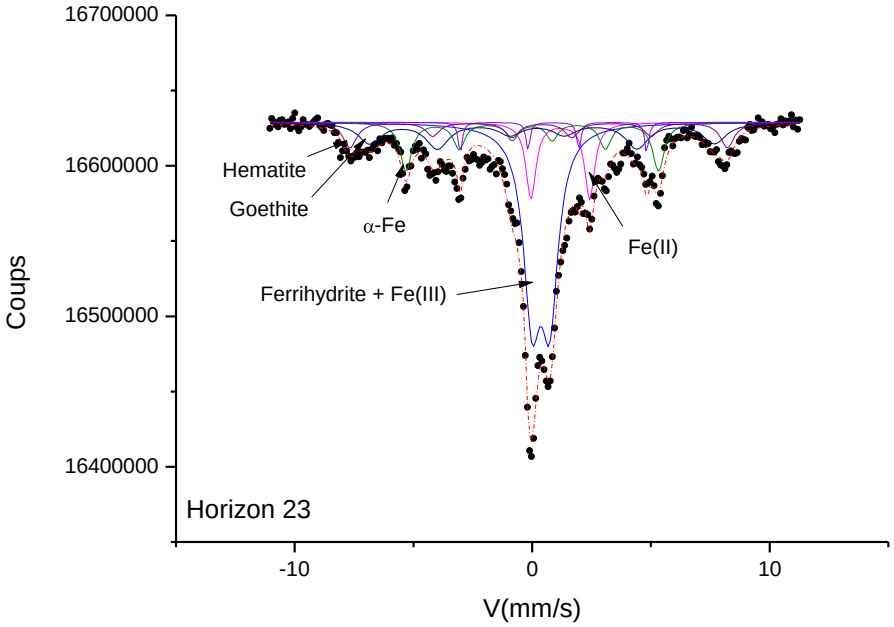


Figure 35 : Spectre Mössbauer par transmission obtenu pour l'échantillon global de la couche 23 (165-180 cm) mettant en évidence les sites du Fe^{2+} et du Fe^{3+} (probablement liés à des minéraux argileux) et les différentes phases du Fe identifiées

La courbe globale (en pointillés rouges) suit au mieux les points expérimentaux (fit avec des courbes lorentziennes) et les sous-courbes (en couleur) résultent de la déconvolution de la courbe globale en profils élémentaires, correspondant soit à site du Fe.

Tableau 10 : Paramètres de déconvolution du spectre Mössbauer (déplacement isomérique, éclatement quadrupolaire et champ magnétique hyperfin) et contribution des phases minérales ferrifères identifiées pour la couche 23 (165-180 cm)

phase	déplacement isomérique (δ)	éclatement quadrupolaire (D)	champ magnétique (H)	abondance relative
	$mm.s^{-1}$	$mm.s^{-1}$	kOe	%
Phases paramagnétiques (doublets)				
ferrihydrite (+ Fe(III) –argile)	0,37	0,74		42
Fe(II) - argile	1,18	2,47		11
Phases magnétiques (sextuplets)				

goethite	0,32-0,48	420-450	22
fer métallique	0,002	330	15
hématite	0,34	493	10

L'abondance relative des phases est exprimée en % du Fe total de l'échantillon.

3. Quantification des composés du fer

Quantification

La spectrométrie Mössbauer permet d'obtenir l'abondance relative des composés du fer détectés par rapport à la quantité totale en fer des échantillons. Ainsi, les phases ferrifères majeures sont la ferrihydrite et/ou des phases silicatées riches en Fe^{3+} ainsi que de la goethite (Tableau 11).

Tableau 11 : Estimation des teneurs des différentes phases minérales ferrifères identifiées par spectrométrie Mössbauer pour les couches 1 (0-18 cm), 2 (18-26 cm) et 23 (165-180 cm)

phases minérales	couche 1		couche 2		couche 23	
	% Fe_{total}	$g.kg^{-1}$	% Fe_{total}	$g.kg^{-1}$	% Fe_{total}	$g.kg^{-1}$
ferrihydrite et Fe(III)-argile	27	58	34	44	42	51
Fe(II)-argile	14	30	15	20	11	13
goethite	33	71	21	27	22	27
hématite	22	47	18	24	10	12
fer métallique	4	9	7	9	15	18

L'abondance relative des phases est exprimée en % du Fe total de l'échantillon et les teneurs calculées à partir des teneurs totales en Fe sont exprimées en $g.kg^{-1}$.

Comparaison avec d'autres analyses

La comparaison des teneurs en ferrihydrite estimées à partir des extractions à l'oxalate selon la méthode de Tamm et de la quantification en spectroscopie Mössbauer montre que les teneurs obtenues en spectroscopie Mössbauer sont plus faibles (Tableau 12). La différence est particulièrement marquée pour la couche 1, pour laquelle la teneur en ferrihydrite par extraction est de 107 $g.kg^{-1}$ et par spectroscopie Mössbauer de 41 $g.kg^{-1}$. Cet écart pourrait indiquer la dissolution d'autres phases lors de l'extraction à l'oxalate, telles que la magnétite et surtout des allophanes et donc la solubilisation du fer qui leur est associé. Pour les couches 2 et 23, le doublet ferrique pourrait être attribué en totalité à la ferrihydrite.

Cependant, la magnétite n'est pas détectée en spectroscopie Mössbauer dans la couche 1 et l'aimantation spontanée sous le passage d'un aimant, qui met en évidence la présence de phases ferri- ou ferromagnétiques, telles que la magnétite et la maghémite, est relativement faible dans cette couche. En revanche, la diffraction des rayons X révèle la présence de magnétite dans la couche 1. Ainsi, le couche de surface contient sûrement de la magnétite mais en très faibles quantités.

Tableau 12 : Comparaison des teneurs en ferrihydrite estimées à partir des extractions à l'oxalate (méthode de Tamm) et à partir de la spectroscopie Mössbauer

couche	profondeur	Fe_{total}	Fe_o	abondance relative sur Fe_{total}	ferrihydrite (oxalate)	ferrihydrite (Mössbauer)
	cm	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	%	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$
1	0 - 18	215	63	19	107	41
2	18 - 26	131	32	34	55	44
23	165 - 180	123	38	42	64	51

Les teneurs en ferrihydrite sont estimées à partir des teneurs en Fe extraites à l'oxalate (Fe_o) selon la formule suivant : 1,7 Fe_o (Childs, 1985) et à partir de l'abondance relative par rapport au fer total calculée à partir du spectre Mössbauer.

Annexe 1-7 : Extractions de Tamm et de Mehra-Jackson

Les extractions selon les méthodes de Tamm (oxalate) et de Mehra-Jackson (citrate-bicarbonate-dithionite) permettent de déterminer les formes des éléments constitutifs Si, Al, Fe et Mn, qui sont des éléments majeurs du système.

Formes de Al et Si (aluminosilicates)

Les teneurs en Si extrait à l'oxalate (Si_o) varient entre 4 et 32 $g.kg^{-1}$ selon les couches alors que les teneurs en Si extrait au CBD (Si_d) sont plus faibles et constantes le long du profil avec des valeurs comprises entre 3 et 4 $g.kg^{-1}$. De manière similaire au Si, les teneurs en Al_o varient de 12 à 28 $g.kg^{-1}$ le long du profil tandis que les teneurs en Al_d sont plus faibles ou égales à celles en Al_o et sont comprises entre 6 et 21 $g.kg^{-1}$ (Tableau 13). Des teneurs supérieures en Si_o et Al_o par rapport à celles en Si_d et Al_d indiquent une dissolution préférentielle des aluminosilicates dans l'oxalate en raison de leur sensibilité à l'acidité (Jeanroy, 1983). Ces aluminosilicates sont caractérisés par un rapport molaire Al_o/Si_o entre 0,8 et 3 (Tableau 13).

Tableau 13 : Teneurs en Al et en Si totales (Al_t et Si_t) et extraites à l'oxalate (Al_o et Si_o) et au citrate-bicarbonate-dithionite (Al_d et Si_d)

couche	profondeur	extractions et totaux						rapports		
		Al_o	Al_d	Al_t	Si_o	Si_d	Si_t	Al_o/Al_t	Si_o/Si_t	Al_o/Si_o
	cm	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	%	%	rapport molaire
1	0 - 18	18	10	36	20	3,7	62	52	32	1,0
2	18 - 26	27	10	58	32	3,2	101	47	32	0,9
9	42 - 55	19	21	56	7,1	3,6	57	34	12	2,8
11	65 - 68	28	6,9	54	28	2,6	123	53	23	1,1
12	68 - 82	14	13	41	6,1	3,5	62	35	10	2,4
14	82 - 91	14	13	41	4,9	3,2	82	35	6,0	3,0
16	93 - 112	22	17	50	11	3,8	88	44	13	2,0
18	112 - 134	12	12	34	4,4	3,2	54	35	8,1	2,8
19	135 - 150	26	14	56	19	3,4	109	47	17	1,4
22	150 - 165	18	15	49	7,1	3,5	82	36	8,6	2,6
23	165 - 180	16	6,0	38	16	2,9	93	42	17	1,1
24	> 180	18	9,3	38	24	3,3	79	49	30	0,8

Les teneurs sont exprimées en $g.kg^{-1}$ de sol séché à 105°C.

Formes du Fe

Les teneurs en Fe extrait à l'oxalate (Fe_o), qui correspond au fer sous forme amorphe et d'oxydes mal cristallisées et/ou associé aux allophanes, varient de 1 à 63 g kg^{-1}. Les teneurs en fer extrait au citrate-bicarbonate-dithionite (Fe_d), qui correspond au « fer libre », c'est-à-à dire au fer sous forme amorphe et d'oxydes mal et bien cristallisés, se répartissent entre 4 et 123 g kg^{-1} (Tableau 14).
Les teneurs en Fe_o et en Fe_d sont corrélées linéairement ($Fe_o = -1 + 0,5*Fe_d$ avec $R^2 = 0,939$ $p<0,0001$) et leur distribution le long du profil suit celle des teneurs en Fe total et semble spécifique de chaque couche. La couche de surface se distingue par ses fortes teneurs en fer total et extractibles suivies par les couches 2, 16, 19, 23 et 24.
Le degré de désorganisation du fer libre, calculé par le rapport Fe_o/Fe_d, varie de 0,2 à 0,7 le long du profil (Tableau 14). Il est inférieur ou égal à 0,5 dans la plupart des couches, ce qui indique plutôt une prédominance des oxydes de Fe cristallisés. Cependant, certaines limites doivent être prises en considération puisque l'oxalate peut mettre en solution certains oxydes cristallisés tels que la magnétite (Walker, 1983) et qu'une extraction unique à l'oxalate peut se révéler insuffisante pour dissoudre la totalité des oxydes de Fe (Meijer *et al.*, 2007).

Les teneurs en fer sous forme d'oxydes bien cristallisés, estimées par la différence entre les teneurs extraites par le CBD et par l'oxalate (Fe_d-Fe_o), sont élevées dans les couches 1 et 2 (50-60 g kg^{-1}), moyennes dans les couches 19, 22 et 23 (autour de 20 g kg^{-1}) et inférieures à 15 g kg^{-1} dans les autres couches (Tableau 14).
Ces estimations sont en accord avec les observations réalisées en diffraction des rayons X. En effet, celles-ci révèlent des oxydes et oxyhydroxydes de fer cristallisés pour les couches 1 et 2 et dans une moindre mesure la couche 23 (annexe 1-4).

Tableau 14 : Teneurs en Fe total (Fe_t) et extraits à l'oxalate (Fe_o) et au citrate-bicarbonate-dithionite (Fe_d) et les formes de Fe associées

couche	prof.	extractions et total			formes du fer		rapports caractéristiques		
		Fe_o	Fe_d	Fe_t	Fe_t-Fe_d	Fe_d-Fe_o	Fe_o/Fe_t	Fe_d/Fe_t	Fe_o/Fe_d
	cm	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	g.kg^{-1}	%	%	-
1	0 - 18	63	123	215	91	60	29	58	0,5
2	18 - 26	32	83	131	48	51	25	63	0,4
9	42 - 55	2,9	8,8	22	13	5,9	13	40	0,3
11	65 - 68	3,7	7,4	16	8,8	3,7	23	46	0,5
12	68 - 82	3,2	7,6	13	5,1	4,4	25	60	0,4
14	82 - 91	1,7	4,4	6,8	2,4	2,7	25	65	0,4
16	93 - 112	17	31	62	31	14	27	50	0,5
18	112 - 134	1,5	4,3	6,0	1,7	2,8	25	72	0,3
19	135 - 150	10	32	56	24	21	19	57	0,3
22	150 - 165	6,6	30	55	25	23	12	54	0,2
23	165 - 180	37	57	123	65	20	31	47	0,7
24	> 180	12	24	60	36	12	21	40	0,5

Le Fe extrait à l'oxalate (Fe_o) représente le fer sous forme amorphe et d'oxydes non ou mal cristallisés et/ou associés aux allophanes. Le Fe extrait au citrate-bicarbonate-dithionite ou « fer libre » (Fe_d) comprend le fer sous forme amorphe, d'oxydes mal et bien cristallisés. Ainsi, la différence entre les teneurs en Fe_d et Fe_o représente le fer sous forme d'oxydes bien cristallisés (Fe_d-Fe_o) et le fer non extrait citrate-bicarbonate-dithionite le fer inclus dans le réseau des silicates par (Fe_t-Fe_d). Le rapport Fe_o/Fe_d représente le degré de désorganisation du « fer libre ». Les teneurs sont exprimées en g.kg^{-1} de sol séché à 105°C.

Par rapport au Fe total, la forme majoritaire présente dans la plupart des couches est le fer inclus dans les phases silicatées. Elle représente de plus de 50 % du fer total dans les couches 9, 16, 23 et 24. Cependant, le fer est principalement présent sous forme d'oxydes bien cristallisés (40 à 46 % du Fe total) dans les couches 2, 14 et 18. Il faut toutefois remarquer que les couches 14 et 18 ont des teneurs en Fe total assez faibles. La forme du fer la moins représentée est le fer sous forme amorphe, d'oxydes mal cristallisés et/ou associés à des allophanes, qui représente 12 à 31 % du Fe total selon les couches.

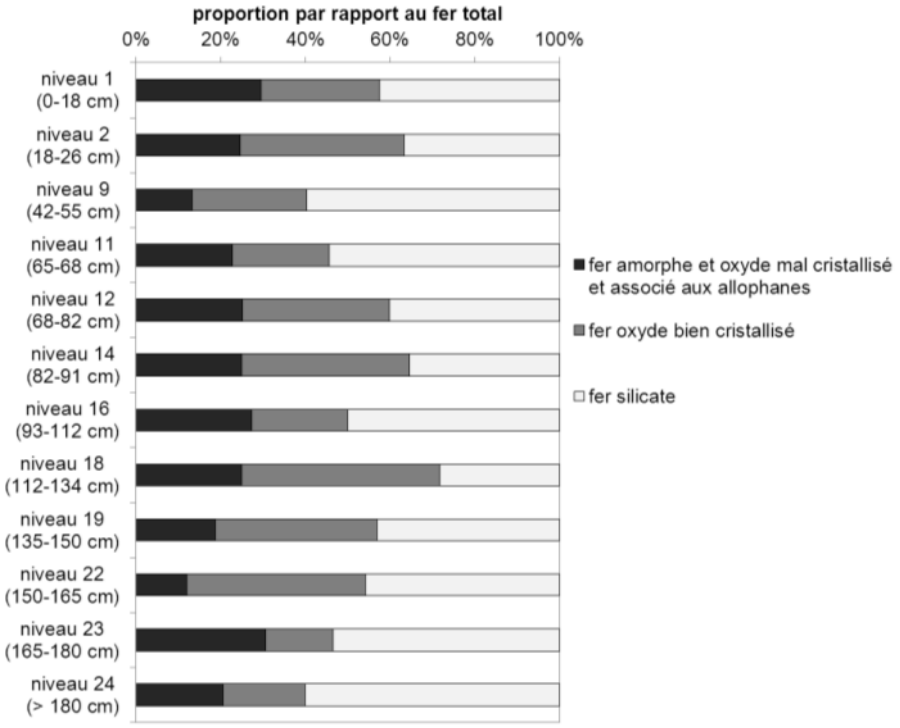


Figure 36 : Répartition des différentes formes du Fe estimée à partir des teneurs en Fe extraites à l'oxalate (Fe_o) et au citrate-bicarbonate-dithionite (Fe_d)

Le fer sous forme d'oxydes non ou mal cristallisés et/ou associés aux allophanes est estimé à partir des teneurs en Fe extraites à l'oxalate (Fe_o), le fer sous forme d'oxydes bien cristallisés à partir de la différence entre les teneurs en Fe extraites au citrate-bicarbonate-dithionite et celles extraites à l'oxalate (Fe_d-Fe_o) et le fer inclus dans le réseau des silicates par les teneurs non extraites au citrate- bicarbonate-dithionite (Fe_t-Fe_d). Les proportions sont exprimées en % du Fe total (Fe_t).

Formes du Mn

Les teneurs en Mn extrait par le CBD (Mn_d) varient entre 6 et 225 g.kg^{-1} et suivent une distribution le long du profil similaire à celle des teneurs totales en Mn. En revanche, les teneurs en Mn extrait à l'oxalate (Mn_o) sont plus faibles et suivent un profil plus homogène avec des valeurs comprises entre 20 et 25 g kg^{-1} pour les couches riches en Mn (couches 9, 12, 14, 16, 18 et 22) et entre 2 et 20 g kg^{-1} pour les couches 1, 2, 11, 19 et 23 pour lesquels les teneurs totales en Mn sont plus faibles également (Tableau 15).

Tableau 15 : Teneurs en Mn total (Mn_t) et extraites à l'oxalate (Mn_o) et au citrate-bicarbonate-dithionite (Mn_d). *Les teneurs sont exprimées en g.kg^{-1} de sol séché à 105°C.*

couche	profon-deur	extractions et total			formes du Mn		rapports caractéristiques		
		Mn_o	Mn_d	Mn_t	Mn_t-Mn_d	Mn_d-Mn_o	Mn_o/Mn_t	Mn_d/Mn_t	Mn_o/Mn_d
	cm	g.kg^{-1}			g.kg^{-1}		%	%	-
1	0 - 18	11	13	17,7	4,7	2,0	62	73	0,8
2	18 - 26	5,8	7,8	10,7	2,9	2,0	54	73	0,7
9	42 - 55	23	176	267	91	153	9	66	0,1
11	65 - 68	8,2	15	21,4	6,5	6,7	38	69	0,6
12	68 - 82	25	225	341	116	200	7	66	0,1
14	82 - 91	24	193	258	65	169	9	75	0,1
16	93 - 112	23	142	186	44	119	12	76	0,2
18	112 - 134	24	161	209	49	137	11	77	0,1
19	135 - 150	19	46	69,6	24	27	27	65	0,4
22	150 - 165	23	133	179	46	110	13	74	0,2
23	165 - 180	2,3	6,3	12,4	6,1	4,0	19	51	0,4
24	> 180	12	32	55,7	23	20	22	58	0,4

En proportion par rapport à la teneur totale, le Mn extrait à l'oxalate représente une part assez variable selon les horizons, de 10 à 60 %. Les couches 1, 2 et 11, marqués par de faibles teneurs en Mn total, ont un taux d'extraction du Mn à l'oxalate élevé, compris entre 40 et 60 % alors que les couches les plus riches en Mn (couches 9, 12, 14, 16, 18 et 22) ont un taux d'extraction à l'oxalate inférieur à 15 %. La part de Mn_d est plus homogène le long du profil et représente entre 50 et 80 % du Mn total (Figure 37). La différence entre les teneurs en Mn_d et en Mn_o varie entre 10 et 60 % du Mn total et la part non extraite par les deux réactifs représente 25 à 50 % du Mn total (Figure 37).

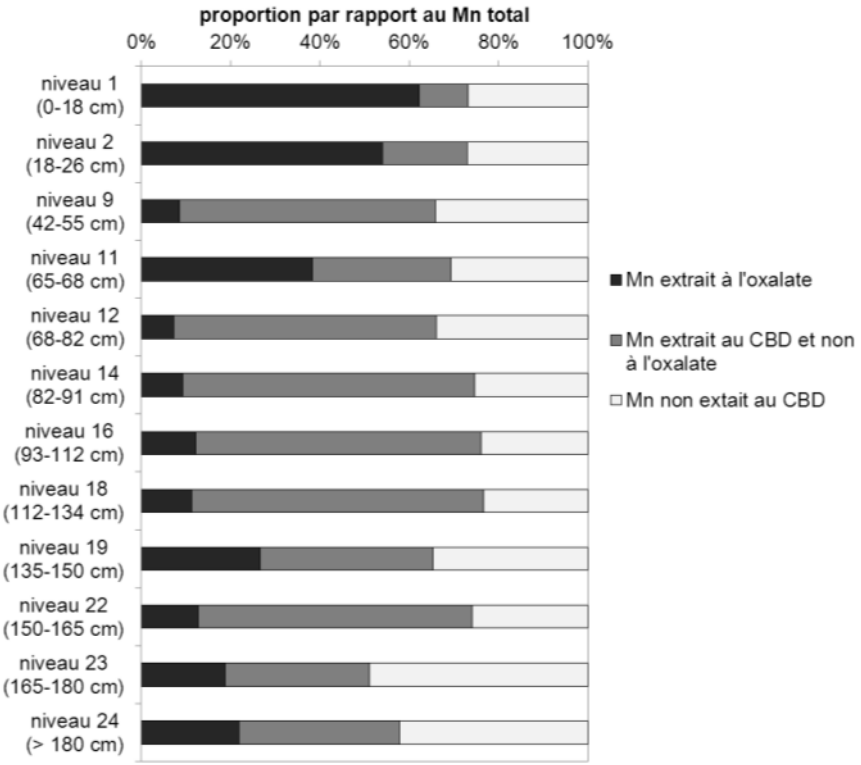


Figure 37 : Répartition des différentes formes du Mn estimée à partir des teneurs en Mn extraites à l'oxalate (Mn_o) et au citrate-bicarbonate-dithionite (Mn_d)
Les proportions sont exprimées en % du Mn total (Mn_t).

L'extraction au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) permettant théoriquement la dissolution complète des oxydes de Mn, les résultats de l'extraction au CBD peuvent laisser penser que le Mn est pour une part importante (supérieure à 50 %) présent sous forme d'oxydes dans les matériaux étudiés. Cependant, le Mn extrait peut également venir d'autres composés dissous également par ce réactif tels que les oxydes de Fe.

En outre, la part de Mn non extraite par le CBD représente une part conséquente du Mn total pouvant atteindre jusqu'à 50 % du total, ce qui laisse supposer que le Mn est également présent sous d'autres formes.

L'extraction à l'oxalate montre des résultats contrastés pouvant révéler des oxydes de Mn de nature différente et de degré de cristallinité différent par analogie avec le Fe. Si tel est le cas, des oxydes de Mn peu cristallisés seraient plus présents dans les couches de surface et les couches pauvres en Mn total.

Annexe 1-8 : détermination des teneurs en cyanures dans le bassin de décantation (Marion, 2004)

1. Matériels et méthodes

Prélèvements

Les prélèvements ont été réalisés en 2004 dans l'ancienne fosse située au Nord-Est du bassin sur quatre couches successives de couleur différente le long du profil entre 35 et 80 cm de profondeur (Figure 38).

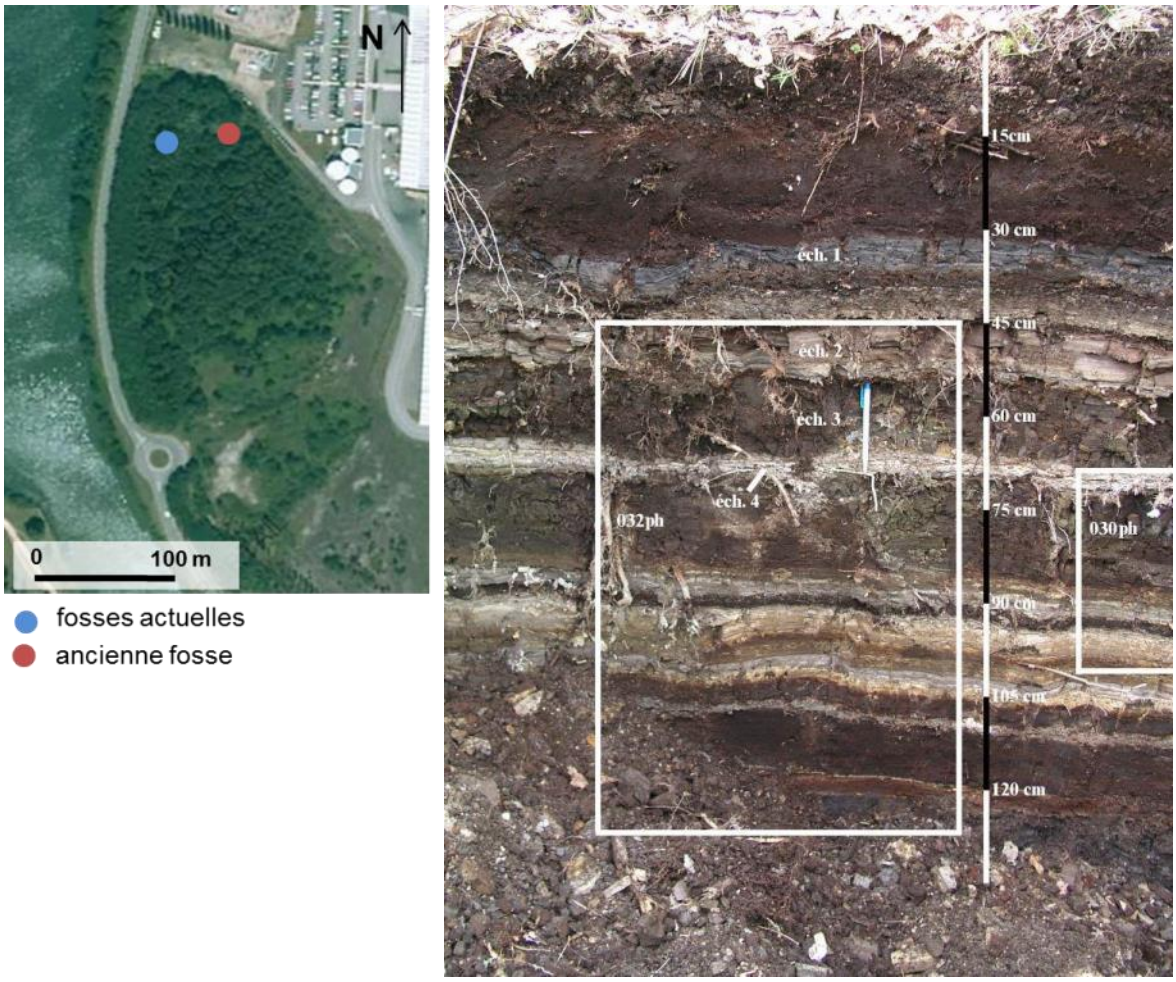


Figure 38 : Localisation de l'ancienne fosse dans le bassin de décantation et photographie du profil du Technosol dans cette fosse avec localisation des quatre échantillons prélevés pour les analyses de cyanures (Marion, 2004)

Méthodes d'analyse

Les cyanures peuvent être présents sous différentes espèces et complexes avec des métaux plus ou moins stables. L'analyse des cyanures en phase solide peut être réalisée par mise en solution des cyanures par lixiviation ou distillation avant dosage des cyanures en solution par différentes techniques analytiques (Marion *et al.*, 2006).

Le cyanure total représente la totalité des cyanures contenus dans l'échantillon. Il est dosé par distillation de HCN après mise en contact avec une solution très acide (pH<2). Le complexe du Co semble ne pas pouvoir être dissocié par cette méthode et ne peut donc être quantifié.

Les cyanures aisément libérables sont l'ensemble des composés cyanurés dans un solide qui peuvent former HCN pendant la distillation de ce solide à pH 4 et sous reflux (définition de la norme française XP X31-430).

Les cyanures ont été dosés dans les solutions d'absorption des différentes distillations par analyse spectrophotométrique selon la méthode pyridine-acide barbiturique (Proffit, 2002).

2. Résultats

Les teneurs en cyanures totaux sont variables le long du profil et s'étendent entre 113 à 3445 $mg.kg^{-1}$ de sol sec dans les quatre couches analysées (Tableau 16). Les teneurs en cyanures aisément libérables sont de 4,2 $mg.kg^{-1}$ de sol sec dans l'échantillon 4. Cependant, leur analyse a été rendu difficile à cause de la présence de calcite.

En considérant que la totalité des cyanures sont sous la forme $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)2.9H_2O$, composé typique des boues de hauts fourneaux (Mansfeldt et Dohrmann, 2001), les teneurs en ce composé cyanuré serait comprise entre 3 et 9,5 $g.kg^{-1}$ de sol sec selon les couches.

Tableau 16 : Analyses des cyanures totaux dans quatre échantillons le long du profil du Technosol dans une ancienne fosse au Nord-Est du bassin de décantation (Marion, 2004)

échantillon	couche cm	humidité %	cyanures totaux (CN) $mg.kg^{-1}$ sec	$K_2Zn_3(Fe(CN)_6)2.9H_2O$ $mg.kg^{-1}$ sec
1	35-40	63,2	1179	3249
2	40-55	51,3	435	1199
3	55-70	82,1	113	311
4	70-80	60,4	3445	9494

Les résultats sont exprimés en $mg.kg^{-1}$ de sol sec de CN et en $mg.kg^{-1}$ de sol sec de $K_2Zn_3(Fe(CN)_6)2.9H_2O$ en supposant que l'ensemble des cyanures sont sous cette forme.

Annexe 1-9: Quantification des n-alcanes et des hydrocarbures et des composés aromatiques polycycliques (HAP et CAP) par CPG-SM

Tableau 17 : Teneurs en n-alcanes dosés dans la matière organique extraite par chromatographie en phase gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse pour 12 couches du Technosol

	teneur (µg.g^{-1} de terre lyophilisée)											
couche	**1**	**2**	**9**	**11**	**12**	**14**	**16**	**18**	**19**	**22**	**23**	**24**
profondeur (cm)	**0-18**	**18 - 26**	**42 - 55**	**65 - 68**	**68 - 82**	**82 - 91**	**93 - 112**	**112 - 134**	**135 - 150**	**150 - 165**	**165 - 180**	**> 180**
C11H24	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,2
C12H26	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,4	0,2
C13H28	0,1	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,2
C14H30	0,4	0,4	0,4	1,4	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	1,0	0,6
C15H32	0,2	0,6	0,1	2,7	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	1,3	0,8
C16H34	0,5	0,8	0,5	7,7	0,3	0,2	0,1	0,1	0,5	0,2	1,8	1,5
C17H36	0,4	1,3	0,2	24,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,4	0,2	3,6	4,6
Pristane	0,3	1,1	0,1	22,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	1,8	1,8
C18H38	1,0	1,8	1,8	32,5	0,9	0,5	0,3	0,2	1,7	0,5	5,9	6,0
Phytane	0,2	1,2	0,1	28,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,6	0,2	2,9	2,7
C19H40	0,6	2,3	0,4	48,9	0,4	0,3	0,3	0,2	2,0	0,6	8,6	9,5
C20H42	0,7	2,8	0,8	53,3	0,7	0,6	0,4	0,3	4,0	0,9	11,2	14,5
C21H44	0,8	3,0	0,4	47,2	0,6	0,7	0,8	0,5	5,3	1,3	12,5	20,8
C22H46	0,6	2,5	0,5	34,1	0,8	1,0	1,7	0,6	5,4	1,6	12,7	24,6
C23H48	1,1	2,5	0,3	22,2	0,6	0,9	2,6	0,6	5,0	1,7	11,7	28,0
C24H50	0,7	2,1	0,3	14,8	0,4	0,6	3,1	0,5	4,2	1,8	9,6	25,8
C25H52	3,9	2,3	0,3	10,3	0,3	0,5	3,0	0,5	3,5	1,7	8,2	22,3
C26H54	0,9	1,6	0,3	10,1	0,3	0,4	3,0	0,5	3,5	1,9	7,6	21,3
C27H56	10,7	2,6	0,6	8,4	0,3	0,4	3,9	0,6	3,9	2,6	10,1	29,7
C28H58	0,7	1,3	0,3	9,6	0,3	0,3	3,1	0,5	3,5	2,6	8,5	21,9
C29H60	5,1	1,8	0,8	5,5	0,2	0,3	2,6	0,6	3,0	2,7	7,4	20,0
C30H62	0,5	0,8	0,2	3,2	0,1	0,2	1,8	0,5	2,2	2,3	5,3	14,0
C31H64	5,0	1,3	0,7	4,2	0,2	0,3	1,5	0,5	2,0	2,3	4,8	12,1
C32H66	0,5	0,6	0,1	2,2	0,2	0,2	1,0	0,4	1,4	1,8	3,2	8,0
C33H68	1,2	0,8	0,3	1,5	0,2	0,2	0,6	0,4	1,1	1,4	2,9	6,1
C34H70	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,4	0,3	0,8	1,1	2,5	3,8
C35H72	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,6	0,8	1,9	2,6
C36H74	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5	0,6	1,8	2,0
C37H76	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,5	1,5	1,5
C38H78	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	1,3	1,2
C40H82	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,1	0,8
somme *n*-alcanes	**36,5**	**35,8**	**10,2**	**396,5**	**7,8**	**8,6**	**31,3**	**8,9**	**57,3**	**32,4**	**153,7**	**309,2**

Tableau 18 : Teneurs en les 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) réglementaires de la liste de l'US-EPA dosées par CPG-SM pour 12 couches du Technosol

	teneur (µg.g^{-1} de terre sèche)											
couche	**1**	**2**	**9**	**11**	**12**	**14**	**16**	**18**	**19**	**22**	**23**	**24**
profondeur (cm)	**0-18**	**18-26**	**42-55**	**65-68**	**68-82**	**82-91**	**93-112**	**112-134**	**135-150**	**150-165**	**165-180**	**>180**
Naphtalène	0.3	0.4	0.1	0.8	0.0	0.1	0.0	0.5	0.2	0.3	3.6	1.0
Acénaphtylène	0.0	0.2	0.1	1.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	1.3	0.6
Acénaphtène	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fluorène	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.6	0.3
Phénanthrène	1.7	2.2	0.2	1.7	0.2	0.3	0.2	2.3	0.8	0.8	7.3	3.0
Anthracène	0.0	0.6	0.0	2.1	0.2	0.2	0.2	2.5	0.2	0.2	2.6	1.8
Fluoranthène	2.9	2.4	0.4	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.6	6.3	3.7
Pyrène	1.2	1.2	0.1	0.6	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.4	3.6	2.1
Benzo(a)anthracène	0.4	0.7	0.1	1.4	0.1	0.1	0.1	1.9	0.4	0.2	3.8	1.6
Chrysène	1.4	1.5	0.2	2.3	0.2	0.3	0.2	3.2	0.4	0.4	3.8	2.1
Benzo(b)fluoranthène	2.1	2.4	0.5	2.6	0.1	0.5	0.1	5.2	0.8	0.6	6.7	4.2
Benzo(k)fluoranthène	0.5	0.8	0.1	0.7	0.1	0.2	0.1	1.6	0.3	0.2	2.4	1.5
Benzo(a)pyrène	1.7	2.5	0.0	6.6	0.4	0.7	0.4	6.8	0.9	0.7	5.2	4.1
Indeno(cd-123)pyrène	1.6	3.8	0.3	7.1	0.2	1.4	0.5	4.7	0.9	0.1	4.9	6.5
Dibenzo(a,h)anthracène	0.1	0.5	0.1	1.2	0.1	0.2	0.1	1.3	0.2	0.1	1.1	0.8
Benzo(ghi)pérylène	1.8	6.7	0.2	9.0	0.1	1.6	0.6	5.2	2.0	0.1	11.7	20.3
Somme 16 HAP	**15.9**	**26.0**	**2.4**	**38.4**	**1.5**	**5.6**	**2.6**	**35.6**	**7.7**	**4.8**	**64.9**	**53.7**

Tableau 19 : Teneurs en composés aromatiques polycycliques (CAP) dosées par CPG-SM pour les 12 couches du Technosol

	teneur (µg.g^{-1} de terre sèche)											
couche	**1**	**2**	**9**	**11**	**12**	**14**	**16**	**18**	**19**	**22**	**23**	**24**
profondeur (cm)	**0-18**	**18-26**	**42-55**	**65-68**	**68-82**	**82-91**	**93-112**	**112-134**	**135-150**	**150-165**	**165-180**	**>180**
Dibenzofurane	0,4	0,7	0,1	0,5	0,1	0,2	0,1	1,1	0,2	0,2	1,4	0,9
Fluorènone	0,6	0,8	0,2	0,9	0,2	0,5	0,2	1,7	0,3	0,3	1,8	1,2
Carbazole	0,2	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,7	0,7
Périnaphtènone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Anthraquinone	0,5	0,0	0,2	0,0	0,1	0,3	0,0	0,0	0,0	0,2	1,7	2,2
Benzoanthracènedione	0,4	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,0	0,0	3,5
Benzoanthrone	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,3	0,0	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Somme CAP	**2,2**	**1,5**	**1,2**	**1,4**	**0,4**	**1,2**	**0,3**	**8,0**	**0,6**	**0,8**	**5,7**	**8,6**

Annexe 1-10: Corrélations entre les teneurs en matière organique et en métaux

Tableau 20 : Matrice de corrélation (Spearman) pour les caractéristiques de la matière organique (teneur en carbone organique et taux d'extrait) et les teneurs des principaux métaux et métalloïdes pour 12 couches du Technosol. *Les valeurs en gras correspondent à p < 0,05.*

Variables	Corg	tx extrait	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Ti	P	B	F	As	Ba	Bi	Cd	Co	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	Sr	Ta	V	W	Zn	Zr
Corg	**1**																												
tx extrait	0,05	**1**																											
Si	0,34	0,49	**1**																										
Al	-0,05	-0,03	0,54	**1**																									
Fe	**0,66**	-0,08	0,36	0,11	**1**																								
Mn	**-0,86**	-0,23	**-0,62**	-0,05	**-0,76**	**1**																							
Mg	-0,06	0,45	0,43	0,20	-0,12	-0,20	**1**																						
Ca	0,53	0,56	0,39	-0,15	-0,04	-0,58	0,42	**1**																					
Ti	**0,83**	-0,04	0,47	0,03	**0,85**	**-0,85**	-0,15	0,27	**1**																				
P	0,37	-0,43	-0,08	-0,17	**0,68**	-0,34	-0,32	-0,32	**0,63**	**1**																			
B	0,44	0,36	0,42	-0,08	**0,59**	-0,58	-0,18	0,31	**0,62**	0,38	**1**																		
F	**0,59**	0,13	0,38	0,18	**0,68**	**-0,61**	0,03	0,27	**0,67**	0,49	**0,79**	**1**																	
As	-0,27	-0,51	-0,24	0,28	0,06	0,43	-0,36	**-0,84**	-0,09	0,42	-0,41	-0,22	**1**																
Ba	-0,48	0,05	0,07	-0,03	**-0,62**	0,39	0,11	0,15	-0,36	-0,52	-0,10	-0,27	-0,32	**1**															
Bi	0,34	0,45	0,52	0,08	0,58	-0,55	-0,10	0,27	0,55	0,13	**0,90**	**0,69**	-0,44	0,00	**1**														
Cd	0,22	**0,71**	0,48	0,33	0,13	-0,22	0,29	0,27	0,03	-0,22	0,21	0,22	-0,07	-0,37	0,24	**1**													
Co	**0,64**	-0,13	-0,01	-0,05	**0,81**	-0,53	-0,11	-0,10	**0,65**	**0,75**	0,32	0,58	0,27	**-0,87**	0,20	0,20	**1**												
Cu	0,22	**0,63**	**0,66**	0,43	0,41	-0,40	0,31	0,15	0,33	-0,18	0,27	0,24	-0,07	-0,22	0,53	**0,67**	0,23	**1**											
Mo	0,08	**0,69**	**0,66**	0,34	0,29	-0,27	0,31	0,10	0,29	0,06	0,37	0,30	0,08	-0,15	0,45	**0,70**	0,21	**0,83**	**1**										
Ni	**0,62**	0,41	0,49	0,05	0,56	-0,57	-0,12	0,25	**0,72**	0,35	0,58	0,56	0,03	-0,31	0,58	0,38	0,53	**0,60**	**0,66**	**1**									
Pb	0,39	0,43	**0,59**	0,29	**0,68**	**-0,62**	-0,06	0,17	0,56	0,08	**0,70**	0,53	-0,27	-0,29	**0,88**	0,37	0,34	**0,73**	0,52	**0,60**	**1**								
Sb	-0,23	-0,03	0,08	**0,65**	0,18	0,18	-0,25	-0,52	-0,12	-0,08	-0,10	-0,09	0,50	-0,39	0,09	0,34	0,14	0,45	0,29	0,03	0,43	**1**							
Sn	0,30	**0,63**	**0,64**	0,33	0,38	-0,45	-0,04	0,32	0,42	-0,19	**0,64**	0,43	-0,32	-0,01	**0,84**	0,50	0,07	**0,80**	**0,65**	**0,68**	**0,89**	0,35	**1**						
Sr	-0,41	0,19	0,14	0,03	**-0,80**	0,41	0,27	0,26	-0,48	-0,55	-0,30	-0,39	-0,17	**0,81**	-0,32	-0,06	**-0,83**	-0,25	-0,03	-0,27	-0,52	-0,42	-0,17	**1**					
Ta	0,51	0,55	0,56	0,14	0,44	-0,47	-0,10	0,32	**0,59**	0,10	**0,66**	**0,59**	-0,15	-0,09	**0,72**	0,54	0,31	**0,69**	**0,71**	**0,90**	**0,66**	0,07	**0,83**	-0,12	**1**				
V	**0,64**	0,46	**0,61**	0,08	**0,60**	**-0,64**	-0,07	0,31	**0,76**	0,30	**0,67**	**0,61**	-0,09	-0,24	**0,69**	0,42	0,47	**0,65**	**0,68**	**0,98**	**0,69**	0,01	**0,76**	-0,24	**0,94**	**1**			
W	-0,52	0,06	-0,30	0,01	-0,49	**0,66**	-0,15	-0,41	-0,43	-0,24	-0,51	-0,55	0,54	0,18	-0,38	-0,01	-0,23	0,13	0,24	0,09	-0,29	0,27	-0,04	0,27	0,03	-0,04	**1**		
Zn	0,44	**0,73**	**0,59**	0,25	0,44	-0,52	0,18	0,43	0,42	-0,06	**0,68**	**0,66**	-0,35	-0,24	**0,77**	**0,72**	0,34	**0,77**	**0,71**	**0,72**	**0,78**	0,20	**0,86**	-0,25	**0,85**	**0,78**	-0,17	**1**	
Zr	**0,90**	0,33	0,48	-0,14	0,57	**-0,86**	-0,05	**0,63**	**0,81**	0,23	0,55	0,49	-0,38	-0,31	0,52	0,24	0,46	0,39	0,28	**0,78**	0,55	-0,24	0,55	-0,27	**0,68**	**0,81**	-0,34	0,57	**1**

Annexe de la partie 2

Annexe 2-1 : Analyses multivariées sur les paramètres agronomiques, physiques et les constituants

Les relations entre les propriétés chimiques et physiques, leur distribution selon les couches le long du profil et les principaux constituants du Technosol ont été appréciées à travers des analyses multivariées.

Matrice de corrélation de Spearman

Une matrice de corrélation de Spearman a été construite à partir des propriétés chimiques, physiques et des teneurs en les principaux constituants déterminées sur 12 couches du profil du Technosol (Tableau 21). Les paramètres chimiques pris en considération sont le pH, le phosphore assimilable (P_{Olsen}), la CEC et les cations basiques échangeables (Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} et Na^{+}).

Les propriétés physiques prises en compte sont la surface spécifique, les fractions granulométriques obtenues par fractionnement granulodensimétrique à l'eau et pour la détermination de la texture sans décarbonatation). Pour les constituants, les teneurs en C organique et le rapport C/N et en calcaire total et actif ont été utilisées ainsi que les estimations des teneurs en ferrihydrite et en allophanes à partir des résultats des extractions à l'oxalate (chapitre 1-3). Les oxydes de Mn étant extraits au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), les teneurs en Mn extrait au CBD ont été également utilisées comme indication de la teneur en oxydes de Mn.

Tableau 21 : Matrice de corrélation de Spearman (a) et p-values associées (b) sur les propriétés chimiques, physiques et les constituants mesurés sur 12 couches du Technosol

C_{org} : taux de carbone organique ; C/N : rapport C_{org}/N ; P_{Olsen} : phosphore assimilable ; $CaCO_{3tot}$: calcaire total ; ; $CaCO_{3actif}$: calcaireactif ; CEC : capacité d'échange cationique ; Ca_{ech}, Mg_{ech}, Na_{ech} et K_{ech} : Ca, Mg, Na et K échangeables à la cobaltihexamine ; allophanes : taux d'allophanes estimé avec Si_o ; Mn_d : taux de Mn extrait au CBD ; SSA : surface spécifique ; A_{text} et S_{text}: taux d'argiles et de sables pour texture sans décarbonatation ; A_{eau} et L_{eau} : taux d'argiles et de limons pour le fractionnement granulodensimétrique à l'eau

(a)

Variables	C_{org}	C/N	P_{Olsen}	pH_{eau}	$CaCO_{3tot}$	$CaCO_{3actif}$	CEC	Ca_{ech}	Mg_{ech}	Na_{ech}	K_{ech}	ferrih.	alloph.	Mn_d	SSA	A_{text}	S_{text}	A_{eau}	L_{eau}
C_{org}	**1**																		
C/N	0,552	**1**																	
P_{Olsen}	-0,182	-0,014	**1**																
pH_{eau}	-0,385	-0,168	-0,420	**1**															
$CaCO_{3tot}$	0,427	0,336	-0,580	0,074	**1**														
$CaCO_{3actif}$	-0,077	0,070	-0,266	-0,378	0,531	**1**													
CEC	**-0,692**	-0,371	0,329	-0,081	-0,413	0,315	**1**												
Ca_{ech}	0,084	0,140	0,231	**-0,788**	-0,021	**0,678**	0,399	**1**											
Mg_{ech}	**-0,839**	**-0,594**	0,007	0,186	-0,413	0,147	**0,650**	0,084	**1**										
Na_{ech}	-0,559	-0,259	0,000	0,137	0,154	0,517	**0,720**	0,182	0,427	**1**									
K_{ech}	**-0,797**	-0,413	0,105	0,322	-0,252	0,189	**0,832**	0,007	**0,741**	**0,839**	**1**								
ferrih.	**0,671**	0,063	-0,147	-0,270	-0,091	-0,308	-0,420	0,070	-0,524	-0,469	-0,580	**1**							
alloph.	**0,720**	0,189	**-0,615**	-0,046	0,287	-0,154	**-0,699**	-0,182	-0,517	**-0,643**	**-0,734**	**0,692**	**1**						
Mn_d	**-0,902**	-0,343	0,434	0,207	-0,497	0,007	**0,650**	-0,035	**0,755**	0,406	**0,706**	**-0,804**	**-0,797**	**1**					
SSA	**-0,811**	-0,427	0,063	0,182	-0,448	0,252	**0,853**	0,224	**0,734**	**0,699**	**0,853**	-0,371	-0,566	**0,657**	**1**				
A_{text}	-0,399	-0,510	**-0,636**	**0,666**	0,252	0,112	0,091	-0,462	0,294	0,476	0,406	-0,084	0,077	0,035	0,385	**1**			
S_{text}	0,552	0,483	0,028	0,259	0,126	-0,559	-0,538	-0,545	**-0,650**	-0,483	-0,420	0,231	0,343	-0,385	**-0,636**	-0,231	**1**		
A_{eau}	**0,804**	0,404	**-0,611**	-0,086	0,575	0,074	-0,582	-0,028	**-0,646**	-0,404	**-0,670**	**0,628**	**0,849**	**-0,902**	**-0,614**	0,042	0,368	**1**	
L_{eau}	-0,063	0,070	-0,224	-0,434	0,112	**0,657**	0,231	**0,762**	0,308	0,168	0,056	-0,028	-0,007	0,000	0,322	-0,119	**-0,755**	0,03	**1**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05

(b) p-values

Variables	C_{org}	C/N	P_{Olsen}	pH_{eau}	$CaCO_{3tot}$	$CaCO_{3actif}$	CEC	Ca_{ech}	Mg_{ech}	Na_{ech}	K_{ech}	ferrih.	alloph.	Mn_d	SSA	A_{text}	S_{text}	A_{eau}	L_{eau}
C_{org}	**0**																		
C/N	0,065	**0**																	
P_{Olsen}	0,573	0,974	**0**																
pH_{eau}	0,218	0,603	0,176	**0**															
$CaCO_{3tot}$	0,165	0,281	0,052	0,817	**0**														
$CaCO_{3actif}$	0,817	0,826	0,404	0,227	0,077	**0**													
CEC	**0,016**	0,237	0,292	0,808	0,184	0,314	**0**												
Ca_{ech}	0,792	0,659	0,464	**0,004**	0,956	**0,018**	0,197	**0**											
Mg_{ech}	**0,001**	**0,046**	0,982	0,557	0,184	0,643	**0,025**	0,792	**0**										
Na_{ech}	0,063	0,417	1,000	0,667	0,627	0,086	**0,011**	0,565	0,165	**0**									
K_{ech}	**0,003**	0,184	0,741	0,302	0,430	0,550	**0,001**	0,982	**0,008**	**0,001**	**0**								
ferrih.	**0,020**	0,843	0,651	0,397	0,783	0,331	0,177	0,826	0,084	0,127	0,052	**0**							
alloph.	**0,011**	0,550	**0,037**	0,895	0,360	0,635	**0,015**	0,573	0,089	**0,028**	**0,009**	**0,015**	**0**						
Mn_d	**< 0,0001**	0,276	0,158	0,513	0,104	0,982	**0,025**	0,921	**0,006**	0,189	**0,013**	**0,003**	**0,003**	**0**					
SSA	**0,002**	0,169	0,843	0,565	0,147	0,424	**0,001**	0,478	**0,009**	**0,014**	**0,001**	0,237	0,059	**0,023**	**0**				
A_{text}	0,201	0,094	**0,030**	**0,021**	0,424	0,724	0,775	0,134	0,348	0,118	0,189	0,800	0,809	0,912	0,214	**0**			
S_{text}	0,065	0,112	0,930	0,410	0,692	0,063	0,075	0,071	**0,026**	0,115	0,177	0,464	0,271	0,218	**0,030**	0,471	**0**		
A_{eau}	**0,003**	0,191	**0,039**	0,795	0,053	0,817	0,051	0,938	**0,027**	0,195	**0,021**	**0,032**	**0,001**	**< 0,0001**	**0,038**	0,895	0,235	**0**	
L_{eau}	0,852	0,826	0,485	0,161	0,724	**0,023**	0,464	**0,006**	0,325	0,596	0,860	0,939	0,991	1,000	0,303	0,716	**0,007**	0,921	**0**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05

Annexe 2-2 : Extractions chimiques des métaux

Extraction au trichlorure de cobaltihexammine

Tableau 22 : Métaux (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn et Al, Fe, Mn) échangeables au trichlorure de cobaltihexammine dans 12 couches du Technosol.

couche	profondeur (cm)	Cd_{cob}	Cu_{cob}	Ni_{cob}	Pb_{cob}	Zn_{cob}	Al_{cob}	Fe_{cob}	Mn_{cob}
		mg.kg^{-1}							
1	0 - 18	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	1,9 (0,03)	7,7 (0,02)	7,0 (0,003)	8,7 (0,05)
2	18 - 26	< 0,01	< 0,01	< 0,03	2,0 (0,006)	1,7 (0,01)	5,1 (0,009)	1,7 (0,001)	1,5 (0,01)
9	42 - 55	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,5 (0,004)	4,1 (0,008)	< 1,5	12,2 (0,005)
11	65 - 68	0,34 (0,10)	< 0,01	< 0,03	0,4 (0,002)	10,4 (0,04)	< 2	< 1,5	15,5 (0,08)
12	68 - 82	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,7 (0,009)	8,4 (0,02)	< 1,5	43,1 (0,01)
14	82 - 91	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,5 (0,01)	7,1 (0,02)	< 1,5	20,3 (0,009)
16	93 - 112	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,5 (0,003)	12,7 (0,03)	12,2 (0,02)	16,6 (0,01)
18	112 - 134	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,4 (0,008)	4,9 (0,02)	< 1,5	14,3 (0,008)
19	135 - 150	0,05 (0,02)	< 0,01	< 0,03	< 0,2	8,0 (0,03)	6,3 (0,01)	3,4 (0,007)	7,8 (0,01)
22	150 - 165	< 0,01	< 0,01	< 0,03	< 0,2	0,7 (0,008)	29,1 (0,07)	8,2 (0,02)	41,5 (0,03)
23	165 - 180	0,26 (0,2)	< 0,01	< 0,03	< 0,2	10,4 (0,03)	8,3 (0,02)	6,5 (0,005)	12,4 (0,1)
24	> 180	0,17 (0,2)	< 0,01	< 0,03	< 0,2	11,3 (0,02)	3,3 (0,01)	2,3 (0,004)	7,5 (0,01)

Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec, celles précédées de « < » sont en dessous de la limite de détection. Les proportions extractibles, exprimées en % de la teneur totale, figurent entre parenthèses sous les teneurs correspondantes.

Extraction au $CaCl_2$ (0,01 M)

Tableau 23 : Métaux (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn et Mn) extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur (cm)	Cd_{CaCl2}	Cu_{CaCl2}	Ni_{CaCl2}	Pb_{CaCl2}	Zn_{CaCl2}	Mn_{CaCl2}
		mg.kg^{-1}					
1	0-18	0,009 (0,04)	0,18 (0,1)	< 0,015	0,1 (0,0009)	0,9 (0,01)	0,6 (0,004)
2	18 - 26	0,009 (0,02)	0,07 (0,04)	< 0,015	0,03 (0,00009)	0,5 (0,004)	0,1 (0,001)
9	42 - 55	0,001 (0,001)	< 0,015	0,1 (0,5)	0,01 (0,0002)	0,04 (0,0003)	0,04 (0,00001)
11	65 - 68	0,01 (0,003)	0,03 (0,01)	< 0,015	0,1 (0,0006)	4,9 (0,02)	1,9 (0,01)
12	68 - 82	0,001 (0,0009)	< 0,015	0,2 (1,2)	0,003 (0,0001)	0,05 (0,0006)	0,005 (0,000002)
14	82 - 91	< 0,001	< 0,015	< 0,015	0,003 (0,0001)	0,04 (0,001)	< 0,005
16	93 - 112	< 0,001	0,02 (0,004)	< 0,015	0,07 (0,00008)	0,1 (0,0008)	0,008 (0,00001)
18	112 - 134	< 0,001	< 0,015	0,07 (-)	0,007 (0,0002)	0,04 (0,0008)	< 0,005
19	135 - 150	0,06 (0,02)	0,03 (0,02)	0,06 (0,5)	0,05 (0,0002)	0,7 (0,003)	0,1 (0,0002)
22	150 - 165	< 0,001	< 0,015	0,06 (0,08)	0,008 (0,0001)	0,07 (0,0008)	0,007 (0,000004)
23	165 - 180	0,15 (0,1)	0,02 (0,01)	< 0,015	0,4 (0,002)	5,6 (0,02)	2,4 (0,02)
24	> 180	0,07 (0,07)	0,02 (0,01)	< 0,015	0,3 (0,0006)	3,0 (0,004)	0,2 (0,0004)

Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec, celles précédées de « < » sont en dessous de la limite de détection. Les proportions extractibles, exprimées en % de la teneur totale, figurent entre parenthèses sous les teneurs correspondantes.

Extraction au DTPA

Tableau 24 : Métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) extractibles au DTPA dans 12 couches du Technosol

couche	profondeur cm	Cd_{DTPA}	Cu_{DTPA}	Ni_{DTPA}	Pb_{DTPA}	Zn_{DTPA}
		mg.kg^{-1}				
1	0 - 18	1,9 (7)	11 (9)	0,9 (1,1)	2060 (18)	432 (6)
2	18 - 26	1,3 (3)	8,6 (4)	0,1 (0,4)	6850 (21)	331 (2)
9	42 - 55	9,6 (12)	4,4 (3)	0,3 (1,2)	324 (5)	582 (5)
11	65 - 68	13 (4)	11 (5)	0,2 (0,1)	3050 (15)	1630 (6)
12	68 - 82	8,8 (7)	4,7 (3)	0,3 (1,8)	144 (5)	351 (5)
14	82 - 91	1,5 (16)	4,6 (4)	0,3 (4,5)	124 (5)	215 (6)
16	93 - 112	1,4 (6)	14 (2)	0,1 (0,1)	4810 (5)	612 (4)
18	112 - 134	1,2 (11)	1,7 (2)	0,2 (> 4)	428 (10)	228 (5)
19	135 - 150	35 (12)	8,5 (4)	0,07 (0,6)	2840 (12)	1140 (4)
22	150 - 165	1,5 (10)	1,1 (2)	0,1 (0,1)	527 (9)	340 (4)
23	165 - 180	13 (10)	13 (6)	0,2 (0,1)	3440 (17)	1770 (6)
24	> 180	15 (16)	10 (6)	0,08 (0,05)	1580 (3)	2570 (3)

Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec et les proportions extractibles, exprimées en % de la teneur totale, figurent entre parenthèses à côté des teneurs correspondantes.

Extractions selon les méthodes de Tamm et de Mehra-Jackson

Tableau 25 : Pb, Zn et éléments majeurs (Al, Fe, Mn et Si) extractibles à l'oxalate (o) selon ma méthode de Tamm dans 12 couches du Technosol.

couche	profondeur cm	Pb_o	Zn_o	Al_o	Fe_o	Mn_o	Si_o
		mg.kg^{-1}					
1	0 - 18	772 (6,8)	5 040 (70)	17 500 (52)	59 900 (30)	10 440 (63)	18 900 (32)
2	18 - 26	278 (0,9)	6 480 (47)	25 900 (47)	30 400 (25)	5 480 (54)	30 400 (32)
9	42 - 55	74 (1,2)	3 348 (26)	17 300 (34)	2 700 (14)	21 040 (9)	6 480 (13)
11	65 - 68	116 (0,6)	15 720 (59)	26 800 (53)	3 490 (23)	7 720 (38)	26 300 (23)
12	68 - 82	24,2 (0,9)	2 076 (28)	13 200 (36)	2 980 (26)	22 920 (7)	5 590 (10)
14	82 - 91	13,1 (0,5)	1 020 (29)	13 100 (35)	1 560 (25)	21 600 (9)	4 460 (6)
16	93 - 112	10,8 (0,01)	1 384 (8)	19 500 (47)	15 100 (29)	20 400 (13)	9 900 (13)
18	112 - 134	520 (11,8)	4 480 (96)	11 100 (36)	1 400 (26)	21 840 (11)	4 050 (8)
19	135 - 150	180 (0,8)	11 280 (45)	23 700 (47)	9 550 (19)	16 920 (27)	17 200 (17)
22	150 - 165	44,8 (0,7)	2 904 (35)	15 800 (37)	5 900 (13)	20 400 (13)	6 330 (9)
23	165 - 180	88,4 (0,4)	4 880 (16)	15 200 (41)	35 200 (29)	2 180 (18)	14 900 (16)
24	> 180	191 (0,4)	18 200 (25)	16 600 (49)	11 200 (21)	11 000 (22)	21 400 (30)

Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec et les proportions extractibles, exprimées en % de la teneur totale, figurent entre parenthèses à côté des teneurs correspondantes.

Tableau 26 : Pb, Zn et éléments majeurs (Al, Fe, Mn et Si) extractibles au citrate-bicarbonate-dithionite (d) selon la méthode de Mehra-Jackson dans 12 couches du Technosol.

couche	profondeur cm	Pb_d	Zn_d	Al_d	Fe_d	Mn_d	Si_d
		mg.kg^{-1}					
1	0 - 18	2 390 (21)	3 660 (50)	9 080 (27)	117 000 (58)	12 300 (74)	3 490 (6)
2	18 - 26	2 200 (7)	3 370 (25)	9 470 (17)	78 300 (64)	7 410 (74)	3 070 (3)
9	42 - 55	514 (8)	5 500 (43)	19 100 (37)	8 060 (41)	161 000 (66)	3 260 (6)
11	65 - 68	887 (4)	4 180 (16)	6 510 (13)	6 940 (46)	14 000 (70)	2 450 (2)
12	68 - 82	257 (9)	3 040 (41)	12 100 (33)	7 020 (60)	208 000 (67)	3 250 (6)
14	82 - 91	196 (8)	2 000 (56)	12 200 (33)	4 000 (65)	176 000 (75)	2 880 (4)
16	93 - 112	2 250 (2)	8 330 (50)	15 500 (37)	27 600 (53)	127 000 (81)	3 390 (5)
18	112 - 134	557 (13)	3 030 (65)	10 700 (34)	3 970 (73)	148 000 (78)	2 980 (6)
19	135 - 150	769 (3)	1 900 (8)	12 400 (24)	29 000 (57)	41 500 (66)	3 120 (3)
22	150 - 165	400 (7)	3 320 (40)	13 700 (32)	26 500 (56)	119 000 (77)	3 120 (4)
23	165 - 180	785 (4)	3 830 (12)	5 640 (15)	53 500 (45)	5 940 (49)	2 720 (3)
24	> 180	861 (2)	12 600 (17)	8 460 (25)	21 800 (41)	29 200 (59)	2 970 (4)

Les teneurs sont exprimées en mg.kg^{-1} de sol sec et les proportions extractibles, exprimées en % de la teneur totale, figurent entre parenthèses à côté des teneurs correspondantes.

Corrélation entre les fractions extractibles des métaux pour différents extractants

Une matrice de corrélation de Spearman a été construite à partir des fractions extractibles à la cobaltihexammine, au $CaCl_2$, au DTPA, à l'oxalate et au CBD des métaux et du Si pour 12 couches du Technosol (Tableau 27).

Tableau 27 : Matrice de corrélation de Spearman (a) et p-values associées (b) pour les fractions extractibles à la cobaltihexammine, au $CaCl_2$, au DTPA, à l'oxalate et au CBD des métaux et du Si pour 12 couches du Technosol

Me_{cob}/Me_{tot} : fraction du métal échangeable à la cobaltihexammine ; Me_{CaCl2}/Me_{tot} : fraction du métal extractible au $CaCl_2$; Me_{DTPA}/Me_{tot} : fraction du métal extractible au DTPA ; Me_o : teneur extraite à l'oxalate ; Me_o/Me_{tot} : fraction du métal extractible à l'oxalate ; Me_d : teneur extraite au CBD ; Me_d/Me_{tot} : fraction du métal extractible au CBD

(a) Matrice de Spearman

Variables	Zn_{cob}/Zn_{tot}	Al_{cob}/Al_{tot}	Fe_{cob}/Fe_{tot}	Mn_{cob}/Mn_{tot}	Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	Si_o/Si_{tot}	Al_o/Al_{tot}	Fe_o/Fe_{tot}	Mn_o/Mn_{tot}	Pb_o/Pb_{tot}	Zn_o/Zn_{tot}	Si_d/Si_{tot}	Al_d/Al_{tot}	Fe_d/Fe_{tot}	Mn_d/Mn_{tot}	Pb_d/Pb_{tot}	Zn_d/Zn_{tot}
Zn_{cob}/Zn_{tot}	**1.00**																										
Al_{cob}/Al_{tot}	-0.29	**1.00**																									
Fe_{cob}/Fe_{tot}	-0.32	0.53	**1.00**																								
Mn_{cob}/Mn_{tot}	**0.71**	0.13	-0.23	**1.00**																							
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	**0.62**	-0.02	-0.22	0.48	**1.00**																						
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**0.69**	-0.30	-0.58	0.57	**0.65**	**1.00**																					
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	-0.50	-0.03	0.07	**-0.73**	-0.43	-0.28	**1.00**																				
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	**0.67**	-0.25	-0.34	0.54	0.53	0.49	-0.38	**1.00**																			
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**0.89**	-0.23	-0.32	**0.81**	**0.72**	**0.76**	**-0.72**	**0.64**	**1.00**																		
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**0.67**	-0.31	-0.55	**0.75**	0.51	**0.68**	**-0.74**	**0.66**	**0.78**	**1.00**																	
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	-0.01	-0.05	0.22	-0.41	0.28	-0.19	0.36	0.20	-0.17	-0.41	**1.00**																
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	**0.84**	-0.26	**-0.60**	**0.63**	**0.70**	**0.68**	-0.57	**0.69**	**0.81**	**0.78**	-0.04	**1.00**															
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	-0.23	-0.01	-0.02	-0.57	-0.31	-0.19	**0.81**	-0.21	-0.45	**-0.62**	0.28	-0.30	**1.00**														
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	0.42	-0.02	-0.28	0.52	0.34	**0.70**	-0.31	0.24	0.55	**0.62**	**-0.64**	0.37	-0.11	**1.00**													
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	0.45	-0.04	0.05	0.18	-0.02	0.01	-0.05	0.49	0.31	0.06	0.06	0.29	0.43	0.13	**1.00**												
Si_o/Si_{tot}	0.51	-0.29	**-0.69**	0.56	0.48	**0.79**	-0.55	0.39	**0.64**	**0.84**	-0.41	**0.75**	-0.53	0.54	-0.21	**1.00**											
Al_o/Al_{tot}	0.54	-0.14	-0.30	**0.66**	0.42	**0.70**	**-0.69**	0.31	**0.76**	**0.71**	-0.47	**0.60**	**-0.64**	0.51	-0.07	**0.84**	**1.00**										
Fe_o/Fe_{tot}	0.11	0.41	-0.02	0.22	0.20	0.00	-0.27	0.07	0.20	0.16	-0.36	0.36	0.06	0.34	0.36	0.15	0.18	**1.00**									
Mn_o/Mn_{tot}	**0.62**	-0.18	-0.42	**0.64**	**0.62**	**0.91**	-0.57	0.39	**0.81**	**0.76**	-0.34	**0.65**	-0.45	**0.71**	-0.06	**0.85**	**0.88**	0.08	**1.00**								
Pb_o/Pb_{tot}	-0.19	-0.12	-0.36	-0.29	-0.21	0.24	**0.70**	0.06	-0.28	-0.17	-0.06	-0.16	**0.71**	0.29	0.19	-0.05	-0.25	0.01	-0.05	**1.00**							
Zn_o/Zn_{tot}	0.22	-0.21	-0.20	0.05	0.06	**0.58**	0.33	0.13	0.25	0.00	-0.15	0.03	0.47	0.52	0.34	0.13	0.24	-0.03	0.42	**0.70**	**1.00**						
Si_d/Si_{tot}	**-0.76**	0.27	-0.01	-0.58	-0.43	-0.40	**0.60**	-0.20	**-0.72**	-0.51	0.15	-0.48	0.45	-0.34	-0.11	-0.31	-0.45	0.08	-0.49	0.57	0.05	**1.00**					
Al_d/Al_{tot}	**-0.88**	0.36	0.41	**-0.80**	-0.56	**-0.77**	0.53	-0.51	**-0.87**	**-0.77**	0.27	**-0.70**	0.41	**-0.59**	-0.13	**-0.62**	**-0.62**	0.04	**-0.72**	0.17	-0.24	**0.81**	**1.00**				
Fe_d/Fe_{tot}	-0.17	0.22	0.16	-0.33	-0.10	0.03	0.55	-0.50	-0.20	-0.54	-0.08	-0.29	**0.73**	0.23	0.18	-0.34	-0.24	0.29	-0.10	0.50	**0.60**	0.17	0.20	**1.00**			
Mn_d/Mn_{tot}	-0.58	0.45	0.51	-0.34	-0.41	-0.32	0.20	-0.58	-0.36	-0.55	-0.22	**-0.63**	0.27	0.01	0.01	-0.39	-0.07	0.16	-0.14	0.14	0.31	0.38	0.57	0.57	**1.00**		
Pb_d/Pb_{tot}	-0.22	0.10	-0.27	-0.24	-0.27	0.01	**0.59**	-0.01	-0.28	-0.31	-0.08	-0.16	**0.82**	0.17	0.44	-0.24	-0.36	0.27	-0.22	**0.86**	0.58	**0.60**	0.30	**0.61**	0.32	**1.00**	
Zn_d/Zn_{tot}	**-0.63**	0.33	0.20	-0.57	-0.34	-0.44	0.45	-0.35	-0.51	**-0.65**	0.12	-0.45	**0.60**	-0.27	0.21	-0.48	-0.39	0.33	-0.43	0.38	0.21	**0.75**	**0.78**	0.54	**0.73**	**0.66**	**1.00**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

(b) p-values

Variables	Zn_{cob}/Zn_{tot}	Al_{cob}/Al_{tot}	Fe_{cob}/Fe_{tot}	Mn_{cob}/Mn_{tot}	Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	Si_o/Si_{tot}	Al_o/Al_{tot}	Fe_o/Fe_{tot}	Mn_o/Mn_{tot}	Pb_o/Pb_{tot}	Zn_o/Zn_{tot}	Si_d/Si_{tot}	Al_d/Al_{tot}	Fe_d/Fe_{tot}	Mn_d/Mn_{tot}	Pb_d/Pb_{tot}	Zn_d/Zn_{tot}
Zn_{cob}/Zn_{tot}	**0.00**																										
Al_{cob}/Al_{tot}	0.35	**0.00**																									
Fe_{cob}/Fe_{tot}	0.31	0.08	**0.00**																								
Mn_{cob}/Mn_{tot}	**0.01**	0.68	0.46	**0.00**																							
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	**0.04**	0.96	0.49	0.12	**0.00**																						
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**0.02**	0.34	0.05	0.05	**0.02**	**0.00**																					
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	0.10	0.94	0.82	**0.01**	0.17	0.38	**0.00**																				
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	**0.02**	0.43	0.28	0.07	0.08	0.11	0.23	**0.00**																			
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**< 0,0001**	0.47	0.32	**0.00**	**0.01**	**0.01**	**0.01**	**0.03**	**0.00**																		
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**0.02**	0.32	0.07	**0.01**	0.09	**0.02**	**0.01**	**0.02**	**0.00**	**0.00**																	
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	0.99	0.89	0.49	0.19	0.37	0.55	0.24	0.52	0.59	0.18	**0.00**																
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	**0.00**	0.42	**0.05**	**0.03**	**0.01**	**0.02**	0.06	**0.02**	**0.00**	**0.00**	0.90	**0.00**															
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	0.47	0.97	0.96	0.06	0.33	0.55	**0.00**	0.51	0.15	**0.04**	0.37	0.34	**0.00**														
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	0.17	0.96	0.37	0.08	0.27	**0.01**	0.32	0.45	0.07	**0.03**	**0.03**	0.23	0.73	**0.00**													
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	0.14	0.90	0.89	0.57	0.96	0.96	0.89	0.11	0.33	0.86	0.84	0.36	0.17	0.69	**0.00**												
Si_o/Si_{tot}	0.09	0.35	**0.02**	0.06	0.11	**0.00**	0.07	0.21	**0.03**	**0.00**	0.19	**0.01**	0.08	0.07	0.51	**0.00**											
Al_o/Al_{tot}	0.07	0.67	0.34	**0.02**	0.17	**0.01**	**0.02**	0.31	**0.01**	**0.01**	0.13	**0.04**	**0.03**	0.09	0.83	**0.00**	**0.00**										
Fe_o/Fe_{tot}	0.72	0.18	0.96	0.49	0.52	0.99	0.39	0.83	0.54	0.61	0.25	0.25	0.86	0.28	0.25	0.64	0.57	**0.00**									
Mn_o/Mn_{tot}	**0.03**	0.57	0.18	**0.03**	**0.03**	**< 0,0001**	0.06	0.21	**0.00**	**0.01**	0.28	**0.02**	0.14	**0.01**	0.85	**0.00**	**0.00**	0.81	**0.00**								
Pb_o/Pb_{tot}	0.56	0.72	0.26	0.37	0.51	0.45	**0.01**	0.84	0.38	0.59	0.85	0.62	**0.01**	0.35	0.55	0.89	0.43	0.98	0.89	**0.00**							
Zn_o/Zn_{tot}	0.48	0.51	0.53	0.88	0.84	**0.05**	0.29	0.69	0.42	1.00	0.64	0.91	0.12	0.09	0.28	0.68	0.44	0.92	0.17	**0.01**	**0.00**						
Si_d/Si_{tot}	**0.01**	0.38	0.97	0.05	0.17	0.20	**0.04**	0.54	**0.01**	0.09	0.63	0.12	0.14	0.28	0.73	0.33	0.15	0.79	0.11	0.05	0.88	**0.00**					
Al_d/Al_{tot}	**0.00**	0.24	0.18	**0.00**	0.06	**0.00**	0.08	0.09	**0.00**	**0.01**	0.38	**0.01**	0.19	**0.05**	0.68	**0.04**	**0.04**	0.90	**0.01**	0.60	0.46	**0.00**	**0.00**				
Fe_d/Fe_{tot}	0.59	0.49	0.62	0.30	0.77	0.93	0.06	0.10	0.53	0.07	0.82	0.35	**0.01**	0.46	0.57	0.28	0.44	0.36	0.77	0.10	**0.04**	0.60	0.52	**0.00**			
Mn_d/Mn_{tot}	0.05	0.14	0.09	0.29	0.19	0.31	0.54	0.05	0.26	0.07	0.48	**0.03**	0.40	0.96	0.96	0.21	0.83	0.61	0.67	0.66	0.31	0.21	0.06	0.06	**0.00**		
Pb_d/Pb_{tot}	0.48	0.76	0.40	0.44	0.39	0.97	**0.05**	0.99	0.38	0.33	0.80	0.62	**0.00**	0.58	0.15	0.46	0.25	0.38	0.50	**0.00**	0.05	**0.04**	0.34	**0.04**	0.30	**0.00**	
Zn_d/Zn_{tot}	**0.03**	0.29	0.53	0.06	0.28	0.15	0.14	0.27	0.09	**0.03**	0.71	0.14	**0.04**	0.39	0.51	0.12	0.21	0.29	0.16	0.21	0.51	**0.01**	**0.00**	0.07	**0.01**	**0.02**	**0.00**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

Annexe 2-3 : Analyses multivariées sur l'extractibilité des métaux, les paramètres agronomiques, les propriétés physiques et les constituants

Les relations entre les fractions extractibles des métaux, leur distribution selon les couches le long du profil ainsi que les paramètres agronomiques, les propriétés physiques et les principaux constituants du Technosol ont été appréciés à travers des analyses multivariées.

Matrice de corrélation de Spearman

Une matrice de corrélation de Spearman a été réalisée à partir des données d'extractibilité des métaux, des paramètres agronomiques, des propriétés physiques et des estimations des teneurs en les constituants minéraux principaux à partir des extractions pour 12 couches du Technosol (Tableau 28).

ACP : extractibilité des métaux et les paramètres agronomiques, les propriétés physiques et les constituants

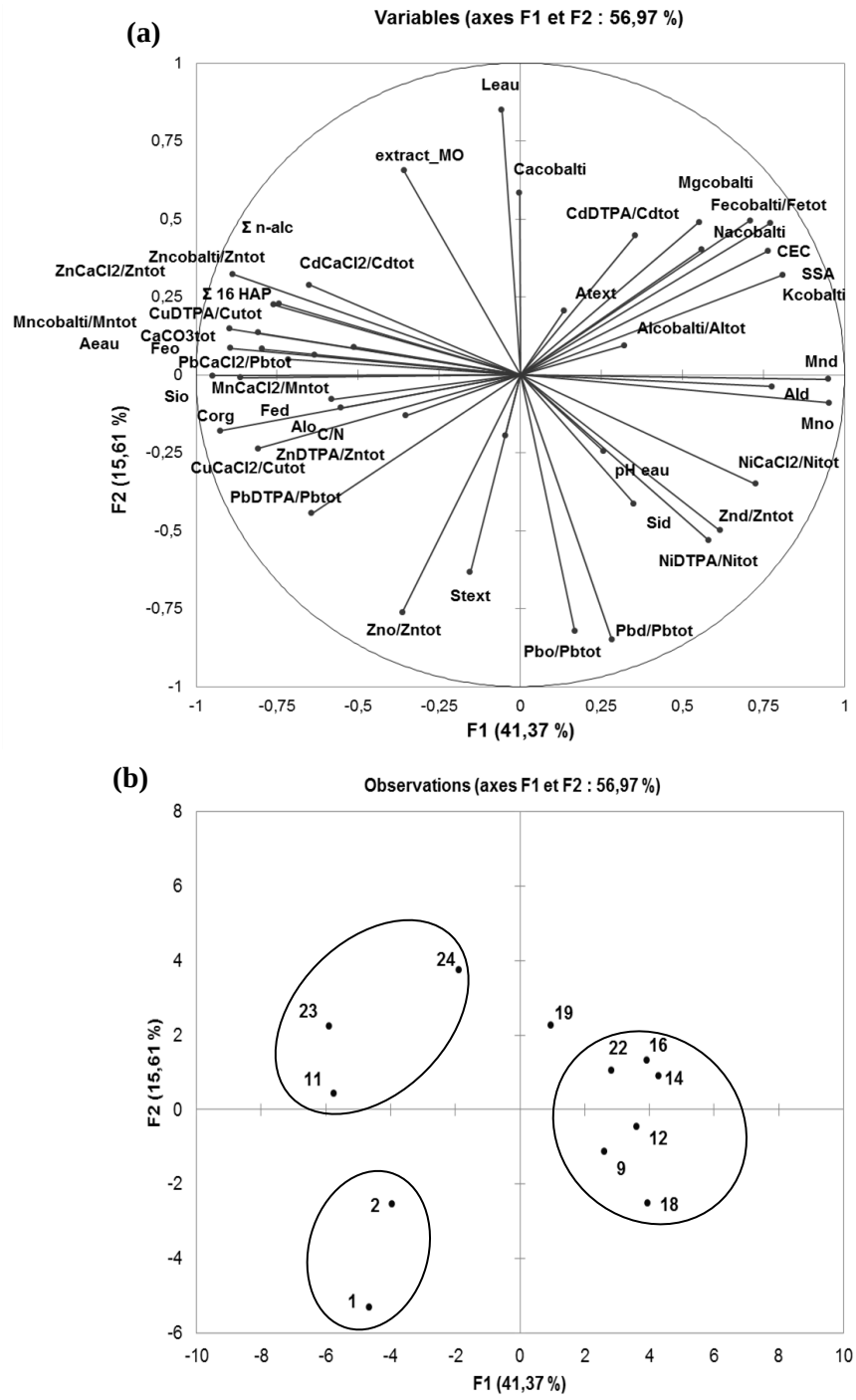


Figure 39 : Analyse en composantes principales sur les données d'extractibilité des métaux, des paramètres agronomiques, des propriétés physiques et des constituants déterminées sur 12 couches du Technosol

(a) cercle de corrélation montrant la répartition des variables selon les axes définis par les composantes F1 et F2

(b) répartition des couches dans le plan défini par les composantes principales F1 et F2 formant 4 groupes de couches

Tableau 28 : Corrélations entre les variables (données d'extractibilité des métaux, des paramètres agronomiques, des propriétés physiques et des constituants) et les composantes principales (F1 à F8 dont les valeurs propres sont supérieures à 1)

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
$Zn_{cobalti}/Zn_{tot}$	-0,745	0,228	0,366	0,192	0,146	-0,274	0,213	-0,215
$Al_{cobalti}/Al_{tot}$	0,321	0,094	-0,172	-0,499	0,668	0,238	0,248	0,045
$Fe_{cobalti}/Fe_{tot}$	0,551	0,490	-0,079	0,194	0,494	0,380	-0,040	-0,110
$Mn_{cobalti}/Mn_{tot}$	-0,809	0,135	0,032	-0,114	0,230	0,199	0,232	-0,140
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	-0,651	0,288	0,319	-0,208	0,326	-0,193	-0,131	0,375
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**-0,809**	-0,237	0,131	0,022	0,224	-0,358	-0,244	-0,007
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	0,725	-0,350	0,291	0,041	-0,036	-0,332	-0,346	-0,012
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	-0,635	0,063	0,590	-0,186	-0,049	0,089	0,074	-0,320
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**-0,896**	0,147	0,208	0,161	0,197	-0,006	0,155	0,025
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**-0,949**	-0,003	-0,118	-0,063	-0,080	0,006	0,069	-0,180
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	0,353	0,446	0,621	-0,260	-0,088	-0,209	-0,235	0,068
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	-0,797	0,083	0,227	-0,121	-0,009	-0,371	0,364	0,020
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	0,580	-0,530	0,467	0,126	0,094	-0,262	0,020	-0,002
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	-0,643	-0,445	-0,181	0,187	0,484	0,002	-0,122	-0,093
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	-0,046	-0,195	0,603	0,270	0,174	0,143	0,542	-0,356
Si_o	-0,862	-0,009	-0,352	0,034	-0,197	-0,234	-0,045	-0,020
Al_o	-0,554	-0,106	-0,605	0,151	-0,149	-0,223	-0,109	-0,351
Fe_o	-0,716	0,049	-0,424	-0,424	0,279	-0,085	0,121	0,118
Mn_o	**0,954**	-0,089	0,185	0,016	-0,059	-0,062	0,047	-0,019
Pb_o/Pb_{tot}	0,169	**-0,821**	0,323	-0,018	0,077	-0,207	-0,272	-0,131
Zn_o/Zn_{tot}	-0,155	-0,633	0,325	0,373	0,347	-0,150	-0,254	-0,086
Si_d	0,350	-0,414	-0,444	-0,591	0,121	-0,219	0,001	-0,180
Al_d	0,777	-0,037	-0,353	-0,234	-0,067	-0,031	-0,292	-0,255
Fe_d	-0,582	-0,079	-0,441	-0,515	0,304	-0,205	-0,101	0,026
Mn_d	**0,951**	-0,014	0,119	0,039	-0,202	-0,073	0,123	-0,089
Pb_d/Pb_{tot}	0,282	**-0,848**	0,393	-0,071	0,113	-0,007	0,115	0,012
Zn_d/Zn_{tot}	0,616	-0,499	0,134	-0,095	0,125	0,212	0,227	0,336
C_{org}	-0,924	-0,179	0,094	-0,199	0,035	0,201	-0,084	-0,076
C/N	-0,354	-0,131	0,076	-0,165	-0,409	0,713	-0,347	-0,103
extract_MO	-0,359	0,654	-0,077	0,521	-0,113	-0,065	0,152	-0,044
Σ n-alc	**-0,887**	0,323	-0,021	0,049	-0,025	0,002	-0,104	-0,192
Σ 16 HAP	-0,760	0,224	0,345	0,284	0,105	0,132	-0,085	0,308
pH_{eau}	0,256	-0,244	-0,475	0,695	-0,074	0,053	0,124	0,177
$CaCO_{3tot}$	-0,512	0,090	0,369	0,629	0,043	0,163	-0,402	0,034
CEC	0,765	0,397	0,017	-0,170	0,354	0,058	-0,112	-0,064
$Ca_{cobalti}$	-0,003	0,583	0,456	-0,589	0,063	0,004	-0,307	0,046
$Mg_{cobalti}$	0,709	0,495	-0,001	0,151	-0,129	-0,222	0,334	0,066
$K_{cobalti}$	**0,810**	0,320	-0,069	0,250	0,286	0,113	0,034	-0,156
$Na_{cobalti}$	0,559	0,401	0,075	0,328	0,493	0,164	-0,295	-0,177
SSA	0,772	0,486	-0,278	-0,038	0,143	-0,117	-0,121	-0,123
A_{text}	0,134	0,205	-0,469	0,714	0,247	-0,317	-0,134	0,080
S_{text}	-0,363	-0,762	-0,175	0,046	-0,050	0,381	-0,009	0,036
A_{eau}	**-0,894**	0,085	-0,186	0,128	0,018	0,136	-0,216	0,147
L_{eau}	-0,058	**0,848**	0,273	-0,195	-0,248	-0,103	-0,115	-0,069

Tableau 29 : Matrice de corrélation de Spearman (a) et p-values associées (b) pour l'extractibilité des métaux, les paramètres agronomiques, les propriétés physiques et les constituants pour 12 couches du Technosol

Me_{cob}/Me_{tot} : fraction du métal échangeable à la cobaltihexamine ; Me_{CaCl2}/Me_{tot} : fraction du métal extractible au $CaCl_2$; Me_{DTPA}/Me_{tot} : fraction du métal extractible au DTPA ; Me_o : teneur extraite à l'oxalate ; Me_o/Me_{tot} : fraction du métal extractible à l'oxalate ; Me_d : teneur extraite au CBD ; Me_d/Me_{tot} : fraction du métal extractible au CBD ; Corg : C organique ; extr_MO : extractibilité de la matière organique au dichlorométhane ; Σn-alc : somme des teneurs en n-alcanes ; Σ HAP : somme des teneurs en 16 HAP ; pH : pH_{eau} ; $CaCO_3$: taux de carbonates ; CEC et cations échangeables (Ca_{cob}) ; SSA : surface spécifique ; A_{text} et S_{text} : taux d'argiles et de sables pour texture sans décarbonatation ; A_{eau} et L_{eau} : taux d'argiles et de limons pour le fractionnement granulodensimétrique à l'eau.

(a) Matrice de Spearman

Variables	fraction extractible à la cobaltihexamine				fraction extractible au $CaCl_2$						fraction extractible au DTPA					extraction à l'oxalate						extraction au CBD						composés organiques					propriétés chimiques et physiques							
	Zn	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Si_o	Al_o	Fe_o	Mn_o	Pb_o/Pb_{tot}	Zn_o/Zn_{tot}	Si_d	Al_d	Fe_d	Mn_d	Pb_d/Pb_{tot}	Zn_d/Zn_{tot}	C_{org}	C/N	extr MO	Σn-alc	ΣHAP	pH	$CaCO_3$	CEC	SSA	A_{text}	S_{text}	A_{eau}	L_{eau}
Zn_{cob}/Zn_{tot}	**1.0**	-0.3	-0.3	**0.7**	**0.6**	**0.7**	-0.5	**0.7**	**0.9**	**0.7**	0.0	**0.8**	-0.2	0.4	0.5	0.6	0.3	0.4	**-0.7**	-0.2	0.2	-0.6	**-0.8**	0.2	**-0.6**	-0.2	**-0.6**	**0.6**	-0.1	0.5	**0.7**	**0.7**	-0.3	0.5	-0.5	-0.5	0.0	-0.1	0.5	0.3
Al_{cob}/Al_{tot}	-0.3	**1.0**	0.5	0.1	0.0	-0.3	0.0	-0.3	-0.2	-0.3	0.0	-0.3	0.0	0.0	0.0	-0.4	-0.4	0.3	0.2	-0.1	-0.2	0.5	0.2	0.3	0.2	0.1	0.3	-0.2	-0.3	-0.3	-0.3	-0.3	-0.2	-0.6	0.6	0.4	-0.2	-0.2	-0.3	-0.1
Fe_{cob}/Fe_{tot}	-0.3	0.5	**1.0**	-0.2	-0.2	-0.6	0.1	-0.3	-0.3	-0.5	0.2	**-0.6**	0.0	-0.3	0.0	**-0.6**	-0.4	-0.3	0.4	-0.4	-0.2	-0.1	0.4	-0.4	0.4	-0.3	0.2	-0.5	-0.2	0.2	-0.3	-0.2	0.1	-0.1	**0.8**	**0.7**	0.3	-0.4	-0.4	0.2
Mn_{cob}/Mn_{tot}	**0.7**	0.1	-0.2	**1.0**	0.5	0.6	**-0.7**	0.5	**0.8**	**0.7**	-0.4	**0.6**	-0.6	0.5	0.2	0.6	0.3	**0.7**	**-0.8**	-0.3	0.0	-0.3	**-0.7**	0.5	**-0.8**	-0.2	-0.6	**0.8**	0.3	0.3	**0.7**	0.6	-0.4	0.3	-0.5	**-0.6**	-0.3	0.1	**0.7**	0.1
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	**0.6**	0.0	-0.2	0.5	**1.0**	**0.7**	-0.4	0.5	**0.7**	0.5	0.3	**0.7**	-0.3	0.3	0.0	0.4	0.0	0.6	**-0.6**	-0.2	0.1	-0.3	**-0.6**	0.5	**-0.7**	-0.3	-0.3	**0.6**	0.0	0.2	**0.6**	**0.8**	-0.5	0.4	-0.3	-0.4	-0.1	-0.1	0.6	0.3
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**0.7**	-0.3	-0.6	0.6	**0.7**	**1.0**	-0.3	0.5	**0.8**	**0.7**	-0.2	**0.7**	-0.2	**0.7**	0.0	**0.7**	0.5	0.5	**-0.7**	0.2	**0.6**	-0.2	**-0.6**	0.6	**-0.8**	0.0	-0.4	**0.8**	0.0	0.1	**0.7**	**0.6**	-0.3	0.5	-0.6	**-0.7**	0.0	0.3	**0.7**	-0.1
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	-0.5	0.0	0.1	**-0.7**	-0.4	-0.3	**1.0**	-0.4	**-0.7**	**-0.7**	0.4	-0.6	**0.8**	-0.3	0.0	**-0.6**	-0.5	**-0.7**	**0.8**	**0.7**	0.3	0.3	0.5	-0.5	**0.7**	**0.6**	0.4	**-0.6**	-0.3	-0.5	**-0.7**	-0.5	0.1	-0.2	0.4	0.4	0.1	-0.2	**-0.7**	-0.2
Pb_{CaCl2}/P_{btot}	**0.7**	-0.3	-0.3	0.5	0.5	0.5	-0.4	**1.0**	**0.6**	**0.7**	0.2	**0.7**	-0.2	0.2	0.5	0.3	0.1	0.3	-0.5	0.1	0.1	-0.3	**-0.6**	0.2	-0.5	0.0	-0.3	**0.7**	0.4	0.2	**0.7**	**0.6**	**-0.7**	0.4	-0.5	**-0.6**	-0.5	0.1	0.3	0.3
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**0.9**	-0.2	-0.3	**0.8**	**0.7**	**0.8**	**-0.7**	**0.6**	**1.0**	**0.8**	-0.2	**0.8**	-0.4	0.5	0.3	**0.7**	0.4	0.6	**-0.8**	-0.3	0.3	-0.6	**-0.8**	0.4	**-0.8**	-0.3	-0.5	**0.8**	0.1	0.4	**0.8**	**0.8**	-0.2	0.6	-0.5	**-0.7**	-0.1	0.2	**0.8**	0.1
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**0.7**	-0.3	-0.5	**0.7**	0.5	**0.7**	**-0.7**	**0.7**	**0.8**	**1.0**	-0.4	**0.8**	**-0.6**	**0.6**	0.1	**0.8**	**0.6**	**0.7**	**-0.9**	-0.2	0.0	-0.2	**-0.7**	**0.6**	**-0.9**	-0.3	**-0.7**	**0.9**	0.4	0.4	**0.9**	**0.6**	-0.2	0.4	**-0.8**	**-0.7**	-0.1	0.4	**0.8**	0.1
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	0.0	0.0	0.2	-0.4	0.3	-0.2	0.4	0.2	-0.2	-0.4	**1.0**	0.0	0.3	**-0.6**	0.1	-0.4	-0.5	-0.4	0.4	-0.1	-0.2	-0.1	0.2	-0.3	0.4	-0.1	0.1	-0.3	-0.1	-0.1	-0.1	0.0	-0.5	0.0	0.5	0.4	-0.3	-0.6	-0.4	**0.6**
Cu_{DTPA}/Cu_{tot}	**0.8**	-0.3	**-0.6**	**0.6**	**0.7**	**0.7**	-0.6	**0.7**	**0.8**	**0.8**	0.0	**1.0**	-0.3	0.4	0.3	**0.7**	0.3	**0.6**	**-0.7**	-0.2	0.0	-0.3	**-0.7**	0.5	**-0.7**	-0.2	-0.5	**0.7**	-0.1	0.3	**0.7**	**0.6**	-0.4	0.2	**-0.6**	**-0.6**	-0.2	0.1	0.5	0.2
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	-0.2	0.0	0.0	-0.6	-0.3	-0.2	**0.8**	-0.2	-0.4	**-0.6**	0.3	-0.3	**1.0**	-0.1	0.4	**-0.6**	-0.5	**-0.6**	**0.7**	**0.7**	0.5	0.2	0.3	-0.4	**0.6**	**0.8**	**0.6**	-0.5	-0.3	**-0.6**	**-0.7**	-0.4	0.2	-0.1	0.2	0.1	-0.1	0.0	**-0.7**	-0.3
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	0.4	0.0	-0.3	0.5	0.3	**0.7**	-0.3	0.2	0.5	**0.6**	**-0.6**	0.4	-0.1	**1.0**	0.1	0.5	0.5	0.6	**-0.7**	0.3	0.5	0.0	-0.4	**0.6**	**-0.7**	0.2	-0.3	**0.6**	0.1	0.0	0.4	0.4	0.1	0.4	-0.6	-0.6	0.2	0.5	0.6	-0.5
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	0.5	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.5	0.3	0.1	0.1	0.3	0.4	0.1	**1.0**	-0.2	-0.2	-0.3	0.1	0.2	0.3	-0.3	-0.3	-0.4	0.1	0.4	0.2	0.1	-0.1	0.0	0.0	0.2	0.0	0.2	-0.1	-0.3	-0.2	0.1	-0.2	-0.1
Si_o	0.6	-0.4	**-0.6**	0.6	0.4	**0.7**	**-0.6**	0.3	**0.7**	**0.8**	-0.4	**0.7**	**-0.6**	0.5	-0.2	**1.0**	**0.8**	**0.7**	**-0.9**	-0.2	0.1	-0.1	-0.5	**0.6**	**-0.8**	-0.4	**-0.6**	**0.7**	0.2	0.4	**0.8**	0.5	0.0	0.3	**-0.7**	-0.6	0.1	0.3	**0.8**	0.0
Al_o	0.3	-0.4	-0.4	0.3	0.0	0.5	-0.5	0.1	0.4	**0.6**	-0.5	0.3	-0.5	0.5	-0.2	**0.8**	**1.0**	0.5	**-0.6**	-0.1	0.1	0.1	-0.1	0.5	-0.5	-0.4	-0.5	0.5	0.1	0.2	**0.6**	0.1	0.2	0.1	-0.5	-0.2	0.3	0.4	**0.6**	-0.2
Fe_o	0.4	0.3	-0.3	**0.7**	0.6	0.5	**-0.7**	0.3	0.6	**0.7**	-0.4	**0.6**	**-0.6**	0.6	-0.3	**0.7**	0.5	**1.0**	**-0.8**	-0.3	-0.2	0.2	-0.4	**0.9**	**-0.8**	-0.3	-0.4	**0.7**	0.1	0.1	**0.6**	0.3	-0.3	-0.1	-0.4	-0.4	-0.1	0.2	**0.6**	0.0
Mn_o	**-0.7**	0.2	0.4	**-0.8**	**-0.6**	**-0.7**	**0.8**	-0.5	**-0.8**	**-0.9**	0.4	**-0.7**	**0.7**	**-0.7**	0.1	**-0.9**	**-0.6**	**-0.8**	**1.0**	0.3	0.0	0.3	**0.6**	**-0.7**	**1.0**	0.4	**0.6**	**-0.9**	-0.4	-0.3	**-0.9**	**-0.7**	0.1	-0.5	**0.7**	**0.6**	0.0	-0.4	**-0.9**	-0.1
Pb_o/Pb_{tot}	-0.2	-0.1	-0.4	-0.3	-0.2	0.2	**0.7**	0.1	-0.3	-0.2	-0.1	-0.2	**0.7**	0.3	0.2	-0.2	-0.1	-0.3	0.3	**1.0**	**0.7**	0.4	0.1	-0.1	0.2	**0.9**	0.4	0.0	0.0	**-0.6**	-0.4	-0.2	0.0	0.0	-0.2	-0.3	-0.2	0.4	-0.3	**-0.6**
Zn_o/Zn_{tot}	0.2	-0.2	-0.2	0.0	0.1	**0.6**	0.3	0.1	0.3	0.0	-0.2	0.0	0.5	0.5	0.3	0.1	0.1	-0.2	0.0	**0.7**	**1.0**	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1	0.6	0.2	0.2	-0.1	-0.3	0.0	0.2	0.1	0.4	-0.2	-0.4	0.1	0.5	0.2	**-0.6**
Si_d	-0.6	0.5	-0.1	-0.3	-0.3	-0.2	0.3	-0.3	-0.6	-0.2	-0.1	-0.3	0.2	0.0	-0.3	-0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	-0.1	**1.0**	**0.6**	0.4	0.3	0.3	0.4	-0.2	-0.2	**-0.6**	-0.4	**-0.7**	-0.1	**-0.8**	0.2	0.3	-0.2	0.2	-0.4	-0.4
A_{1d}	**-0.8**	0.2	0.4	**-0.7**	**-0.6**	**-0.6**	0.5	**-0.6**	**-0.8**	**-0.7**	0.2	**-0.7**	0.3	-0.4	-0.3	-0.5	-0.1	-0.4	**0.6**	0.1	-0.2	**0.6**	**1.0**	-0.1	**0.7**	0.1	0.4	**-0.6**	-0.1	-0.5	**-0.6**	**-0.9**	0.2	**-0.6**	**0.7**	**0.8**	0.1	-0.2	**-0.6**	0.0
Fe_d	0.2	0.3	-0.4	0.5	0.5	0.6	-0.5	0.2	0.4	**0.6**	-0.3	0.5	-0.4	**0.6**	-0.4	**0.6**	0.5	**0.9**	**-0.7**	-0.1	-0.1	0.4	-0.1	**1.0**	**-0.7**	-0.2	-0.4	**0.6**	0.1	-0.1	0.4	0.1	-0.3	-0.2	-0.3	-0.2	-0.1	0.2	0.5	-0.1
Mn_d	**-0.6**	0.2	0.4	**-0.8**	**-0.7**	**-0.8**	**0.7**	-0.5	**-0.8**	**-0.9**	0.4	**-0.7**	**0.6**	**-0.7**	0.1	**-0.8**	-0.5	**-0.8**	**1.0**	0.2	-0.1	0.3	**0.7**	**-0.7**	**1.0**	0.3	0.6	**-0.9**	-0.3	-0.3	**-0.8**	**-0.7**	0.2	-0.5	**0.7**	**0.7**	0.0	-0.4	**-0.9**	0.0
Pb_d/Pb_{tot}	-0.2	0.1	-0.3	-0.2	-0.3	0.0	**0.6**	0.0	-0.3	-0.3	-0.1	-0.2	**0.8**	0.2	0.4	-0.4	-0.4	-0.3	0.4	**0.9**	0.6	0.3	0.1	-0.2	0.3	**1.0**	**0.7**	-0.1	0.0	**-0.7**	-0.6	-0.3	0.1	-0.2	-0.1	-0.3	-0.3	0.4	-0.4	**-0.6**
Zn_d/Zn_{tot}	**-0.6**	0.3	0.2	-0.6	-0.3	-0.4	0.4	-0.3	-0.5	**-0.7**	0.1	-0.5	**0.6**	-0.3	0.2	**-0.6**	-0.5	-0.4	**0.6**	0.4	0.2	0.4	0.4	-0.4	0.6	**0.7**	**1.0**	-0.4	-0.2	**-0.6**	**-0.7**	-0.4	0.2	-0.4	0.4	0.1	-0.2	0.3	-0.6	-0.6
C_{org}	**0.6**	-0.2	-0.5	**0.8**	**0.6**	**0.8**	**-0.6**	**0.7**	**0.8**	**0.9**	-0.3	**0.7**	-0.5	**0.6**	0.1	**0.7**	0.5	**0.7**	**-0.9**	0.0	0.2	-0.2	**-0.6**	**0.6**	**-0.9**	-0.1	-0.4	**1.0**	0.6	0.1	**0.8**	**0.7**	-0.4	0.4	**-0.7**	**-0.8**	-0.4	0.6	**0.8**	-0.1
C/N	-0.1	-0.3	-0.2	0.3	0.0	0.0	-0.3	0.4	0.1	0.4	-0.1	-0.1	-0.3	0.1	-0.1	0.2	0.1	0.1	-0.4	0.0	-0.1	-0.2	-0.1	0.1	-0.3	0.0	-0.2	0.6	**1.0**	-0.1	0.3	0.3	-0.2	0.3	-0.4	-0.4	-0.5	0.5	0.4	0.1
extract_MO	0.5	-0.3	0.2	0.3	0.2	0.1	-0.5	0.2	0.4	0.4	-0.1	0.3	**-0.6**	0.0	0.0	0.4	0.2	0.1	-0.3	**-0.6**	-0.3	**-0.6**	-0.5	-0.1	-0.3	**-0.7**	**-0.6**	0.1	-0.1	**1.0**	0.6	0.5	0.1	0.5	-0.2	0.0	0.5	-0.4	0.4	0.4
Σ n-alc	**0.7**	-0.3	-0.3	**0.7**	**0.6**	**0.7**	**-0.7**	**0.7**	**0.8**	**0.9**	-0.1	**0.7**	**-0.7**	0.4	0.0	**0.8**	**0.6**	**0.6**	**-0.9**	-0.4	0.0	-0.4	**-0.6**	0.4	**-0.8**	-0.6	**-0.7**	**0.8**	0.3	0.6	**1.0**	**0.7**	-0.4	0.5	-0.5	-0.5	0.0	0.1	**0.8**	0.3
Σ 16 HAP	**0.7**	-0.3	-0.2	0.6	**0.8**	**0.6**	-0.5	**0.6**	**0.8**	**0.6**	0.0	**0.6**	-0.4	0.4	0.2	0.5	0.1	0.3	**-0.7**	-0.2	0.2	**-0.7**	**-0.9**	0.1	**-0.7**	-0.3	-0.4	**0.7**	0.3	0.5	**0.7**	**1.0**	-0.2	**0.8**	-0.5	**-0.6**	0.0	0.1	**0.7**	0.2
pH_{eau}	-0.3	-0.2	0.1	-0.4	-0.5	-0.3	0.1	**-0.7**	-0.2	-0.2	-0.5	-0.4	0.2	0.1	0.0	0.0	0.2	-0.3	0.1	0.0	0.1	-0.1	0.2	-0.3	0.2	0.1	0.2	-0.4	-0.2	0.1	-0.4	-0.2	**1.0**	0.1	-0.1	0.2	**0.7**	0.3	-0.1	-0.4
$CaCO_{3tot}$	0.5	-0.6	-0.1	0.3	0.4	0.5	-0.2	0.4	0.6	0.4	0.0	0.2	-0.1	0.4	0.2	0.3	0.1	-0.1	-0.5	0.0	0.4	**-0.8**	**-0.6**	-0.2	-0.5	-0.2	-0.4	0.4	0.3	0.5	0.5	**0.8**	0.1	**1.0**	-0.4	-0.4	0.3	0.1	0.6	0.1
CEC	-0.5	0.6	**0.8**	-0.5	-0.3	-0.6	0.4	-0.5	-0.5	**-0.8**	0.5	**-0.6**	0.2	-0.6	-0.1	**-0.7**	-0.5	-0.4	**0.7**	-0.2	-0.2	0.2	**0.7**	-0.3	**0.7**	-0.1	0.4	**-0.7**	-0.4	-0.2	-0.5	-0.5	-0.1	-0.4	**1.0**	**0.9**	0.1	-0.5	-0.6	0.2
SSA	-0.5	0.4	**0.7**	**-0.6**	-0.4	**-0.7**	0.4	**-0.6**	**-0.7**	**-0.7**	0.4	**-0.6**	0.1	-0.6	-0.3	-0.6	-0.2	-0.4	**0.6**	-0.3	-0.4	0.3	**0.8**	-0.2	**0.7**	-0.3	0.1	**-0.8**	-0.4	0.0	-0.5	**-0.6**	0.2	-0.4	**0.9**	**1.0**	0.4	**-0.6**	**-0.6**	0.3
A_{text}	0.0	-0.2	0.3	-0.3	-0.1	0.0	0.1	-0.5	-0.1	-0.1	-0.3	-0.2	-0.1	0.2	-0.2	0.1	0.3	-0.1	0.0	-0.2	0.1	-0.2	0.1	-0.1	0.0	-0.3	-0.2	-0.4	-0.5	0.5	0.0	0.0	**0.7**	0.3	0.1	0.4	**1.0**	-0.2	0.0	-0.1
S_{text}	-0.1	-0.2	-0.4	0.1	-0.1	0.3	-0.2	0.1	0.2	0.4	-0.6	0.1	0.0	0.5	0.1	0.3	0.4	0.2	-0.4	0.4	0.5	0.2	-0.2	0.2	-0.4	0.4	0.3	0.6	0.5	-0.4	0.1	0.1	0.3	0.1	-0.5	**-0.6**	-0.2	**1.0**	0.4	**-0.8**
A_{eau}	0.5	-0.3	-0.4	**0.7**	0.6	**0.7**	**-0.7**	0.3	**0.8**	**0.8**	-0.4	0.5	**-0.7**	0.6	-0.2	**0.8**	**0.6**	**0.6**	**-0.9**	-0.3	0.2	-0.4	**-0.6**	0.5	**-0.9**	-0.4	-0.6	**0.8**	0.4	0.4	**0.8**	**0.7**	-0.1	0.6	-0.6	**-0.6**	0.0	0.4	**1.0**	0.0
L_{eau}	0.3	-0.1	0.2	0.1	0.3	-0.1	-0.2	0.3	0.1	0.1	**0.6**	0.2	-0.3	-0.5	-0.1	0.0	-0.2	0.0	-0.1	**-0.6**	**-0.6**	-0.4	0.0	-0.1	0.0	**-0.6**	-0.6	-0.1	0.1	0.4	0.3	0.2	-0.4	0.1	0.2	0.3	-0.1	**-0.8**	0.0	**1.0**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

(b) p-values

Variables	fraction extractible à la cobaltihexamine				fraction extractible au $CaCl_2$						fraction extractible au DTPA					extraction à l'oxalate						extraction au CBD						composés organiques					propriétés chimiques et physiques							
	Zn	Al	Fe	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	Si_o	Al_o	Fe_o	Mn_o	Pb_o/Pb_{tot}	Zn_o/Zn_{tot}	Si_d	Al_d	Fe_d	Mn_d	Pb_d/Pb_{tot}	Zn_d/Zn_{tot}	C_{org}	C/N	extr MO	Σn-alc	ΣHAP	pH	$CaCO_3$	CEC	SSA	A_{text}	S_{text}	A_{eau}	L_{eau}
Zn_{cob}/Zn_{tot}	**0.00**																																							
Al_{cob}/Al_{tot}	0.35	**0.00**																																						
Fe_{cob}/Fe_{tot}	0.31	0.08	**0.00**																																					
Mn_{cob}/Mn_{tot}	**0.01**	0.68	0.46	**0.00**																																				
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	**0.04**	0.96	0.49	0.12	**0.00**																																			
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	**0.02**	0.34	0.05	0.05	**0.02**	**0.00**																																		
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	0.10	0.94	0.82	**0.01**	0.17	0.38	**0.00**																																	
Pb_{CaCl2}/P_{btot}	**0.02**	0.43	0.28	0.07	0.08	0.11	0.23	**0.00**																																
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	**< 0,0001**	0.47	0.32	**0.00**	**0.01**	**0.01**	**0.01**	**0.03**	**0.00**																															
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	**0.02**	0.32	0.07	**0.01**	0.09	**0.02**	**0.01**	**0.02**	**0.00**	**0.00**																														
Cd_{DTPA}/Cd_{tot}	0.99	0.89	0.49	0.19	0.37	0.55	0.24	0.52	0.59	0.18	**0.00**																													
Cu_{DTPA}/Cut_{ot}	**0.00**	0.42	**0.05**	**0.03**	**0.01**	**0.02**	0.06	**0.02**	**0.00**	**0.00**	0.90	**0.00**																												
Ni_{DTPA}/Ni_{tot}	0.47	0.97	0.96	0.06	0.33	0.55	**0.00**	0.51	0.15	**0.04**	0.37	0.34	**0.00**																											
Pb_{DTPA}/Pb_{tot}	0.17	0.96	0.37	0.08	0.27	**0.01**	0.32	0.45	0.07	**0.03**	**0.03**	0.23	0.73	**0.00**																										
Zn_{DTPA}/Zn_{tot}	0.14	0.90	0.89	0.57	0.96	0.96	0.89	0.11	0.33	0.86	0.84	0.36	0.17	0.69	**0.00**																									
Si_o	0.06	0.15	**0.04**	0.05	0.17	**0.01**	**0.03**	0.31	**0.02**	**0.00**	0.17	**0.02**	**0.03**	0.10	0.44	**0.00**																								
Al_o	0.35	0.21	0.23	0.35	0.96	0.09	0.13	0.86	0.22	**0.03**	0.09	0.29	0.11	0.13	0.46	**0.00**	**0.00**																							
Fe_o	0.24	0.42	0.29	**0.02**	0.05	0.07	**0.01**	0.41	0.06	**0.01**	0.18	**0.04**	**0.03**	0.06	0.38	**0.02**	0.11	**0.00**																						
Mn_o	**0.02**	0.44	0.17	**0.01**	**0.03**	**0.01**	**0.00**	0.10	**0.00**	**< 0,0001**	0.22	**0.01**	**0.02**	**0.02**	0.85	**0.00**	**0.04**	**0.00**	**0.00**																					
Pb_o/Pb_{tot}	0.56	0.72	0.26	0.37	0.51	0.45	**0.01**	0.84	0.38	0.59	0.85	0.62	**0.01**	0.35	0.55	0.47	0.65	0.37	0.31	**0.00**																				
Zn_o/Zn_{tot}	0.48	0.51	0.53	0.88	0.84	**0.05**	0.29	0.69	0.42	1.00	0.64	0.91	0.12	0.09	0.28	0.81	0.71	0.57	0.97	**0.01**	**0.00**																			
Si_d	0.06	0.14	0.83	0.31	0.28	0.64	0.31	0.34	0.06	0.53	0.66	0.42	0.63	0.96	0.30	0.70	0.68	0.51	0.31	0.23	0.86	**0.00**																		
A_{ld}	**0.01**	0.44	0.20	**0.01**	**0.04**	**0.04**	0.07	**0.05**	**0.00**	**0.03**	0.45	**0.01**	0.33	0.15	0.29	0.10	0.87	0.21	**0.03**	0.71	0.50	**0.04**	**0.00**																	
Fe_d	0.45	0.42	0.25	0.12	0.09	0.07	0.14	0.61	0.24	**0.03**	0.29	0.12	0.15	**0.04**	0.24	**0.04**	0.10	**< 0,0001**	**0.02**	0.82	0.75	0.21	0.65	**0.00**																
Mn_d	**0.03**	0.63	0.20	**0.01**	**0.01**	**0.00**	**0.01**	0.09	**0.00**	**< 0,0001**	0.22	**0.02**	**0.04**	**0.01**	0.81	**0.00**	0.08	**0.00**	**< 0,0001**	0.55	0.67	0.39	**0.02**	**0.01**	**0.00**															
Pb_d/Pb_{tot}	0.48	0.76	0.40	0.44	0.39	0.97	**0.05**	0.99	0.38	0.33	0.80	0.62	**0.00**	0.58	0.15	0.18	0.23	0.30	0.18	**0.00**	0.05	0.32	0.83	0.54	0.31	**0.00**														
Zn_d/Zn_{tot}	**0.03**	0.29	0.53	0.06	0.28	0.15	0.14	0.27	0.09	**0.03**	0.71	0.14	**0.04**	0.39	0.51	**0.03**	0.10	0.19	**0.03**	0.21	0.51	0.23	0.25	0.23	0.06	**0.02**	**0.00**													
C_{org}	**0.03**	0.13	0.22	0.12	0.74	0.22	0.30	0.12	0.17	**0.02**	0.46	0.06	0.19	0.44	0.83	0.05	0.10	0.38	0.12	0.67	0.70	0.46	0.18	0.51	0.21	0.22	**0.00**	**0.00**												
C/N	0.36	0.30	0.67	0.38	0.84	0.73	**0.02**	0.86	0.27	**0.03**	0.11	0.21	**0.03**	0.38	0.64	**0.03**	**0.02**	0.12	**0.05**	0.07	0.20	0.63	0.43	0.28	0.13	**0.03**	0.07	**0.04**	**0.00**											
extract_MO	0.24	0.84	0.69	**0.01**	0.45	0.55	**< 0,0001**	0.17	0.06	**0.01**	0.13	0.12	**0.00**	0.38	0.97	**0.04**	0.14	**0.02**	**0.01**	0.05	0.20	0.63	0.13	0.14	**0.02**	0.09	0.13	0.16	**0.03**	**0.00**										
Σ n-alc	0.64	0.60	0.64	0.38	0.24	0.29	**0.03**	0.88	0.26	**0.04**	0.37	0.26	**0.00**	0.44	0.05	**0.01**	**0.02**	**0.02**	**0.03**	0.09	0.29	0.87	0.59	**0.04**	**0.04**	**0.01**	0.09	0.22	**0.00**	**0.04**	**0.00**									
Σ 16 HAP	0.16	0.27	0.63	0.11	0.28	0.39	**0.02**	0.24	0.12	**0.01**	0.67	0.14	**0.00**	0.76	0.30	**0.02**	0.08	0.11	**0.02**	**0.04**	0.15	0.30	0.23	0.28	0.05	**0.00**	**0.00**	**0.01**	**0.01**	**0.01**	**0.00**	**0.00**								
pH_{eau}	**0.05**	0.53	0.08	**0.01**	**0.04**	**0.01**	**0.03**	**0.01**	**0.00**	**< 0,0001**	0.35	**0.02**	0.12	**0.03**	0.72	**0.01**	0.14	**0.02**	**0.00**	0.98	0.46	0.56	**0.03**	**0.05**	**< 0,0001**	0.82	0.18	0.26	0.42	**0.02**	0.21	0.15	**0.00**								
$CaCO_{3tot}$	0.85	0.43	0.51	0.38	0.99	0.89	0.35	0.23	0.66	0.22	0.67	0.82	0.31	0.69	0.85	0.55	0.76	0.84	0.24	1.00	0.80	0.50	0.72	0.86	0.28	0.94	0.60	0.88	0.95	0.15	0.84	0.38	0.06	**0.00**						
CEC	0.11	0.31	0.63	0.26	0.55	0.78	0.13	0.54	0.16	0.24	0.75	0.30	**0.05**	0.96	0.97	0.25	0.48	0.76	0.29	**0.05**	0.40	**0.04**	0.10	0.67	0.38	**0.01**	**0.03**	**0.02**	**0.02**	0.16	0.11	**0.01**	0.84	0.72	**0.00**					
SSA	**0.01**	0.28	0.37	**0.01**	**0.04**	**0.02**	**0.01**	**0.02**	**0.00**	**0.00**	0.67	**0.02**	**0.01**	0.19	0.96	**0.00**	**0.04**	**0.05**	**0.00**	0.23	0.91	0.21	**0.04**	0.16	**0.00**	0.05	**0.01**	**0.03**	0.08	**0.01**	**0.02**	**0.00**	**0.00**	0.34	0.06	**0.00**				
A_{text}	**0.02**	0.27	0.55	0.06	**0.01**	**0.04**	0.07	**0.04**	**0.00**	**0.04**	1.00	**0.04**	0.17	0.20	0.63	0.11	0.76	0.27	**0.02**	0.48	0.52	**0.01**	**0.00**	0.66	**0.01**	0.34	0.21	0.37	0.40	0.18	0.24	0.10	**0.02**	0.42	0.08	**0.01**	**0.00**			
S_{text}	0.37	0.46	0.65	0.23	0.12	0.37	0.83	**0.03**	0.48	0.46	0.13	0.25	0.51	0.67	0.99	0.89	0.49	0.40	0.68	0.89	0.77	0.72	0.53	0.41	0.51	0.85	0.46	0.60	0.25	0.56	0.98	0.53	0.22	0.60	0.84	0.27	0.52	**0.00**		
A_{eau}	0.08	0.06	0.87	0.31	0.21	0.11	0.59	0.19	0.05	0.22	0.92	0.49	0.68	0.17	0.54	0.36	0.72	0.78	0.14	0.91	0.15	**0.00**	**0.05**	0.62	0.10	0.64	0.16	0.31	0.66	0.81	0.79	0.28	0.17	0.28	0.12	0.08	**0.00**	0.82	**0.00**	
L_{eau}	0.13	0.05	**0.00**	0.14	0.43	0.05	0.21	0.14	0.07	**0.00**	0.08	**0.03**	0.48	0.06	0.73	**0.01**	0.13	0.18	**0.02**	0.57	0.56	0.47	**0.02**	0.29	**0.02**	0.77	0.25	0.07	0.11	0.15	0.31	0.20	**0.02**	0.24	0.51	0.10	0.09	0.81	0.18	**0.00**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0,05

Annexe 2-4 : Triangle de texture

La texture a été appréciée à partir des résultats de distribution granulométrique sans décarbonatation en se basant sur la classification définie par l'United States Department of Agriculture (USDA, 1975 adapté par Gobat *et al.*, 2010) (Figure 40).

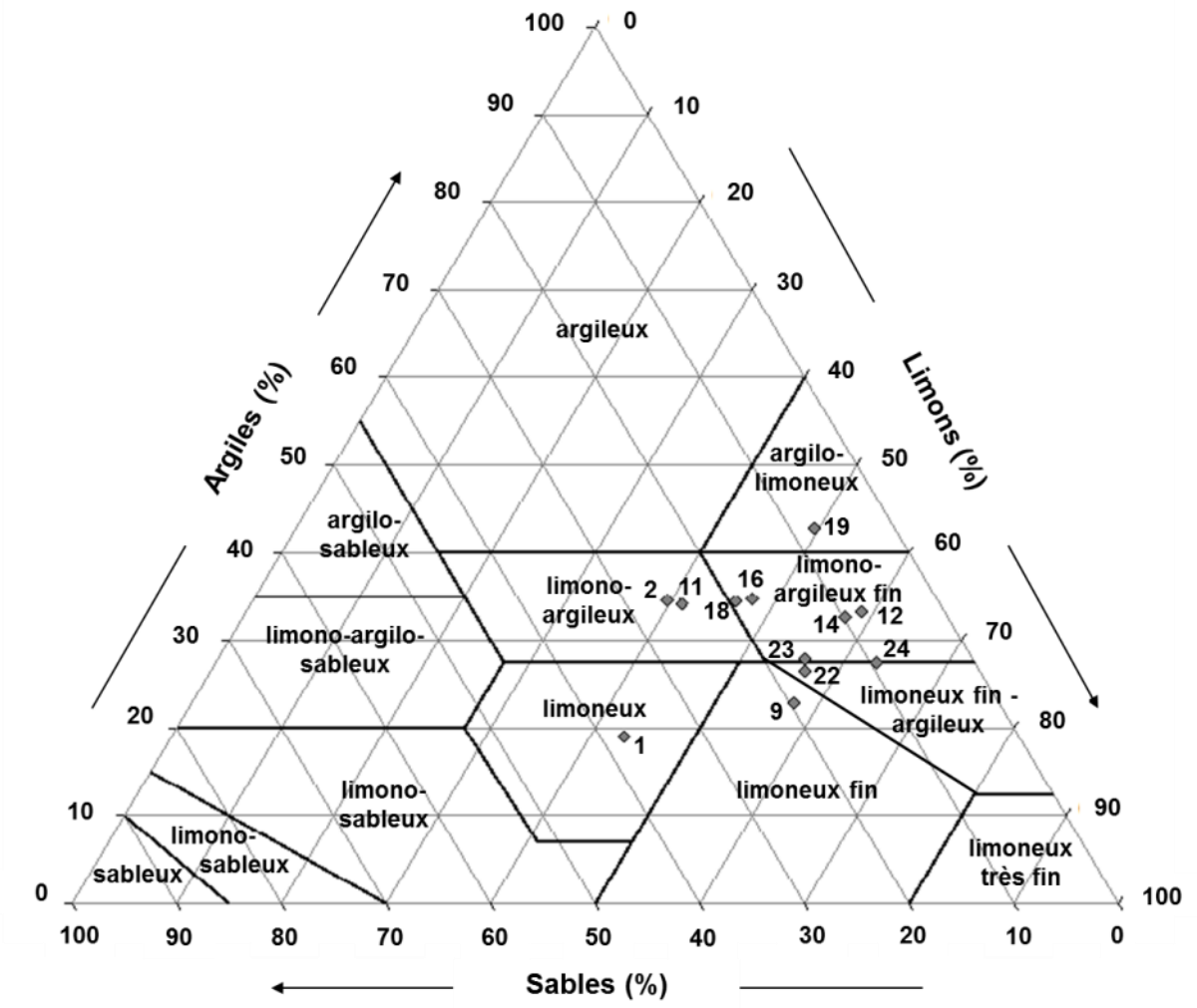


Figure 40 : Triangle de texture avec les 12 classes texturales majeures définies par l'United States Department of Agriculture (USDA) et la position de 12 couches du Technosol (USDA, 1975 adapté par Gobat *et al.*, 2010)

Annexe 2-5 : Courbes de rétention en eau obtenues avec presses à membrane et séchage

La courbe de rétention en eau a été appréciée par la mesure de la teneur en eau pour différents potentiels de pression matricielle imposés avec des presses à membrane et par séchage.

Les courbes de rétention en eau obtenues ont la même allure pour toutes les couches étudiées et montrent la forte capacité de rétention en eau de ces matériaux (Figure 41). En effet, les teneurs en eau varient peu et restent élevées jusqu'à pF de 3,8. Le taux de saturation de la porosité capillaire varie de 70 % (couche 1) à 96 % (couche 19) à pF 2 et de 58 à 90 % à pF 4,2 (soit une diminution de 6 à 13 %).

Toutefois, certaines valeurs de teneurs en eau mesurées aux différents potentiels sont sûrement surestimées, le temps d'équilibre au potentiel fixé se révélant parfois trop faible trop faible au vu de la nature et du volume des échantillons (Bruand *et al*., 1996).

Même si la variabilité au sein d'une même couche peut être assez importante, l'horizon de surface et la couche sous-jacente (1 et 2) se distinguent par une capacité de rétention moindre alors que les couches 19 et 14 montrent, au contraire, des capacités de rétention très élevées. Ces observations sont en accord avec les valeurs de porosité capillaire mesurées, qui sont plus fortes dans les couches 14, 19 et 22 et moindres dans 1 et 2 (voir chapitre 2-2).

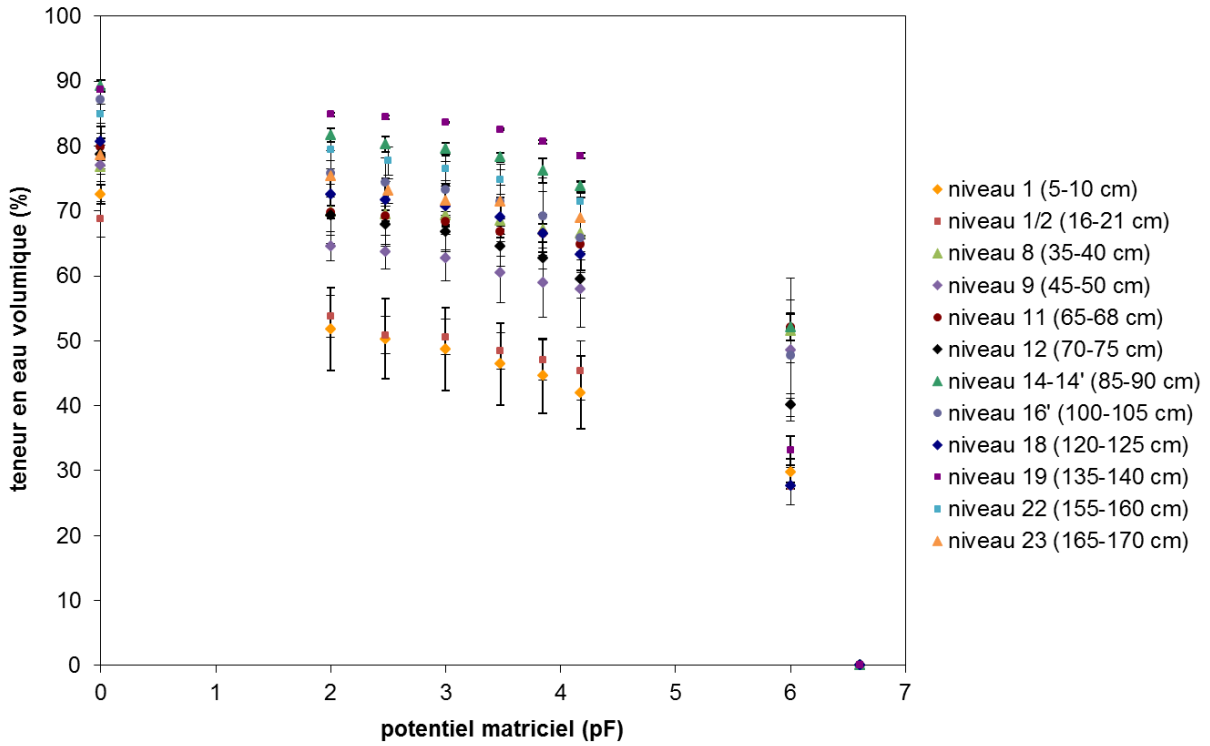


Figure 41 : Courbe de rétention en eau représentant la teneur en eau volumique pour différentes valeurs du potentiel matriciel (h) au cours de la dessiccation pour 12 couches du Technosol

Le potentiel matriciel est exprimé en pF tel que pF=log(-h) avec h en cm d'eau et correspond à l'application de potentiels matriciels décroissants (de – 10 à – 1500 kPa) dans des presses à membrane pour les pF 2 à 4,2, à un séchage à 30°C pendant 48 h pour le pF 6 et au séchage à 105°C pour le pF 6,6. Les points tracés représentent la moyenne et les barres d'erreur l'écart-type calculés sur trois répétitions.

Annexe 2-6 : Courbes de rétention en eau et de conductivité hydraulique par la méthode par évaporation (ku-pF)

Les courbes de rétention en eau et de conductivité hydraulique ont été modélisées à partir des données obtenues par la méthode par évaporation (ku-pF) en utilisant l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) couplé au modèle de Mualem (Mualem, 1976) pour la conductivité. Deux modèles ont été testés : 1) en fixant le paramètre m=1-1/n et 2) en ne contraignant pas le paramètre m.

Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), les courbes ont été générées pour chacun des 3 réplicats et une courbe globale a été construite à partir de l'ensemble des mesures des 3 réplicats afin de mieux prendre en compte l'hétérogénéité des mesures.

L'ensemble des valeurs des paramètres obtenus par modélisation selon ces différentes modalités est présenté dans le Tableau 30.

L'erreur sur la teneur en eau et la conductivité a été appréciée à travers le calcul de l'erreur au sens des moindres carrés (*root-mean-square error* RMSE) et l'adéquation entre les courbes modélisées et les points expérimentaux par le *Akaike information criterion* (AIC). Le modèle le plus adapté est celui présentant la valeur de AIC minimale.

Courbe de rétention en eau

Pour les modélisations sur chaque réplicat, le meilleur modèle selon le critère AIC est celui avec m non contraint (valeurs de AIC plus faibles). En revanche, pour les courbes globales, le critère AIC ne permet pas de discriminer les deux modèles et la forme pour les pF supérieurs à 3 peut se révéler assez différente entre les deux modèles (Figure 42). Ainsi, le choix a été fait d'utiliser les paramètres obtenus avec le modèle avec m non contraint.

Tableau 30 : Paramètres hydriques déterminés à partir des mesures par la méthode d'évaporation (ku-pF) et de la modélisation des courbes

Cyl.	profondeur cm	couche	ρ_{as} g.cm^{-3}	modèle	θ_r cm^3.cm^{-3}	θ_s cm^3.cm^{-3}	α cm^{-1}	n -	m -	K_s cm.j^{-1}	τ -	RMSE (θ) cm^3.cm^{-3}	RMSE (K) cm.j^{-1}	AIC
C1	45-50	9	0,19	1	$2,7.10^{-7}$	0,86	0,006	1,3	0,22	4,8	0,29	0,011	0,08	21
				2	$4,5.10^{-6}$	0,86	0,003	1,0	0,40	182	0,77	0,010	0,08	-19
C2	45-50	9	0,18	1	$5,1.10^{-10}$	0,80	0,01	1,2	0,17	103	2,0	0,01	0,02	30
				2	$5,7.10^{-7}$	0,80	0,008	1,0	0,24	2205	2,1	0,010	0,02	8,0
C3	45-50	9	0,22	1	$5,2.10^{-8}$	0,88	0,006	1,2	0,20	1,8	-4,0	0,009	0,08	-42
				2	$6,5.10^{-7}$	0,89	0,004	1,0	0,31	63	-3,3	0,008	0,08	-84
moyenne ± écart-type à 50 cm (n=3)			0,20±0,02	1	$1,1.10^{-7}$±$1,4.10^{-7}$	0,84±0,04	0,008±0,003	1,25±0,04	0,20±0,03	37±58	-0,5±3,1			
				2	$1,9.10^{-4}$±$3,3.10^{-4}$	0,85±0,04	0,005±0,003	1,01±0,0	0,3±0,1	817±1204	-0,1±2,8			
courbe globale à 50 cm				1	$5,2.10^{-2}$	0,84	0,004	1,3	0,25	0,99	-2,1	0,03	0,14	630
				2	$3,0.10^{-1}$	0,84	0,002	1,2	0,77	2,6	-1,7	0,03	0,14	630
C4	entre 95 et 105	16-16'	0,20	1	$1,9.10^{-7}$	0,89	0,007	1,2	0,19	2,3	-3,8	0,01	0,08	-30
				2	$1,0.10^{-7}$	0,90	0,004	1,0	0,30	73	-3,1	0,008	0,08	-72
C5	entre 95 et 105	16-16'	0,19	1	$2,5.10^{-8}$	0,89	0,004	1,3	0,21	2,5	-0,26	0,004	0,1	-198
				2	$2,3.10^{-1}$	0,89	0,001	1,0	0,70	78	-0,15	0,003	0,1	-263
C8	entre 95 et 105	16-16'	0,19	1	$5,4.10^{-9}$	0,85	0,007	1,2	0,15	617	9,9	0,007	0,06	-60
				2	$3,3.10^{-7}$	0,85	0,005	1,0	0,22	8825	9,5	0,007	0,06	-85
moyenne ± écart-type à 100 cm (n=3)			0,20±0,004	1	$7,3.10^{-8}$±$1,0.10^{-7}$	0,88±0,02	0,006±0,002	1,23±0,04	0,18±0,03	207±5051	1,9±6,6			
				2	$7,6.10^{-2}$±$1,3.10^{-1}$	0,88±0,03	0,003±0,002	1,01±0,0	0,4±0,3	2992±5051	2,1±6,6			
courbe globale à 100 cm				1	$4,9.10^{-8}$	0,87	0,005	1,2	0,19	1,8	-3,4	0,02	0,14	560
				2	$1,5.10^{-7}$	0,88	0,003	1,0	0,33	54	-2,5	0,02	0,13	550
C9	entre 145 et 155	21-22	0,28	1	$8,6.10^{-8}$	0,84	0,001	1,6	036	0,16	-1,2	0,005	0,06	-184
				2	$2,5.10^{-6}$	0,84	0,0005	1,3	1,0	0,24	-0,18	0,005	0,1	-219
C10	entre 145 et 155	21-22	0,27	1	$3,2.10^{-7}$	0,84	0,001	1,5	0,32	-	-	0,005	-	-128
				2	$7,2.10^{-8}$	0,84	0,0003	1,2	1,0	-	-	0,004	-	-175
C6	150-155	22	0,32	1	$6,3.10^{-7}$	0,84	0,002	1,4	0,29	-	-	0,007	-	-62
				2	$1,1.10^{-6}$	0,85	0,0005	1,1	1,0	-	-	0,005	-	-124
moyenne ± écart-type à 150 cm (n=3)			0,29±0,03	1	$3,5.10^{-7}$±$2,7.10^{-7}$	0,84±0,002	0,001±0,0005	1,48±0,08	0,32±0,04					
				2	$1,2.10^{-6}$±$1,2.10^{-6}$	0,84±0,002	0,0004±0,0001	1,2±0,1	1,0±0,0					
courbe globale à 150 cm				1	$7,9.10^{-6}$	0,85	0,002	1,3	0,21	0,8	-2,2	0,02	0,06	491
				2	$3,0.10^{-1}$	0,85	0,001	1,2	0,60	1,8	-1,6	0,02	0,06	492

ρ_{as} est la masse volumique apparente sèche. θ_r, θ_s, α, n, m, K_s et τ sont des paramètres de la courbe de rétention en eau modélisée en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m=1-1/n (modèle 1) et avec m non contraint (modèle 2) et le modèle de Mualem (Mualem, 1976) pour la conductivité (Peters et Durner, 2008). θ_r et θ_s représentent respectivement la teneur en eau résiduelle et la teneur en eau à saturation et α, n et m sont des paramètres de forme. K_s est la conductivité hydraulique à saturation et τ un paramètre empirique prenant en compte la tortuosité et la connectivité. Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), une courbe globale a été générée à partir de l'ensemble des mesures des 3 réplicats. L'erreur est appréciée par la root-mean-square error (RMSE) et l'adéquation du modèle par le Akaike information criterion (AIC).

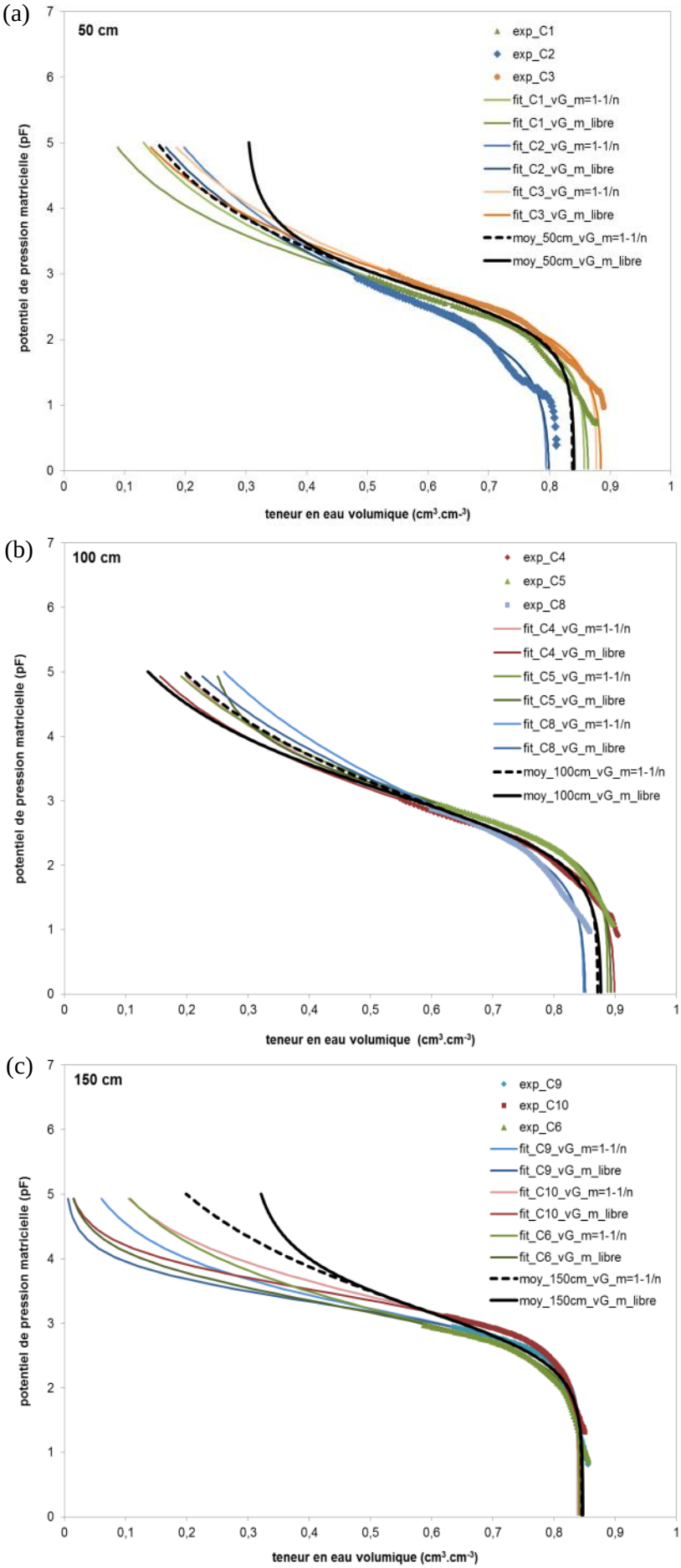


Figure 42 : Courbe de rétention en eau h(θ) obtenue par la méthode d'évaporation (ku-pF) à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) le long du profil du Technosol.

Le potentiel de pression matricielle h est exprimé en pF tel que pF=log(-h) avec h en cm d'eau.

Pour chaque couche (50, 100 et 150 cm), les mesures ont été réalisées sur trois réplicats. Les points expérimentaux (exp_cylindre) sont compris entre pF 0,5 et 3. Une courbe moyenne a été générée à partir des données des trois réplicats.

Chaque courbe a été modélisée en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m=1-1/n (fit_cylindre_vG_m=1-1/n) et avec m libre (fit_cylindre_vG_m_libre).

Disponibilité de l'eau (eau utile)

La teneur en eau utile peut être estimée par la différence entre les teneurs en eau à la capacité au champ et au point de flétrissement, approximées par les teneurs en eau à pF 2 et à pF 4,2. Le ku-pF ne permet d'acquérir des mesures que jusqu'à des pF de l'ordre de 3. Les teneurs en eau pour des pF supérieurs peuvent être extrapolés par modélisation de la courbe de rétention en eau à partir des mesures. Selon les modèles choisis (équation de van Genuchten avec m contraint ou non), la courbe de rétention ne présente pas la même forme, entraînant des variations dans l'estimation de la teneur en eau à pF 4,2 et donc de l'eau utile (Tableau 31).

Tableau 31 : Comparaison des valeurs de teneur en eau utile estimée à partir des courbes de rétention en eau modélisées en fonction des modèles et des données prises en compte

profondeur de prélèvement		modèle	$\theta_{pF\ 2}$ $cm^3.cm^{-3}$	$\theta_{pF\ 4,2}$ $cm^3.cm^{-3}$	eau utile % (v/v)
50 cm	moyenne ± écart-type (n=3)	1	0,76 ± 0,06	0,26 ± 0,03	49,7 ± 7,0
		2	0,76 ± 0,05	0,22 ± 0,04	53,5 ± 7,9
	courbe globale	1	0,78	0,24	54,2
		2	0,78	0,32	45,8
100 cm	moyenne ± écart-type (n=3)	1	0,81 ± 0,03	0,32 ± 0,04	49,5 ± 5,3
		2	0,81 ± 0,03	0,29 ± 0,04	51,7 ± 5,3
	courbe globale	1	0,81	0,31	51
		2	0,82	0,25	56,7
150 cm	moyenne ± écart-type (n=3)	1	0,83 ± 0,01	0,20 ± 0,04	32,8 ± 4,0
		2	0,82 ± 0,01	0,08 ± 0,03	74,7 ± 2,8
	courbe globale	1	0,82	0,33	49,5
		2	0,82	0,37	45,1

La teneur en eau utile a été estimée par la différence entre les teneurs en eau à pF 2 et à pF 4,2 déterminées sur les courbes de rétention en eau modélisées en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m=1-1/n (modèle 1) et avec m non contraint (modèle 2) (Peters et Durner, 2008). Pour chaque couche étudiée (50, 100 et 150 cm), les mesures et les modélisations ont été réalisées sur 3 réplicats sur lesquels ont été calculés les valeurs moyennes et l'écart-type. Une courbe moyenne a été générée par modélisation à partir de l'ensemble des données des 3 réplicats.

Conductivité hydraulique K(h)

Les courbes globales de conductivité hydraulique sont relativement proches avec les deux modèles (Figure 43). Le choix a été fait de prendre celui avec m non contraint qui est meilleur, selon le critère AIC, pour la modélisation des courbes individuelles.

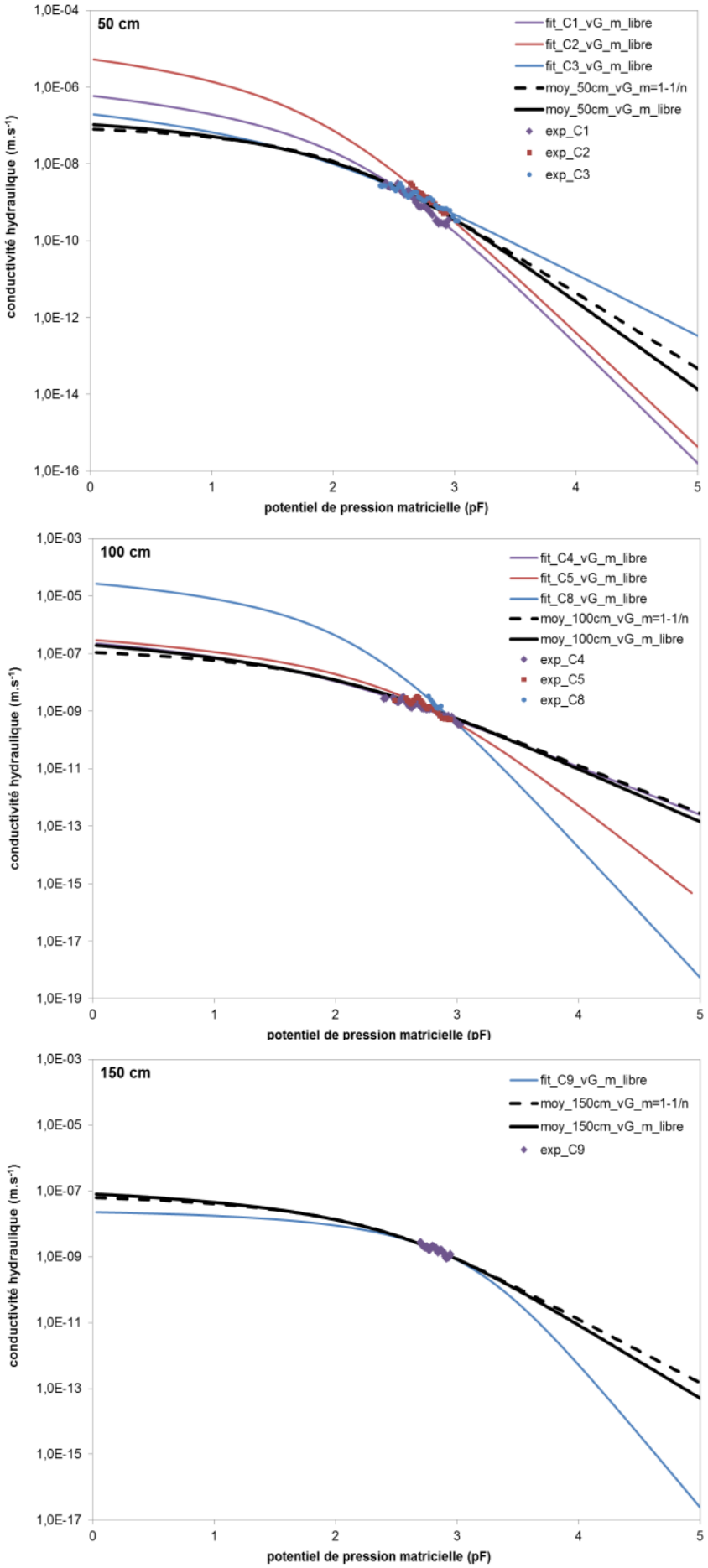


Figure 43 : Courbe de conductivité hydraulique K(h) obtenue par la méthode d'évaporation (ku-pF) à trois profondeurs (50, 100 et 150 cm) le long du profil du Technosol.

Le potentiel de pression matricielle h est exprimé en pF tel que pF=log(-h) avec h en cm d'eau.

Pour chaque couche (50, 100 et 150 cm), les mesures ont été réalisées sur trois réplicats sauf pour celui à 150 cm. Les points expérimentaux (exp_cylindre) sont compris entre pF 2,5 et 3. Une courbe moyenne a été générée à partir de l'ensemble des données des trois réplicats.

Chaque courbe a été modélisée en prenant comme modèle l'équation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) avec m=1-1/n (fit_cylindre_vG_m=1-1/n) et avec m libre (fit_cylindre_vG_m_libre).

Annexe 2-7 : Tests d'infiltrométrie *in situ*

Caractéristiques hydriques de l'horizon de surface

Les propriétés hydriques de l'horizon de surface lors des tests d'infiltrométrie montrent que cet horizon est caractérisé par une masse volumique apparente sèche relativement faible (0,6±0,2 g.cm^{-3}, n=10 en 2011 ; 0,44±0,07 g.cm^{-3}, n=17 en 2010), une forte porosité capillaire (0,76±0,07 cm^3.cm^{-3}, n=6) et une grande perméabilité (Ks = 3,7.10^{-4}±3,4.10^{-4}, n=5) (Tableau 32).

Tableau 32 : Caractéristiques hydriques de l'horizon de surface

essai	profondeur cm	ρ_{as} g.cm^{-3}	ρ_d g.cm^{-3}	ε cm^3.cm^{-3}	ε_{cap} cm^3.cm^{-3}	K_s m.s^{-1}
1	0-5	0,79	2,85	0,72	0,80	7,2.10^{-5} ± 3,3.10^{-6}
	5-10	0,58	-	-	0,70	1,4.10^{-3} ± 1,7.10^{-4*}
2	0-5	0,63	-	-	0,70	2,2.10^{-4} ± 6,9.10^{-6}
	10-15	0,76	-	-	0,68	8,4.10^{-4} ± 1,3.10^{-5}
3	0-5	0,45	-	-	0,80	1,1.10^{-4} ± 3,6.10^{-6}
	10-15	0,51	-	-	0,87	6,2.10^{-4} ± 1,0.10^{-4}

**possibilité d'écoulement préférentiel le long du cylindre (trou en bordure de cylindre)*

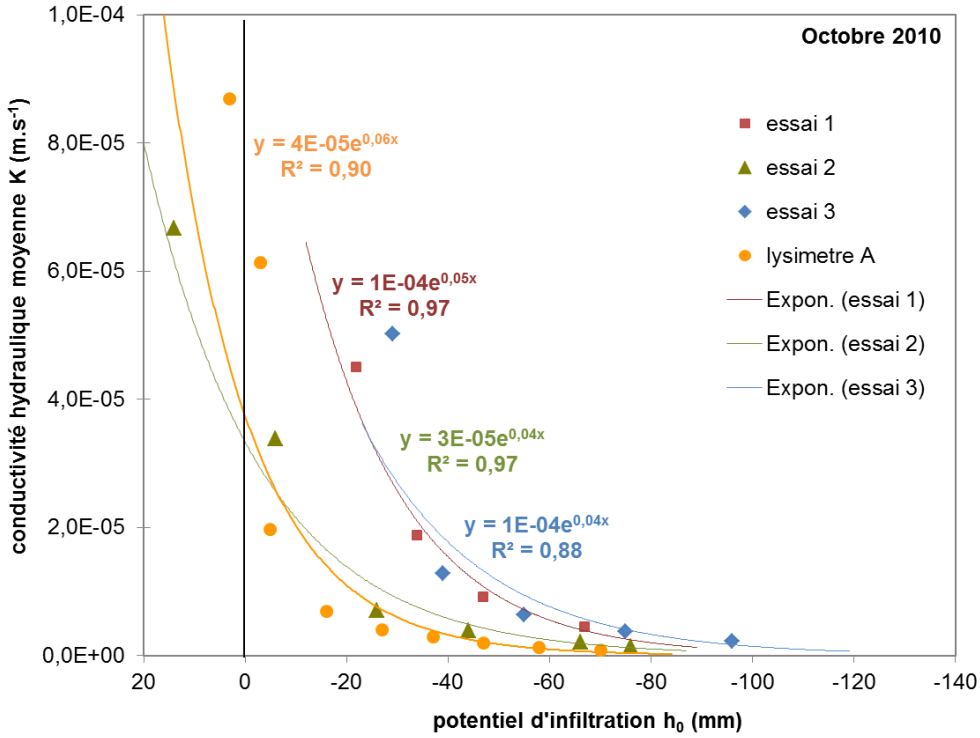
La masse volumique apparente sèche (ρ_{as}), la masse volumique réelle (ρ_d), la porosité totale (ε), la porosité capillaire (ε_{cap}) et la conductivité hydraulique à saturation (K_s) , déterminée avec un perméamètre à charge constante, ont été déterminées sur des cylindres prélevés sous la zone d'infiltration lors des essais d'infiltrométrie sur le bassin de décantation en mai 2011.

Mesures d'infiltrométrie

Tableau 33 : Teneurs en eau avant et après les tests d'infiltrométrie et paramètres de la courbe de conductivité hydraulique extrapolée à partir des données d'infiltrométrie

	essai	teneur en eau				extrapolation de la courbe de la conductivité		
		θ_{ini}		θ_{fin}				
		cyl. 0-5 cm	TDR	cyl. 0-5 cm	TDR	K_s m.s^{-1}	α m^{-1}	R^2
		cm^3.cm^{-3}						
Octobre 2010								
bassin	1	0,36	-	0,47	-	1,2.10^{-4}	5,1.10^{-5}	0,98
	2	-	-	0,71	-	3,3.10^{-5}	4,4.10^{-5}	0,97
	3	0,34	-	0,5	-	9,6.10^{-5}	4,2.10^{-5}	0,88
lysimètre	A	-	-	-	-	3,7.10^{-5}	6,1.10^{-5}	0,90
	B	-	-	-	-	-	-	-
Mai 2011								
bassin	1	0,27-0,30	0,14	0,60	0,31	4,4.10^{-6}	3,2.10^{-5}	0,98
	2	0,21	0,32	0,54	0,40	4,1.10^{-6}	3,1.10^{-5}	0,97
	3	0,25	0,23	0,31	0,25	1,7.10^{-6}	4,9.10^{-5}	0,97
lysimètre	A	-	0,39	-	0,62	2,1.10^{-5}	4,5.10^{-5}	0,97
	B	-	0,33	-	0,43	1,0.10^{-5}	4,7.10^{-5}	0,76

Les teneurs ont été mesurées sur des cylindres prélevés entre 0 et 5 cm après les tests d'infiltrométrie sous la zone d'infiltration pour déterminer la teneur en eau finale (θ_{fin}) et à côté de la zone d'infiltration pour la teneur en eau initiale (θ_{ini}). En 2011, des mesures d'humidité ont été réalisées à intervalle régulier avec une sonde TDR enfoncée à 45° dans le sol sous la zone d'infiltration. L'exploitation des données d'infiltrométrie permettent de tracer les valeurs de conductivité hydraulique moyenne en fonction du potentiel de pression imposé. Cette courbe K(h) a été modélisée par une relation exponentielle de type $K(h)=K_s \exp(\alpha h)$ avec K_s la conductivité hydraulique à saturation apparente et α un paramètre caractéristique du sol. L'adéquation de la courbe exponentielle a été appréciée par la valeur du R^2.



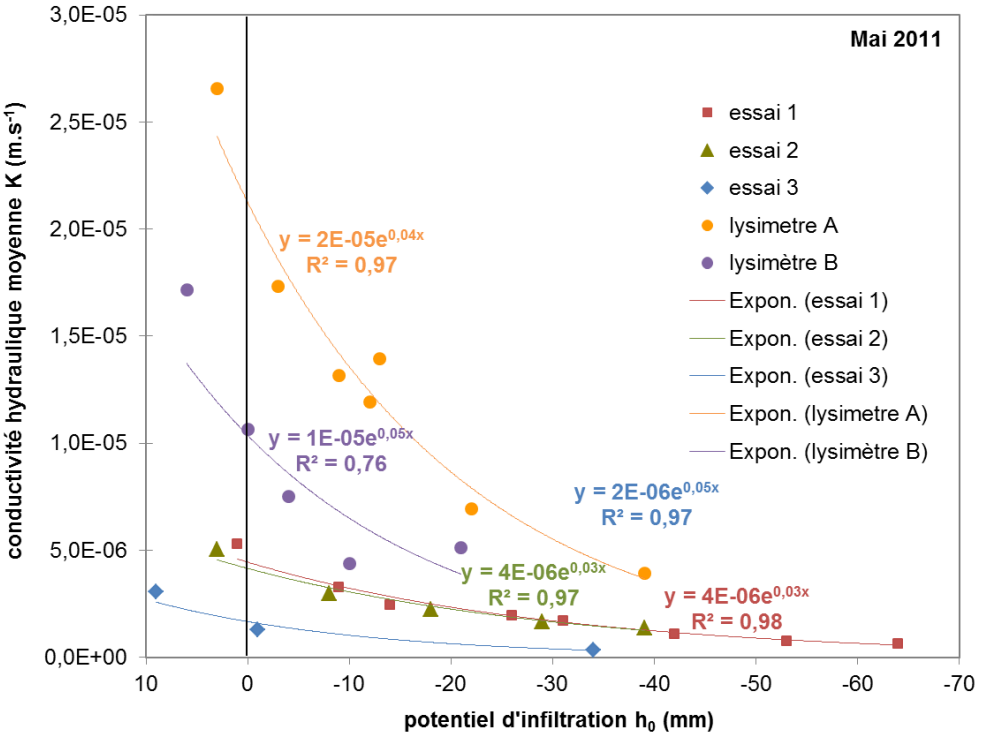


Figure 44 : Courbes de conductivité hydraulique (K(h)) au voisinage de la saturation déterminées par des essais d'infiltrométrie dans le bassin de décantation (essais 1 à 3) et sur les lysimètres A et B en octobre 2010 et en mai 2011

Variations temporelles des mesures d'infiltrométrie réalisées sur le bassin

La comparaison des mesures d'infiltrométrie réalisées sur le bassin aux deux périodes montrent que les valeurs de conductivité sont plus faibles en mai 2011 qu'en octobre 2010 (Figure 44). Ainsi, les valeurs moyennes de K_s extrapolées des courbes de tendance exponentielle sont respectivement de $8.10^{-5}\pm4.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ en 2010 et de $5.10^{-5}\pm1.10^{-5}$ $m.s^{-1}$. En 2011, l'infiltration était très lente lors des tests et le sol se

mouillait peu. Cela pourrait être lié à la teneur en eau plus faible en cette période (Tableau 33). Il est possible que l'horizon de surface présente une faible hydrophobicité. Cependant, d'après le test de comparaison de Mann-Whitney, la différence entre les valeurs de K_s estimées à partir des mesures d'infiltrométrie réalisées en 2010 et en 2011 n'est pas significative (U=5,3 ; p=0,66>0,05).

Comparaisons entre les mesures d'infiltrométrie réalisées sur le bassin et sur les lysimètres

La comparaison des mesures d'infiltrométrie réalisées sur le bassin et sur les lysimètres en 2010 et en 2011 montrent que les valeurs de conductivité sont plus fortes sur les lysimètres (Figure 44). Ainsi, les valeurs moyennes de K_s extrapolées des courbes de tendance exponentielle sont respectivement de $6.10^{-5}\pm4.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ sur le bassin et de $4.10^{-5}\pm5.10^{-6}$ $m.s^{-1}$ sur les lysimètres. En 2011, la teneur en eau initiale du sol était plus faible sur le bassin que sur les lysimètres, vraisemblablement en raison du fort prélèvement d'eau par les plantes sur le bassin (Tableau 33). Ceci pourrait contribuer à expliquer le taux plus faible d'infiltration sur le bassin. Cependant, d'après test de comparaison de Mann-Whitney, la différence entre les valeurs de K_s estimées à partir des mesures d'infiltrométrie réalisées sur le bassin et sur les lysimètres en 2011 n'est pas significative (U=3 ; p=0,77>0,05). Ainsi, les lysimètres seraient représentatifs des phénomènes d'infiltration en surface se déroulant dans le bassin.

Comparaison entre les valeurs de Ks déterminées par mesure au laboratoire et par extrapolation de la courbe de conductivité déduite des mesures d'infiltrométrie

D'après le test de comparaison de Mann-Whitney, les valeurs de K_s déterminées à partir des mesures avec un perméamètre à charge constante (K_s $=5.10^{-5}\pm1.10^{-5}$ $m.s^{-1}$) sont significativement supérieures à celles estimées à partir des tests d'infiltrométrie (K_s $=1.10^{-4}\pm1.10^{-4}$ $m.s^{-1}$) en 2011 (U=15 ; p=0,024<0,05).Outre le fait que les valeurs dérivées des tests d'infiltrométrie aient été estimées par extrapolation de la courbe, cette différence peut également être due au fait que l'on compare deux méthodes différentes, l'une en laboratoire sur des échantillons portés à saturation avant la mesure et l'autre *in situ* sur un sol non saturé voire relativement sec, dans lequel l'eau montre des difficultés à s'infiltrer.

Annexe 2-8 : Analyses multivariées sur les propriétés physiques et les constituants

Les relations entre les propriétés physiques et hydriques, leur distribution selon les couches le long du profil et les principaux constituants du Technosol ont été appréciés à travers des analyses multivariées.

Matrice de corrélation de Spearman

Une matrice de corrélation de Spearman a été réalisée à partir des propriétés physiques et des principaux constituants déterminés sur 11 couches (1 à 23) le long du profil du Technosol (Tableau 34). Les propriétés physiques prises en compte sont la masse volumique apparente sèche, porosité capillaire, surface spécifique, conductivité hydraulique à saturation, les fractions granulométriques obtenues par fractionnement granulodensimétrique à l'eau et pour la détermination de la texture sans décarbonatation). Pour les constituants, les teneurs en C organique et en $CaCO_3$ ont été utilisées ainsi que les estimations des teneurs en ferrihydrite et en allophanes à partir des résultats des extractions à l'oxalate (chapitre 1-3). Les oxydes de Mn étant extraits au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD), les teneurs en Mn extrait au CBD ont été également utilisées comme indication de la teneur en oxydes de Mn.

ACP 1 : propriétés physiques (distribution le long du profil et relations entre les propriétés)

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée sur les propriétés physiques de 11 couches du Technosol en se basant sur la matrice de corrélation de Spearman. Les composantes principales F1 et F2 expliquent 76 % de la variabilité et leur corrélation avec les variables (propriétés physiques) sont indiquées en

Figure 45. La projection des couches dans le plan défini par F1 et F2 permet de séparer les 11 couches en plusieurs groupes en fonction de leurs propriétés physiques.

L'horizon de surface et la couche sous-jacente (1 et 1/2) se caractérisent par une masse volumique apparente sèche et des teneurs en sables (texture sans décarbonatation) relativement fortes et une surface spécifique relativement faible. La couche 11 a les mêmes caractéristiques ainsi qu'une teneur relativement élevée en argiles lors du fractionnement à l'eau comme pour la couche 2.

Les couches 12, 14, 16, 18, 19 et 22 développent une surface spécifique relativement élevée ainsi qu'une forte porosité capillaire. Les couches 12 et 18 montrent une perméabilité plus grande. Cependant une forte variabilité est attachée à cette mesure. La couche 19 se distingue par ses fortes teneurs en argiles (texture sans décarbonatation) et en limons lors du fractionnement à l'eau.

Cette dernière caractéristique est également partagée par la couche 23, qui montre aussi une forte masse volumique apparente sèche, à l'image de l'horizon de surface et des couches 2 et 11.

La couche 9 possède une masse volumique apparente sèche et une porosité capillaire moyennement élevées, ce qui le rapproche de la couche 11. Mais, contrairement à ce dernier, elle développe une surface spécifique importante.

ACP 2 : propriétés physiques et constituants (relation entre propriétés et constituants)

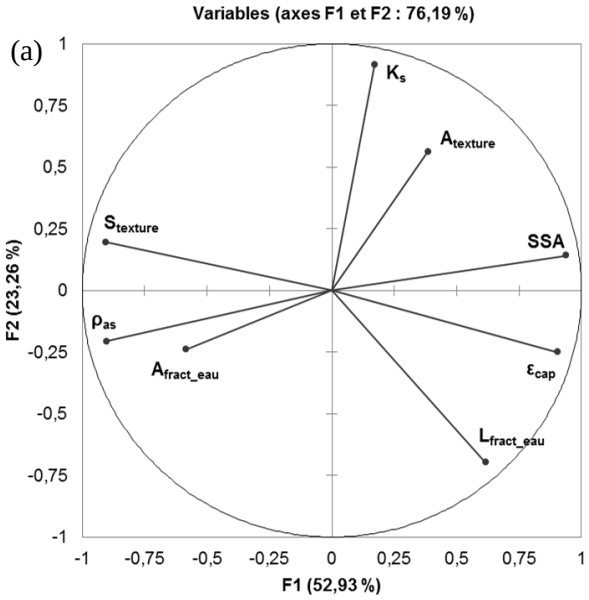
Une autre ACP a été réalisée en ajoutant aux propriétés physiques les teneurs en certains constituants pour les 11 couches étudiées, en se basant sur la matrice de corrélation de Spearman (Figure 46). Les composantes principales F1 et F2 expliquent 69 % de la variabilité. Le cercle des corrélations fait apparaître les corrélations positives entre les teneurs en ferrihydrite, allophanes et C organique et les teneurs en argiles lors du fractionnement à l'eau. Le C organique est également corrélé positivement à la masse volumique apparente sèche, à la teneur en sables (texture sans décarbonatation) et négativement à la surface spécifique. En revanche, les teneurs en Mn extrait par CBD sont anti-corrélées à la masse volumique apparente sèche et aux teneurs en argile lors du fractionnement à l'eau.

La projection des couches du Technosol sur le plan défini par F1 et F2 permet de définir trois groupes de couches.

L'horizon de surface et la couche sous-jacente (1 et 2) ainsi que les couches 11 et 23, dont la composition est marquée par de fortes teneurs en C organique, en ferrihydrite et en allophanes, sont caractérisés, sur le plan physique, par une masse volumique apparente sèche relativement élevée, une texture grossière et des teneurs en argiles lors du fractionnement à l'eau importante pour les couches 2 et 11.

Les couches 9, 12, 14, 16, 18 et 22, principalement constitués d'oxydes de Mn, développent des surfaces spécifiques et des porosités capillaires élevées. Certaines ont une perméabilité plus grande (couches 12 et 18).

Enfin, la couche 19 se distingue par sa position intermédiaire, étant à la fois riche en allophanes, ferrihydrite et en carbonates et caractérisée par une très forte surface spécifique et une porosité capillaire élevée.



(c)

	F1	F2	F3
ρ_{as}	-0,900	-0,273	0,173
ε_{cap}	0,881	-0,292	0,144
SSA	0,939	0,108	0,048
K_s	0,216	0,914	0,003
$A_{texture}$	0,368	0,505	0,743
$S_{texture}$	-0,907	0,226	-0,064
A_{fract_eau}	-0,624	-0,261	0,690
L_{fract_eau}	0,597	-0,723	0,137

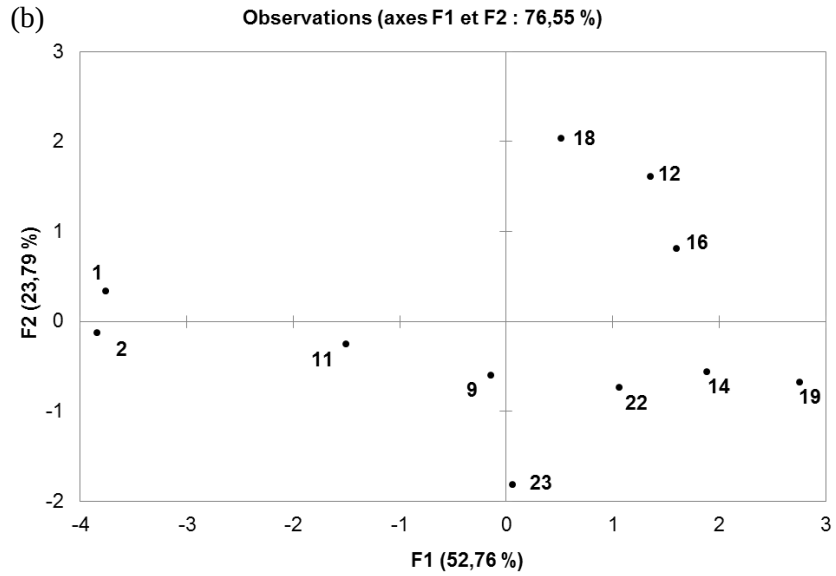


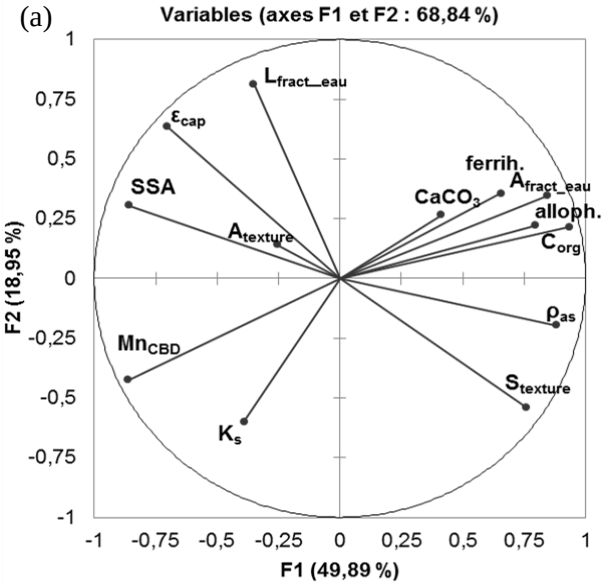
Figure 45 : Analyse en composantes principales sur les propriétés physiques déterminées sur 11 couches le long du profil du Technosol

(a) cercle de corrélation montrant la répartition des variables selon les axes définis par les composantes F1 et F2

(b) répartition des couches dans le plan défini par les composantes principales F1 et F2 formant trois groupes de couches

(c) corrélations entre les variables (propriétés physiques et constituants) et les composantes principales (F1 à F4 dont les valeurs propres sont supérieures à 1)

(a)



(c)	F1	F2	F3	F4
ρ_{as}	0,931	-0,063	-0,149	0,193
ε_{cap}	-0,679	0,650	0,038	0,013
SSA	-0,850	0,318	0,232	-0,226
K_s	-0,412	-0,604	0,565	0,029
$A_{texture}$	-0,240	0,111	0,929	0,158
$S_{texture}$	0,748	-0,567	-0,041	-0,032
A_{fract_eau}	0,857	0,306	0,310	0,074
L_{fract_eau}	-0,334	0,844	-0,243	0,110
$CaCO_3$	0,434	0,255	0,160	0,846
ferrih.	0,655	0,324	0,190	-0,619
alloph.	0,802	0,180	0,351	-0,253
Mn_{CBD}	-0,873	-0,391	-0,221	0,059
C_{org}	0,939	0,195	-0,178	-0,025
Variabilité (%)	50,678	18,669	12,935	10,002
% cumulé	50,678	69,347	82,281	92,284

(b)

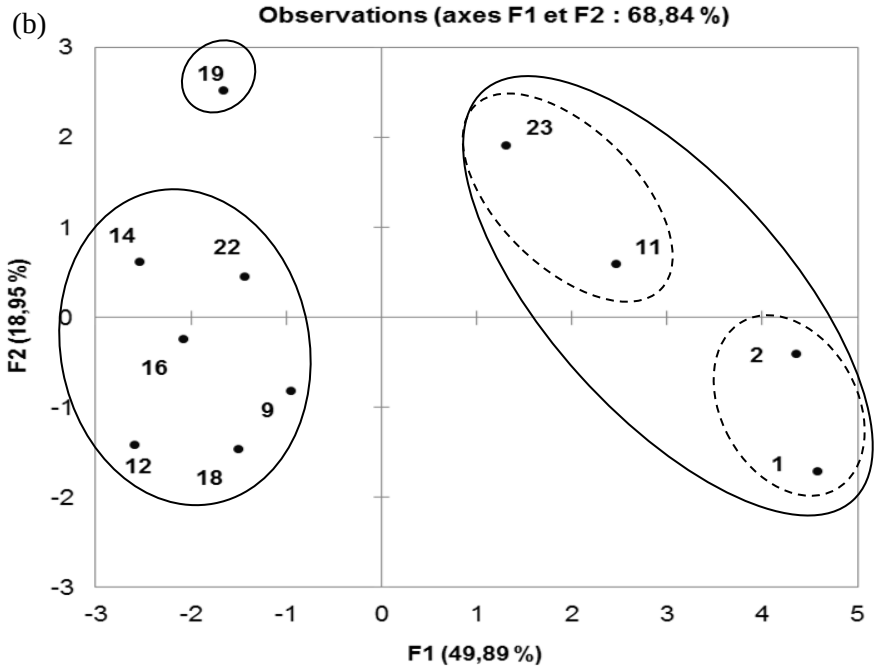


Figure 46 : Analyse en composantes principales sur les propriétés physiques et les constituants déterminés sur 11 couches le long du profil du Technosol

(a) cercle de corrélation montrant la répartition des variables selon les axes définis par les composantes F1 et F2

(b) répartition des couches dans le plan défini par les composantes principales F1 et F2 formant trois groupes de couches

(c) corrélations entre les variables (propriétés physiques et constituants) et les composantes principales (F1 à F4 dont les valeurs propres sont supérieures à 1)

Tableau 34 : Matrice de corrélation de Spearman pour les propriétés physiques et les constituants pour 11 couches le long du profil du Technosol

ρ_{as} : masse volumique apparente sèche ; ε_{cap} : porosité capillaire ; SSA : surface spécifique ; K_s : conductivité hydraulique à saturation, $A_{texture}$ et $S_{texture}$: taux d'argiles et de sables pour texture sans décarbonatation ; A_{fract_eau} et L_{fract_eau} : taux d'argiles et de limons pour le fractionnement granulodensimétrique à l'eau ; $CaCO_3$: taux de carbonates ; alloph. : taux d'allophanes estimé avec Si_o ; ferrih. : taux de ferrihydrite estimé avec Fe_o ; Mn_d : taux de Mn extrait au CBD et C_{org} : taux de carbone organique

Variables	ρ_{as}	ε_{cap}	SSA	K_s	$A_{texture}$	$S_{texture}$	A_{fract_eau}	L_{fract_eau}	$CaCO_3$	ferrih.	alloph.	Mn_d	C_{org}
ρ_{as}	**1**												
ε_{cap}	**-0,692**	**1**											
SSA	**-0,880**	**0,834**	**1**										
K_s	-0,386	-0,088	0,276	**1**									
$A_{texture}$	-0,336	0,246	0,409	0,497	**1**								
$S_{texture}$	**0,709**	**-0,820**	**-0,736**	-0,041	-0,282	**1**							
A_{fract_eau}	**0,717**	-0,339	-0,548	-0,351	0,096	0,489	**1**						
L_{fract_eau}	-0,273	**0,679**	0,464	-0,460	-0,036	**-0,755**	-0,114	**1**					
$CaCO_3$	0,518	-0,096	-0,445	-0,212	0,200	0,145	0,566	0,109	**1**				
ferrih.	0,455	-0,228	-0,300	-0,336	-0,055	0,273	**0,667**	-0,073	-0,118	**1**			
alloph.	**0,627**	-0,492	-0,491	-0,294	0,145	0,491	**0,804**	-0,164	0,218	**0,745**	**1**		
Mn_d	**-0,755**	0,301	0,555	0,446	-0,018	-0,418	**-0,932**	0,045	-0,473	**-0,809**	**-0,800**	**1**	
C_{org}	**0,873**	-0,469	**-0,755**	-0,566	-0,400	**0,618**	**0,813**	-0,127	0,418	**0,664**	**0,709**	**-0,873**	**1**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05

p-values

Variables	ρ_{as}	ε_{cap}	SSA	K_s	$A_{texture}$	$S_{texture}$	A_{fract_eau}	L_{fract_eau}	$CaCO_3$	ferrih.	alloph.	Mn_d	C_{org}
ρ_{as}	**0**												
ε_{cap}	**0,023**	**0**											
SSA	**0,001**	**0,002**	**0**										
K_s	0,243	0,804	0,405	**0**									
$A_{texture}$	0,313	0,459	0,208	0,120	**0**								
$S_{texture}$	**0,018**	**0,004**	**0,013**	0,913	0,402	**0**							
A_{fract_eau}	**0,016**	0,310	0,086	0,291	0,775	0,127	**0**						
L_{fract_eau}	0,418	**0,025**	0,150	0,158	0,924	**0,010**	0,743	**0**					
$CaCO_3$	0,103	0,786	0,173	0,534	0,548	0,663	0,072	0,745	**0**				
ferrih.	0,159	0,502	0,371	0,314	0,881	0,410	**0,029**	0,839	0,734	**0**			
alloph.	**0,042**	0,128	0,129	0,381	0,663	0,125	**0,004**	0,634	0,512	**0,011**	**0**		
Mn_d	**0,010**	0,362	0,079	0,167	0,968	0,203	**< 0,0001**	0,892	0,146	**0,004**	**0,005**	**0**	
C_{org}	**0,001**	0,149	**0,010**	0,075	0,225	**0,046**	**0,004**	0,714	0,198	**0,029**	**0,018**	**0,001**	**0**

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un couche de signification alpha=0,05

Annexes de la partie 3

Annexe 3-1 : Composition de la solution du sol et des percolats

Evolution des concentrations dans la solution du sol en fonction de la profondeur de prélèvements et dans les percolats

L'évolution des concentrations en éléments majeurs et mineurs dans la solution du sol aux trois profondeurs de prélèvement (50, 100 et 150 cm) ainsi que dans les percolats est représentée dans les figures 47 à 50.

Electroneutralité des solutions

Les cations majeurs en solution sont Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} et Na^{+}, le dosage de $NH4^{+}$ sur certains prélèvements indiquant des teneurs inférieures à la limite de détection. Les anions majeurs sont SO_4^{2-}, HCO_3^{-}, NO_3^{-} et Cl^{-} en considérant HCO_3^{-} comme la forme ionique majeure contribuant au carbone inorganique en solution à ce pH. Les phosphates (PO_4^{3-}) ne sont pas détectés dans la plupart des échantillons sauf pour quelques échantillons dans les percolats avec un maximum de 0,06 mM. Pour cette raison, ils ne seront pas présentés ni pris en compte comme anion majeur dans les solutions du sol. Le phosophore total a été mesuré.

Afin de vérifier l'électroneutralité des solutions de sol et des percolats, un bilan de charges à partir des teneurs en Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+} et Na^{+} et en SO_4^{2-}, HCO_3^{-}, NO_3^{-} et Cl^{-} a été établi. Pour les percolats, les excès en anions vont jusqu'à 0,7 meq.L^{-1} et ceux en cations jusqu'à 8 meq.L^{-1} dans le lysimètre B. Ils sont respectivement de 14 meq.L^{-1} et 5 meq.L^{-1} dans le lysimètre A. Pour les solutions de sol, les excès en anions atteignent 3 meq.L^{-1} et ceux en cations 5 meq.L^{-1} dans le lysimètre B et respectivement 11 meq.L^{-1} et 7 meq.L^{-1} dans le lysimètre A.

L'excès de cations pourrait s'expliquer par la présence d'autres anions non dosés tels que le F-, qui est présent dans la solution du sol des bassins à boues (moy.: 0,6 mM min. 0,1 et max. : 1,3 mM dans Mansfeldt et Dohrmann, 2004). La matière organique dissoute peut également apportée des charges négatives. L'excès d'anions pourrait s'expliquer par la surestimation des teneurs en certains anions (par exemple des nitrates) dans certains échantillons et par une contribution du CO_2 dissous dans le carbone inorganique ainsi que par la présence d'autres cations non pris en compte.

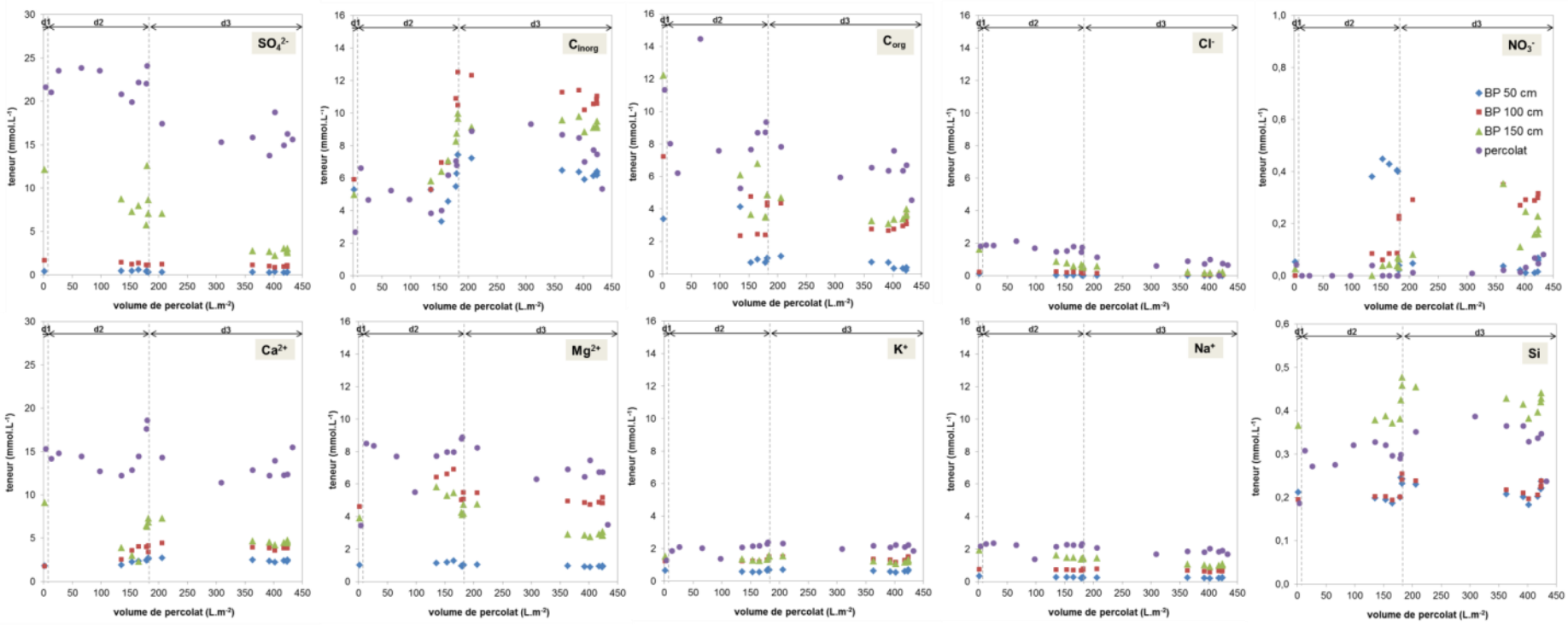


Figure 47 : Evolution des concentrations en éléments majeurs (sulfates, carbone inorganique et organique, chlorures, nitrates et Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} et Si) dans les solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm et dans les percolats du lysimètre A au cours des 3 années de suivi durant les 3 périodes de drainage (d1, d2 et d3).

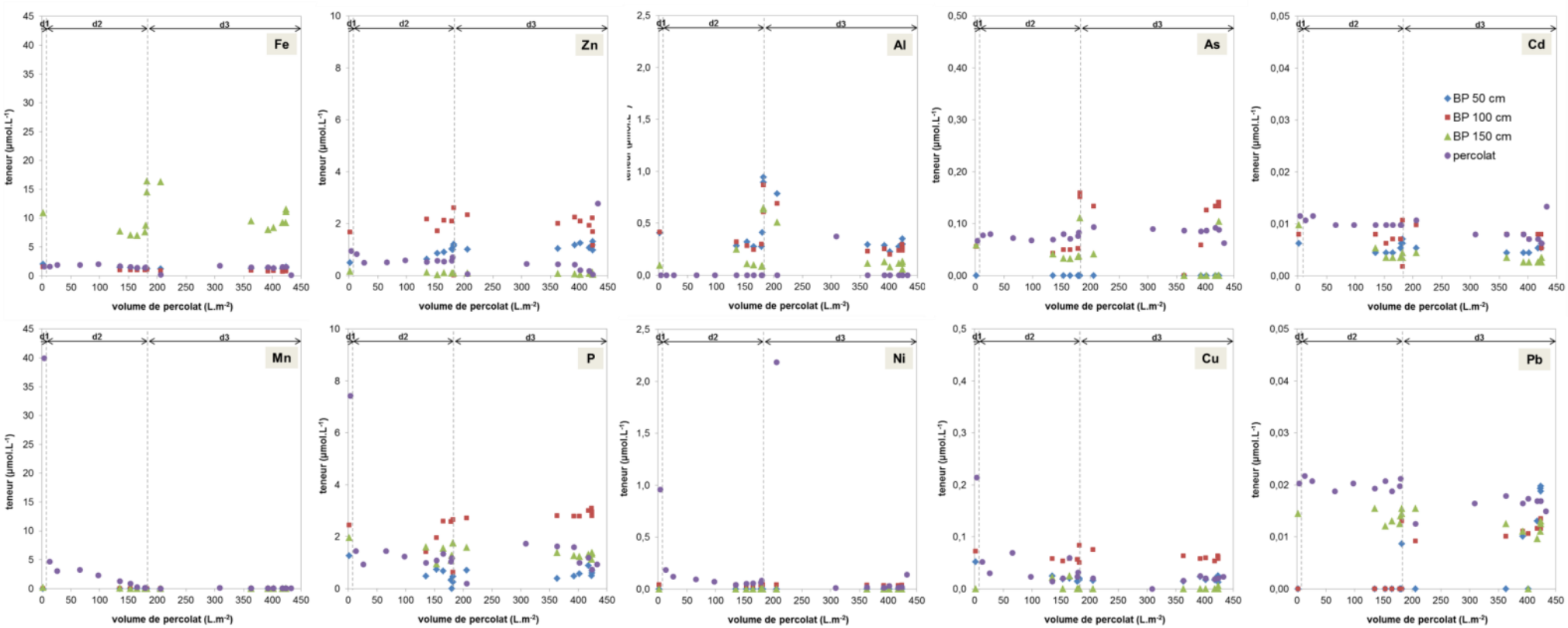


Figure 48 : Evolution des concentrations en éléments mineurs (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, Zn) dans les solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm et dans les percolats du lysimètre A au cours des 3 années de suivi durant les 3 périodes de drainage (d1, d2 et d3).

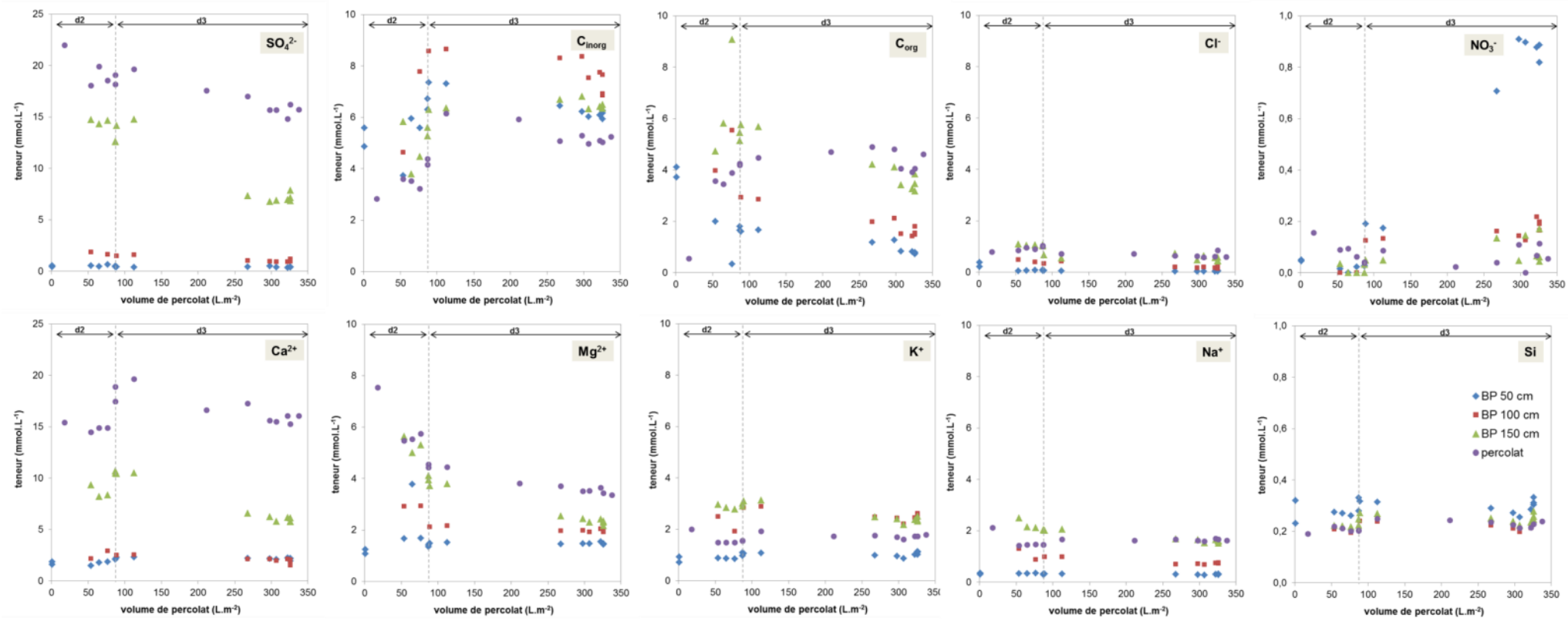


Figure 49 : Evolution des concentrations en éléments majeurs (sulfates, carbone inorganique et organique, chlorures, nitrates et Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+} et Si) dans les solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm et dans les percolats du lysimètre B au cours des 3 années de suivi durant les 2 périodes de drainage (d2 et d3).

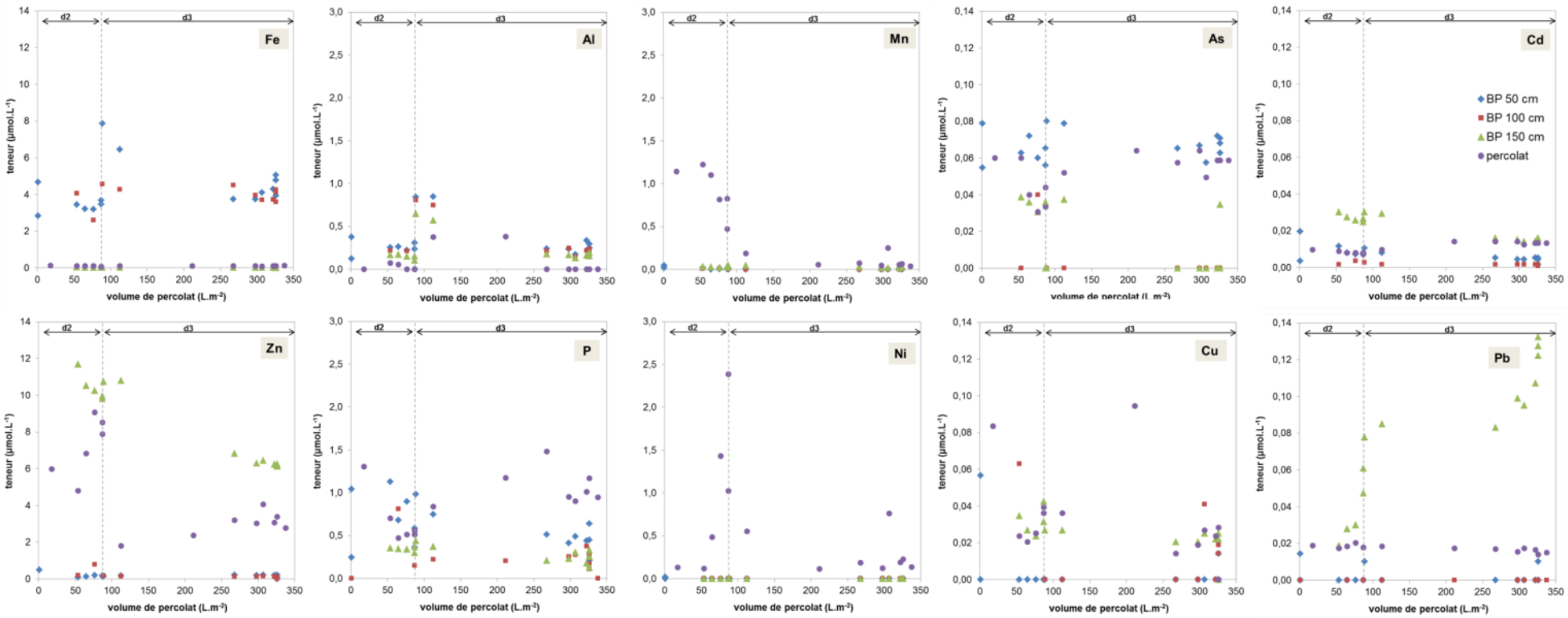


Figure 50 : Evolution des concentrations en éléments mineurs (Al, As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Pb, Zn) dans les solutions du sol prélevées à 50, 100 et 150 cm et dans les percolats du lysimètre B au cours des 3 années de suivi durant les 2 périodes de drainage (d2 et d3).

Annexe 3-2 : Suivi de la composition des eaux souterraines de la nappe alluviale – comparaison avec la composition des percolats des lysimètres

Suivi de la qualité des eaux souterraines

Les eaux de la nappe alluviale qui s'écoulent à la base du bassin de décantation circuleraient vers le Nord-Est, de la Moselle canalisée vers la Meurthe, dont le niveau est plus bas. Les niveaux piézométriques mesurés en 2002 sont de 187,5 m NGF à l'amont (Sud-Ouest de l'île) et de 184 m à l'aval (Est de l'île), la surface du bassin étant à 195 m NGF (ANTEA, 2002).

La qualité des eaux souterraines est suivie depuis la fin des années 1980. Un piézomètre a été installé à l'aval du crassier en 1984 (Pz Leces) puis trois piézomètres ont été mis en place en 2001 par l'Etablissement Public Foncier Lorrain (EPFL), propriétaire du site, à la demande de la Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE) : un à l'amont (Pz1) et deux à l'aval (Pz2 et Pz AFPA) (

Figure 51). Plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées entre 1987 et 2004 (Tableau 35).

Les études menées montrent que les boues du bassin de décantation ont un impact potentiel sur les eaux souterraines (d'après les tests de lixiviation) et qu'il y a un impact global de la plate-forme sur les eaux souterraines pour le K, les sulfates, les nitrates, les cyanures et les fluorures (rapport Antea A27912/A, 2002).

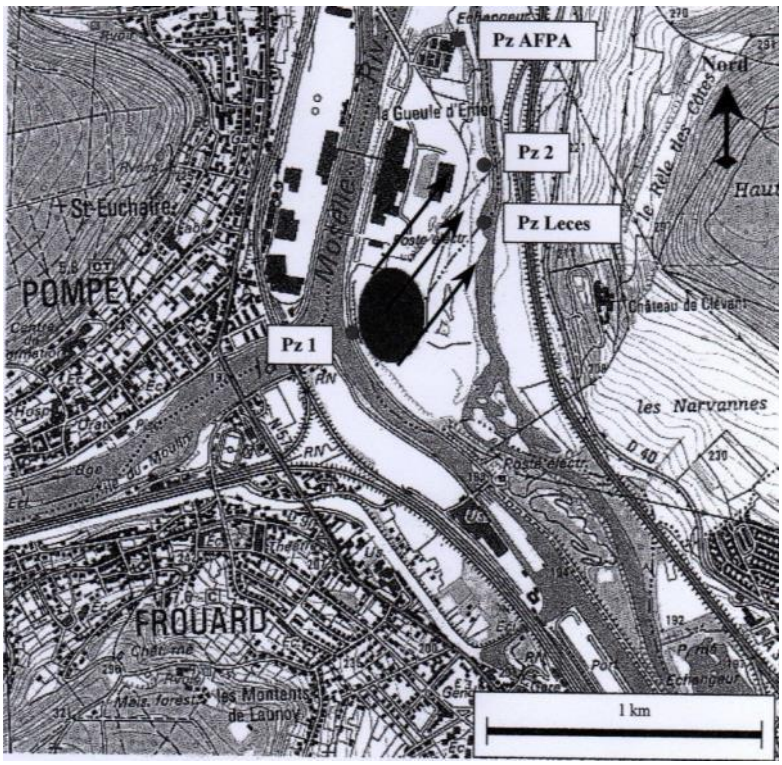


Figure 51 : Sens d'écoulement des eaux de la nappe alluviale sous l'île du Ban-la-Dame et localisation des piézomètres installés pour le suivi de la qualité des eaux souterraines en amont (Pz 1) et en aval (Pz AFPA, Pz2 et Pz Leces) du bassin de décantation (rapport Antea A27912/A, 2002)

Comparaison avec les teneurs mesurées dans les percolats des lysimètres

Les teneurs mesurées entre 2009 et 2012 dans les percolats des lysimètres prélevés dans le bassin de décantation sont comparables à celles mesurées dans les eaux souterraines, excepté des valeurs plus fortes en sulfates (Tableau 35).

La comparaison des teneurs dans les eaux souterraines avec les valeurs de constat d'impact (VCI) (valeurs guides françaises utilisées dans la méthode d'évaluation simplifiée des risques qui n'est plus actuellement en vigueur) met en avant les fortes teneurs en sulfates et en Mn pour certains prélèvements des eaux souterraines et des percolats des lysimètres (Tableau 35).

Tableau 35 : Comparaison des teneurs dans les percolats des lysimètres (2009-2012) et dans les eaux de la nappe alluviale sous le bassin de décantation suivies entre 1987 et 2002 par des prélèvements dans 4 piézomètres (1 à l'amont du bassin et 3 à l'aval) (rapport ANTEA A27912/A, 2002)

	percolats (2009-2012)						eaux souterraines - amont			eaux souterraines - aval									références	
	lysimètre A			lysimètre B			Pz 1			Pz Leces				Pz 2			Pz AFPA		VCI eaux souterraines	
	moy	min	max	moy	min	max	juin-01	nov-01	avr-02	févr-87	févr-88	avr-89	mai-91	juin-01	nov-01	avr-02	nov-01	avr-02	sensible	non sensible
Cations et anions majeurs (µg.L^{-1})																				
K^+	79 580	50 290	93 390	65 430	57 620	77 680	10 700	6 900	20 600	163 000	149 000	157 000	19 800	103 300	97 600	156 200	8 600	15 000	-	-
Na^+	46 650	31 590	54 200	36 870	32 520	48 630	46 100	33 200	82 600	110 000	90 000	90 000	350 000	48 800	49 100	71 800	23 800	35 900	-	-
SO_4^{2-}	1 871 000	1 321 000	2 312 000	1 700 000	1 422 000	2 110 000	134 000	58 700	182 500	644 000	413 000	381 000	123 000	233 200	210 000	389 300	64 200	52 200	250 000	500 000
Cl^-	48 000	21 000	75 000	27 000	21 000	36 000	64 700	30 800	90 700	95 000	80 000	72 000	1 532 000	35 300	34 900	44 300	29 500	56 600	200 000	400 000
NH_4^+							< 50	1 220	1 940					1 520	940	640	140	70	500	4000
NO_3^-							< 500	250	8 800					3 600	140	23 400	< 10	7 100	50000	100000
NO_2^-							10	200	330					10	4 500	< 40	2 300	190	100	500
$CN_{lib.}$							15	5	22	170	20	70	< 10	456	836	2 165	18	22	50	250
$CN_{tot.}$							17	< 10	23	350	520	300	< 10	495	880	2 262	19	23	ND	ND
F^-							244	346	372	1300	1200	1200	240	925	1 099	1 226	351	627	1 500	3 000
Métaux et métalloïdes (µg.L^{-1})																				
Ag							< 5							< 5						
Al	< 2	< 2	10	6,0	< 2	10	< 30							< 30						
As	5,9	4,7	7,0	3,9	2,3	4,8	< 10	11	< 2					12	18	< 2	< 10	2	50	250
B							302	328	330					943	1 064	1 550	116	88	ND	ND
Ba							48	39	91					34	53	82	80	81	100	1 000
Be							< 5							< 5						
Cd	1,1	0,7	1,5	1,2	0,8	1,6	< 2							< 2						
Co	21	< 10	47	< 10	< 10	< 10	3							4						
Cr	4,7	0,4	9,0	0,6	< 0,3	1,1	86	6	< 1					77	7	3	6	< 1	50	250
Cu	2,6	0,9	14	2,2	0,9	6,0	5							7						
Fe	81	7,3	113	5,8	3,8	7,0	50							260						
Li							30							60						
Mn	172	1,3	2 194	19	0,1	75	2 344	1 698	2 600					454	460	380	708	500	50	250
Mo							ND							ND						
Ni	14	0,7	128	33	6,6	140	9							12						
Pb	3,8	2,6	4,5	3,6	2,9	4,2	< 2							< 2						
Se							ND							ND						
Sb							ND							ND						
Si	8 758	5 230	10 870	6 167	5 325	7 004	13 200							10 300						
Sr							570							430						
Th							ND							ND						
V							ND							ND						
Zn	38	3	177	303	114	576	9							5						
Hg							< 0,5							< 0,5						

Annexe 3-3 : Profils racinaires

Sept profils racinaires de 40 à 60 cm de largeur sur 120 à 160 cm de profondeur ont été réalisés dans la fosse B (Figure 52).

Les cartographies de la distribution spatiales des racines ont été réalisées en coloriant les cases de la grille selon un code couleur correspondant aux quatre classes définies selon le nombre et le diamètre des racines.
Pour chaque profil, la fréquence de contacts racinaires (en %), c'est-à-dire le nombre de cases comptant au moins une racine dans une ligne sur le nombre total de cases de la ligne, a été calculée pour chaque ligne du maillage de 2 cm :

1) sans prendre en compte le diamètre des racines (présence d'au moins une racine dans la case – classes 1, 2 et 3) ;
2) en ne prenant en compte que les racines les plus grosses (présence d'au moins une racine de diamètre supérieur à 1 mm dans la case – classes 2 et 3).

L'ensemble des cartographies et des courbes de fréquences pour les sept profils sont présentées dans les Figure 53Figure 61.

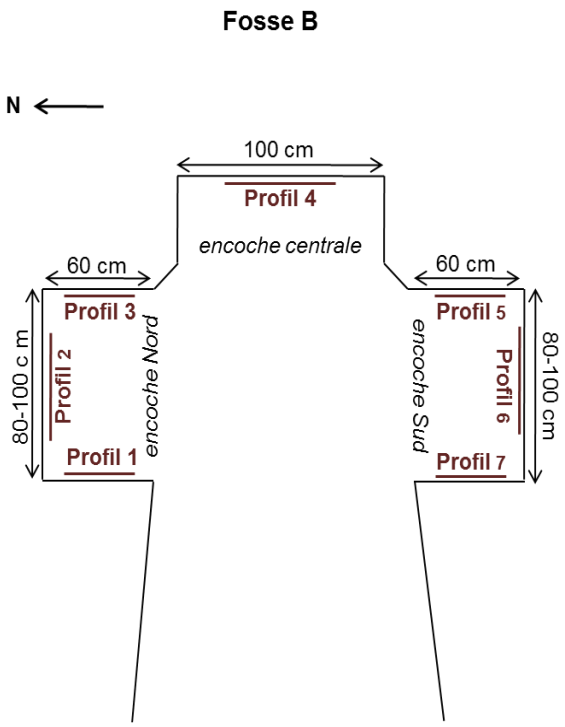


Figure 52 : Localisation des profils racinaires dans la fosse B

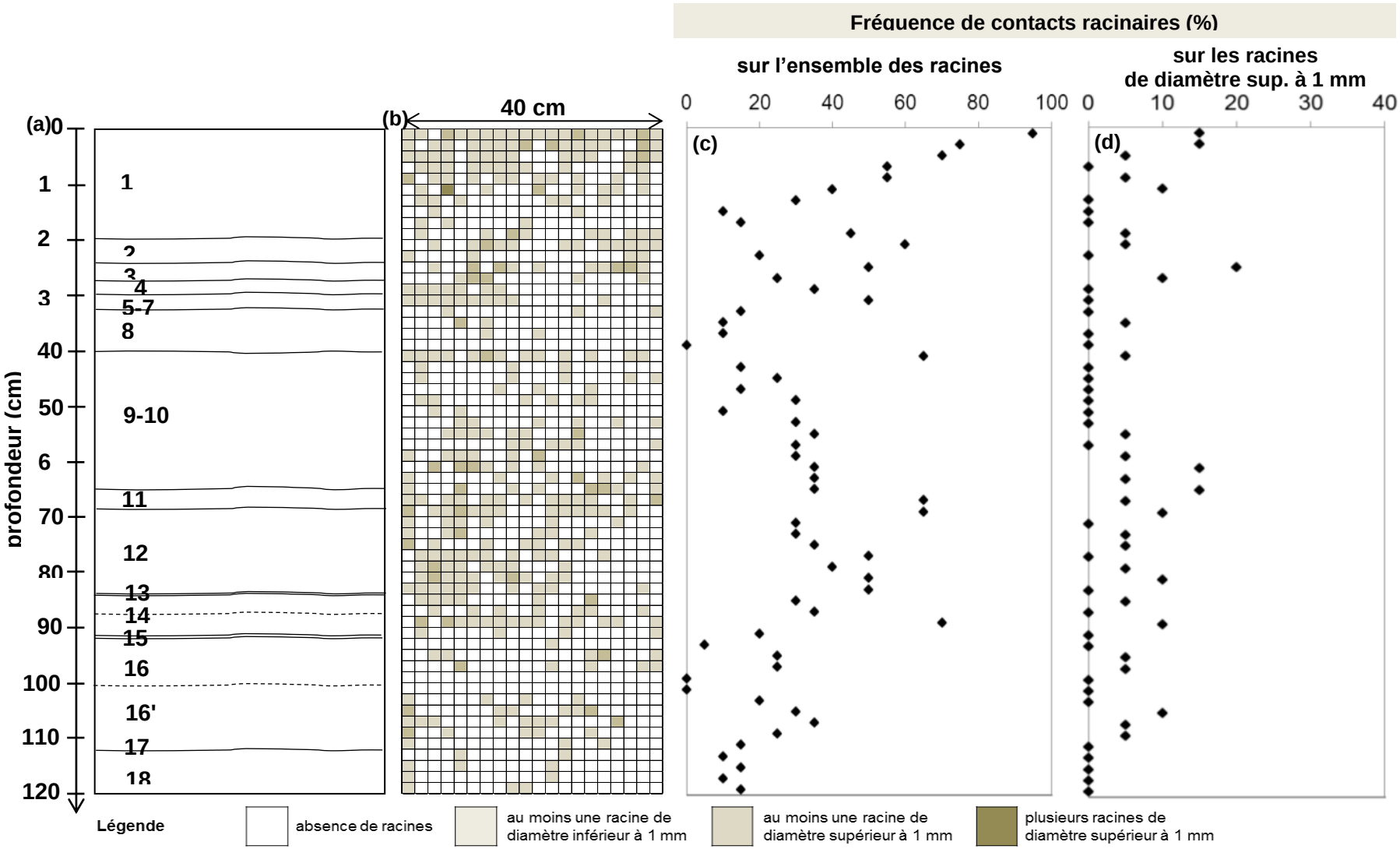


Figure 53 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 1 (a) (fosse B - encoche Nord – face Ouest)

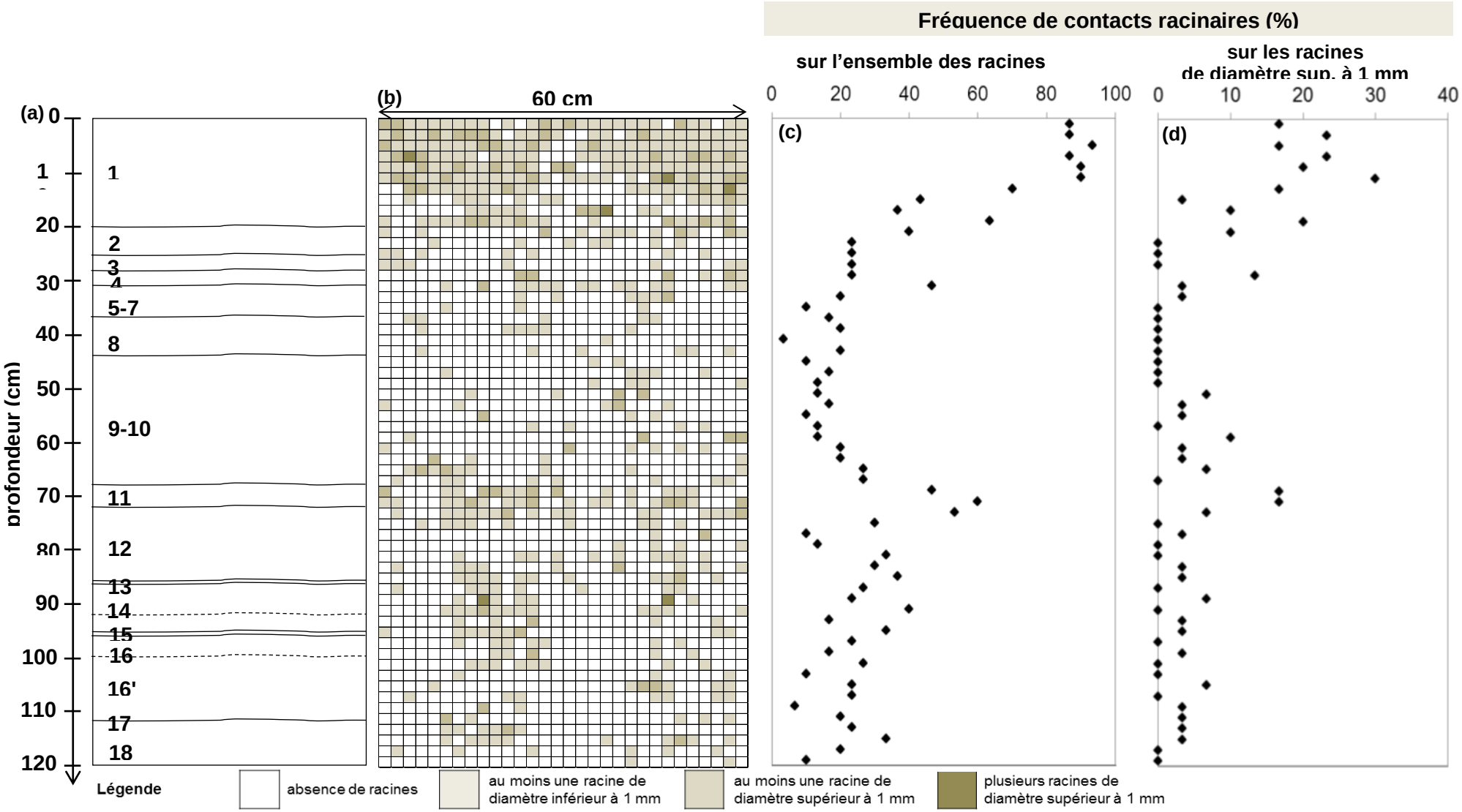


Figure 54 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 2 (a) (fosse B - encoche Nord – face Nord)

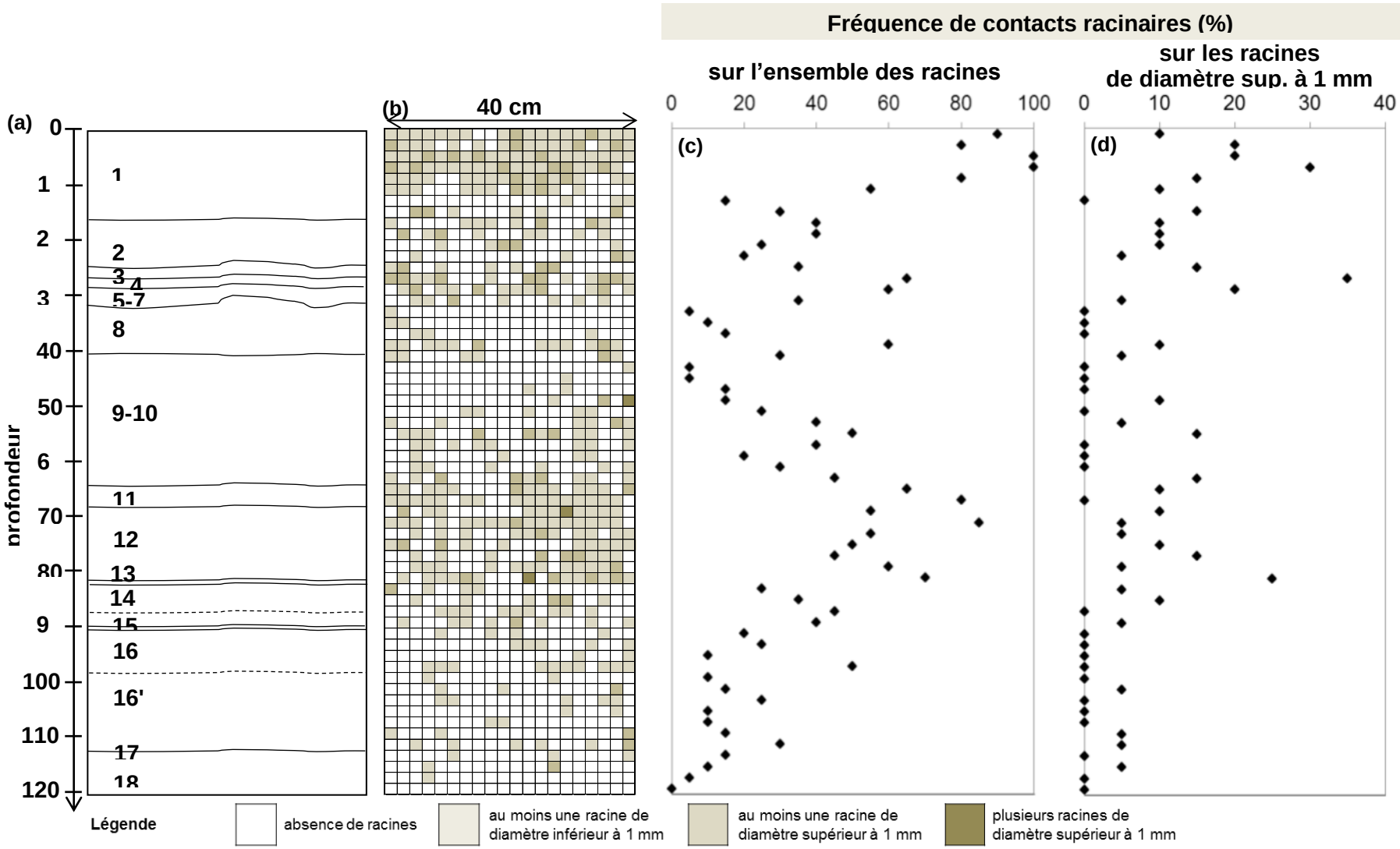


Figure 55 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 3 (a) (fosse B - encoche Nord – face Est)

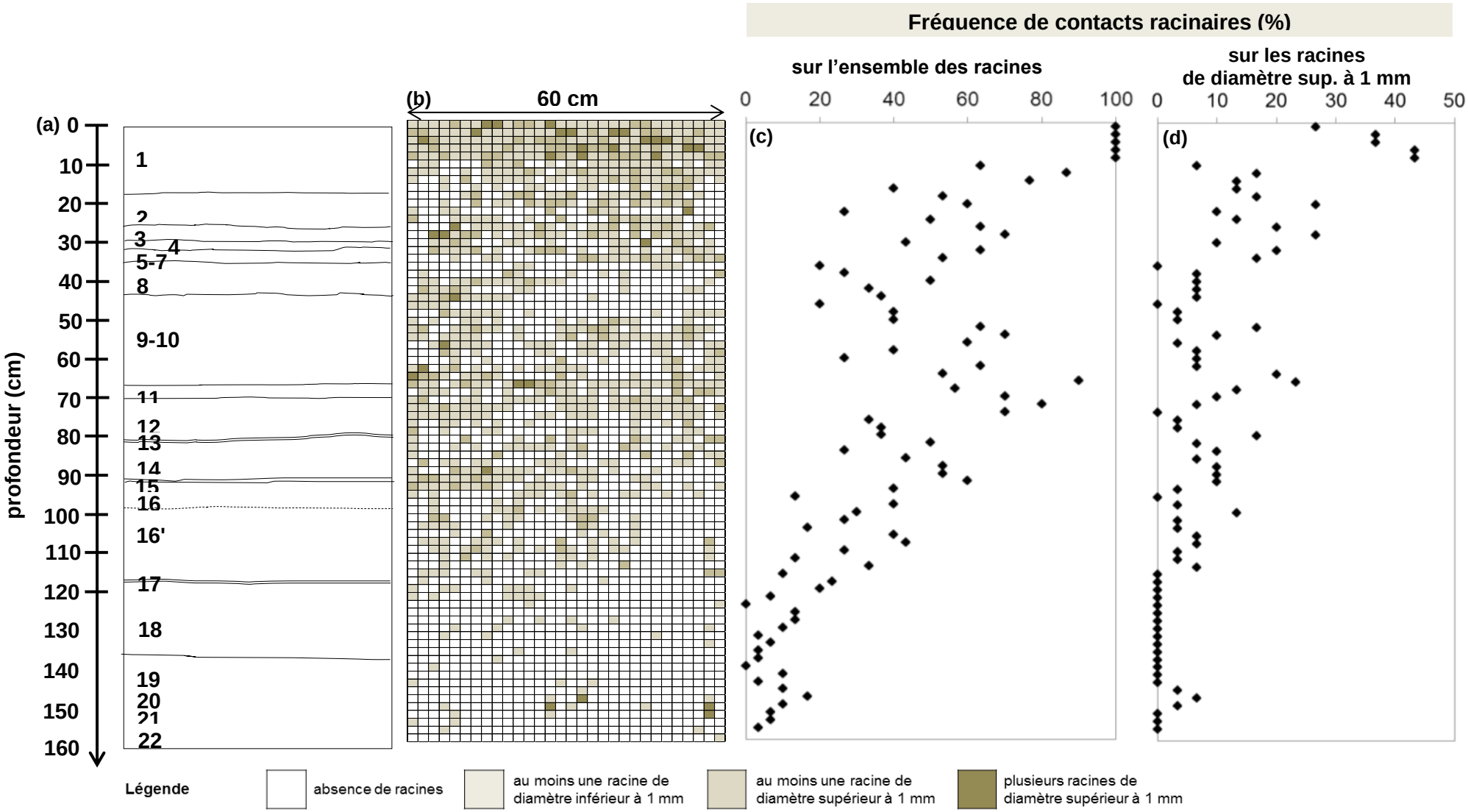


Figure 56 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 4 (a) (fosse B – encoche centrale)

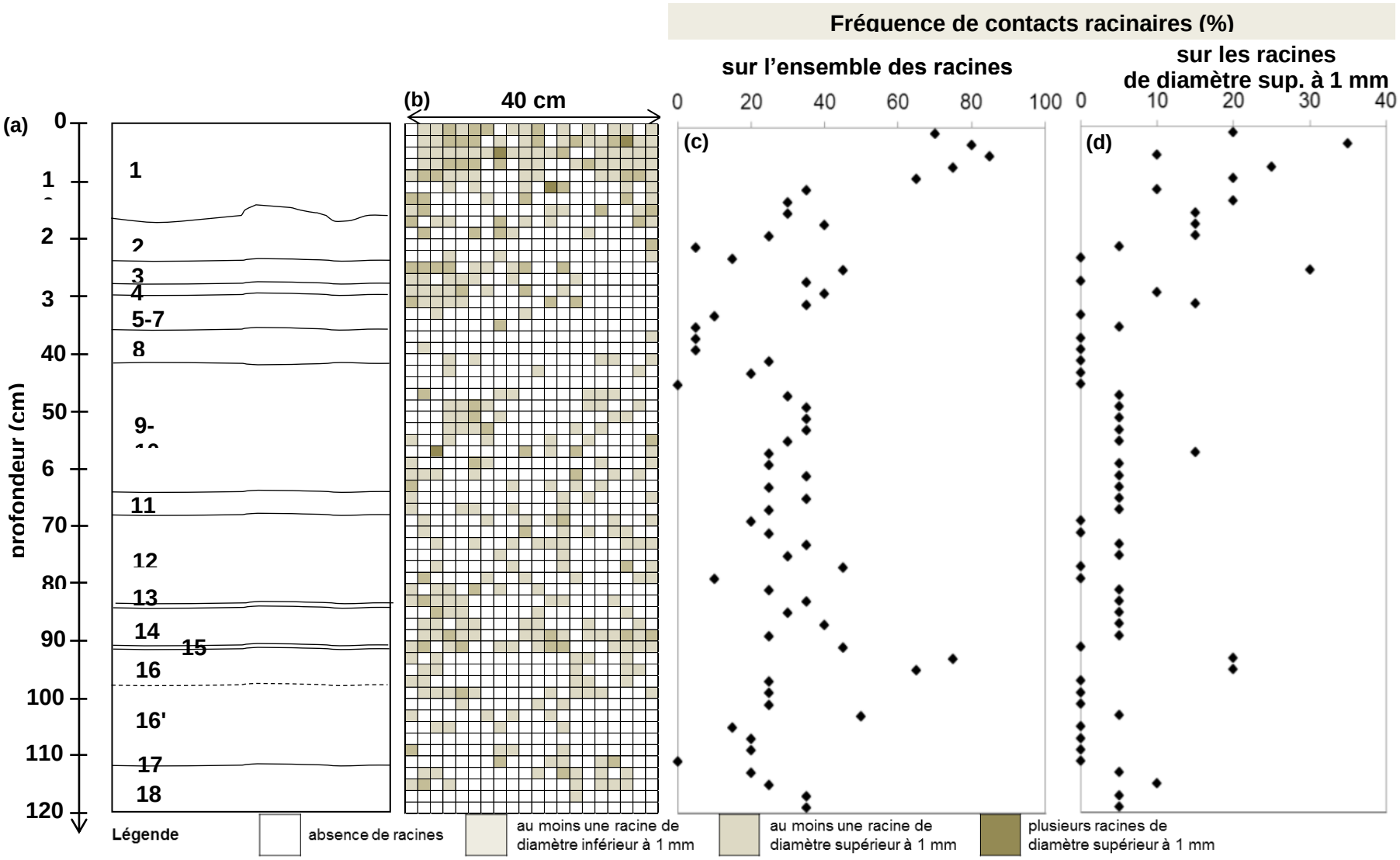


Figure 57 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 5 (a) (fosse B - encoche Sud – face Est)

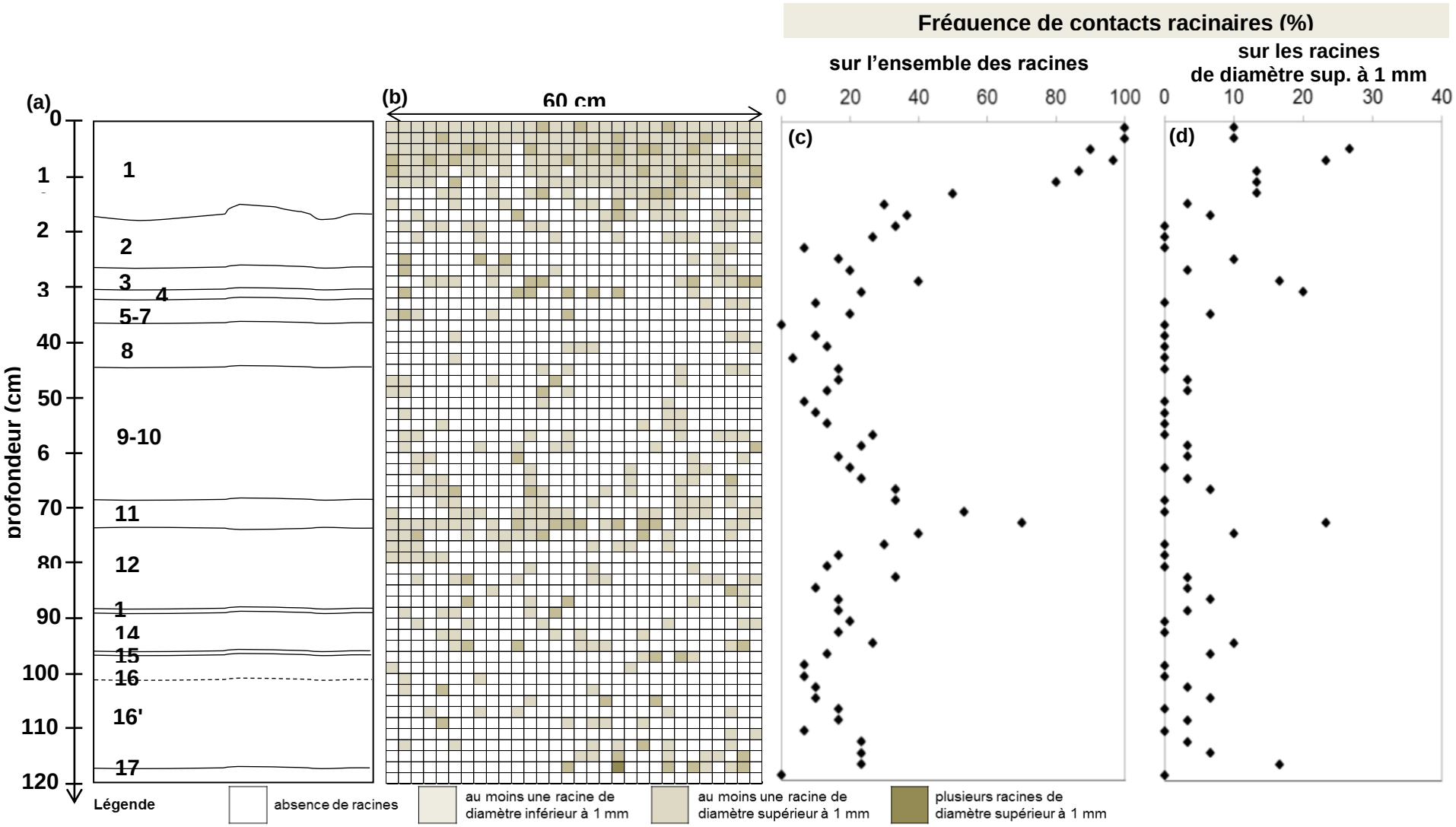


Figure 58 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 6 (a) (fosse B - encoche Sud– face Sud)

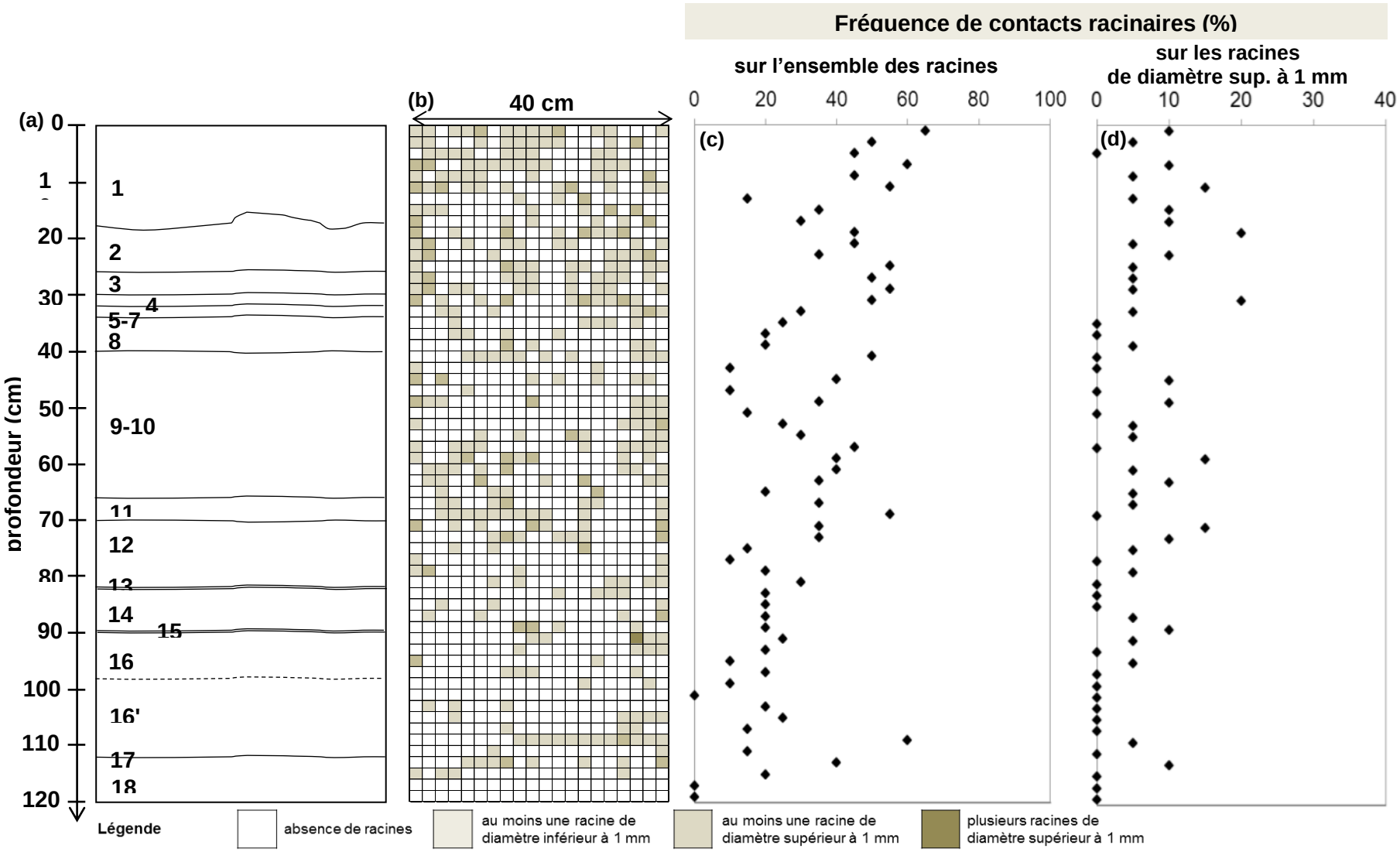


Figure 59 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (b) (avec les 4 classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) et la fréquence des contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm pour l'ensemble des racines (c) et pour les racines de diamètre de plus de 1 mm (d) en fonction des différents couches délimités le long du profil 7 (a) (fosse B - encoche Sud – face Ouest)

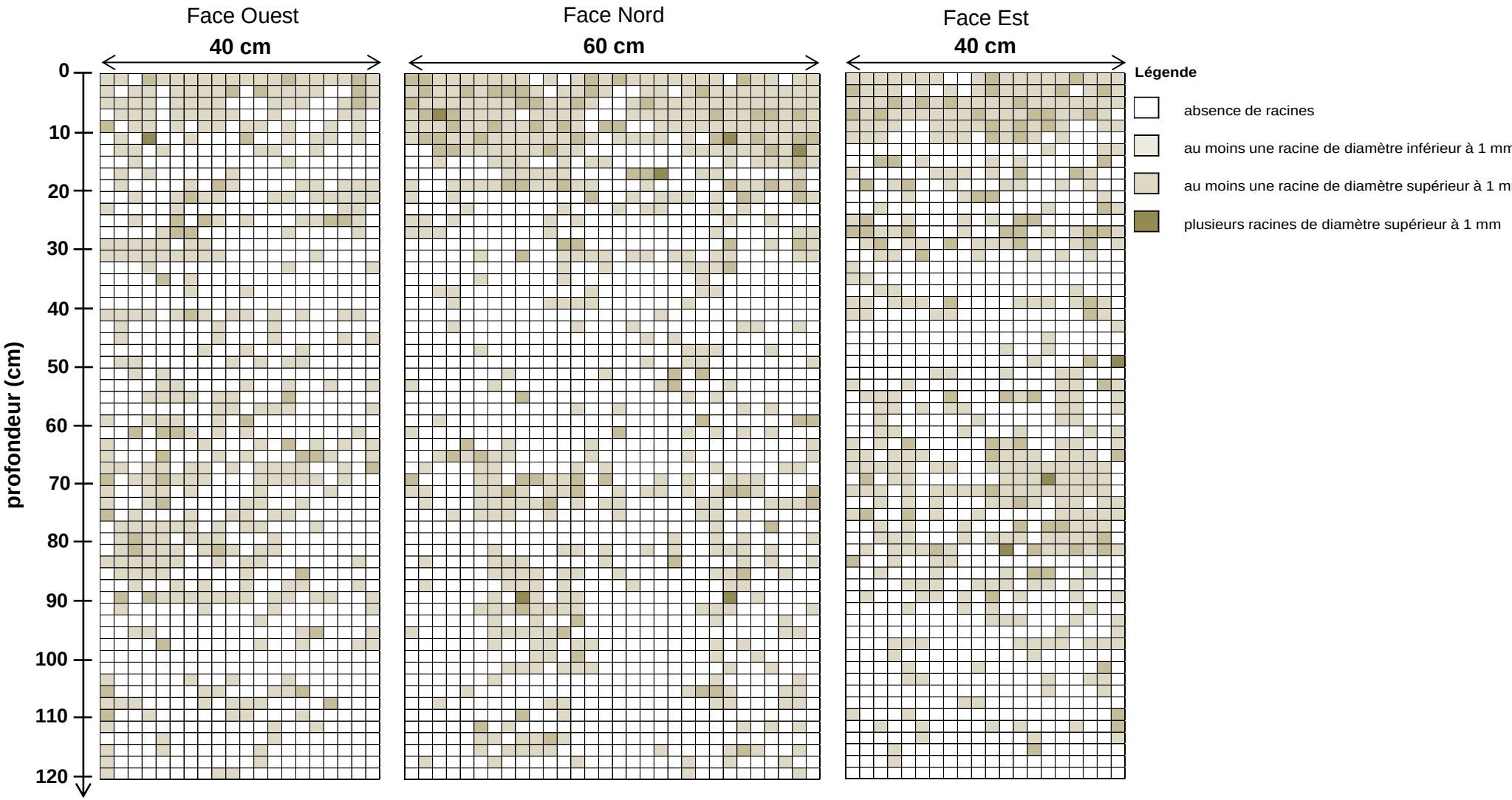


Figure 60 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (avec les quatre classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) pour les trois profils réalisés dans l'encoche Nord

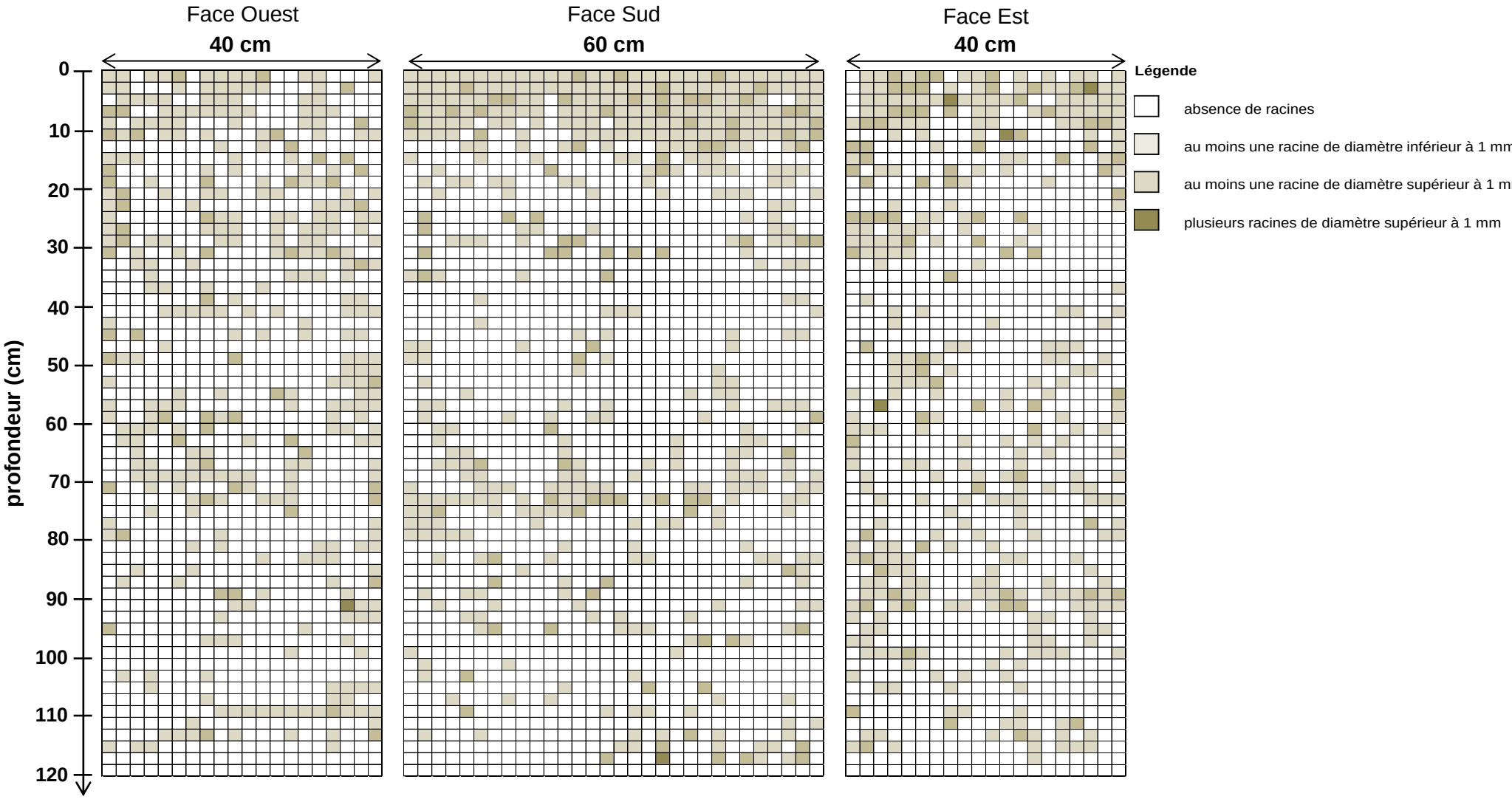


Figure 61 : Cartographie de la distribution spatiale des racines (avec les quatre classes établies selon le nombre et le diamètre des racines) pour les trois profils réalisés dans l'encoche Sud

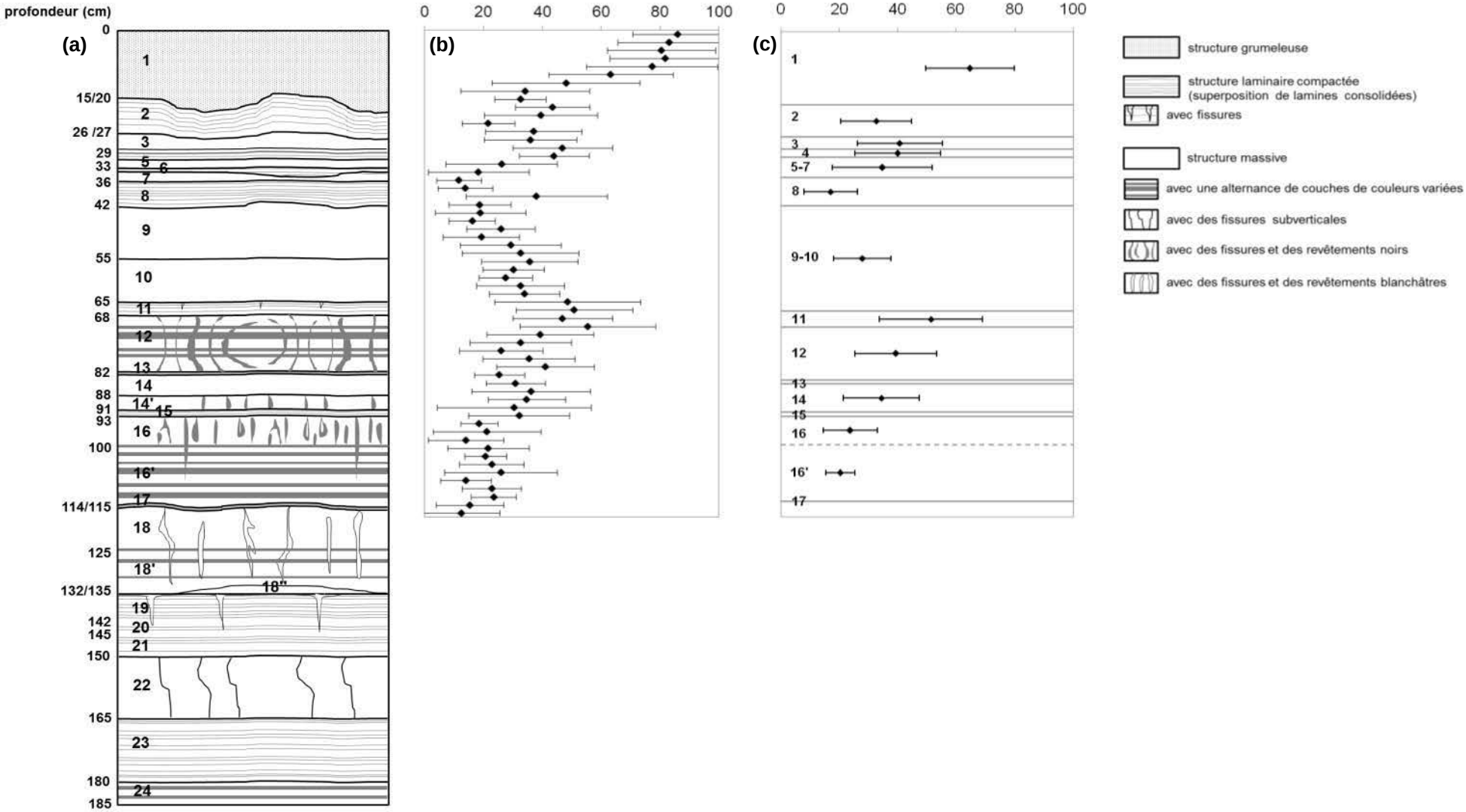


Figure 62 : Fréquence de contacts racinaires pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur (b) et pour chaque couche (c) en regard du profil structural (a)
Les points représentent la fréquence moyenne calculée à partir des fréquences estimées sur les sept profils et les barres d'erreur ont une longueur égale à deux écart-types.

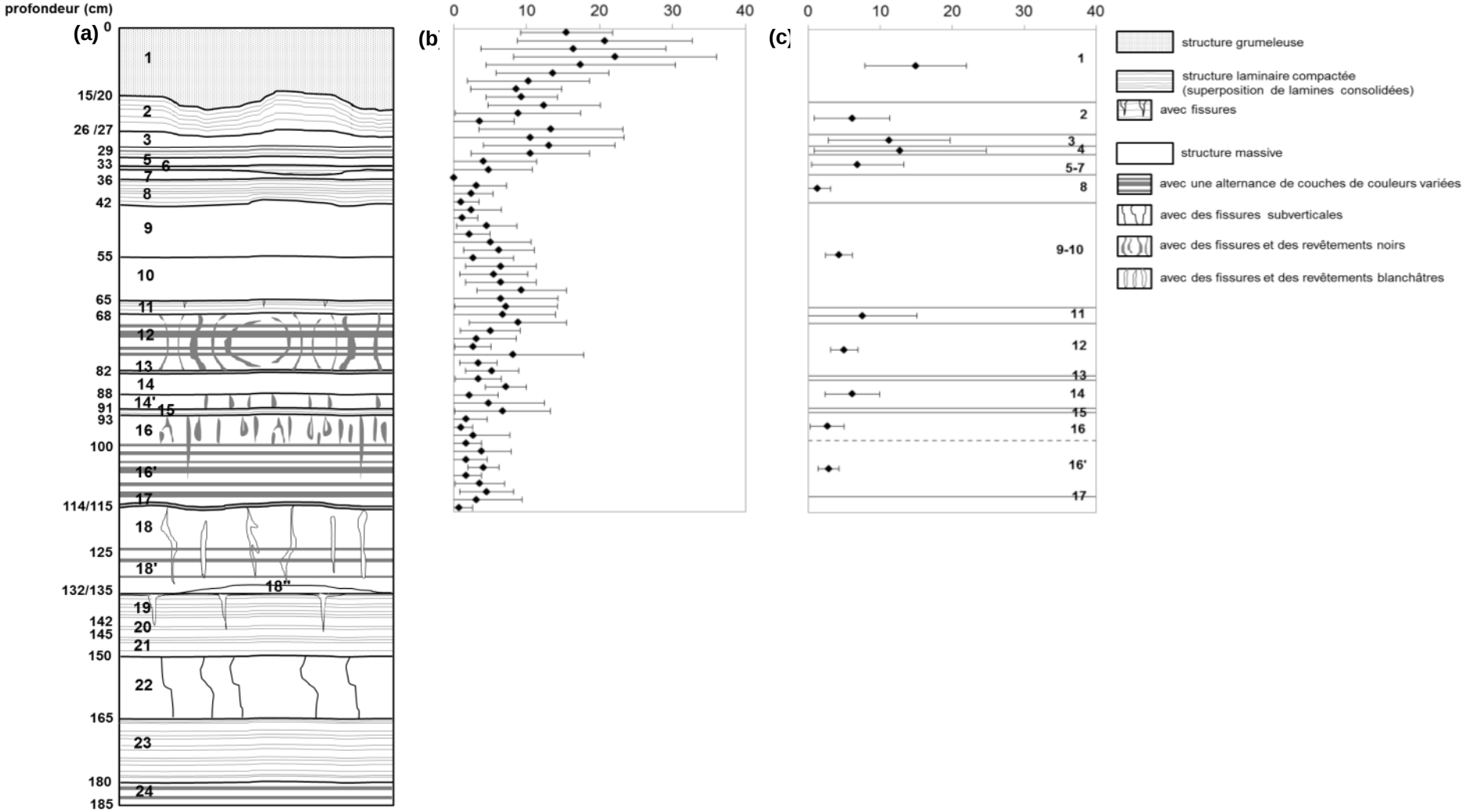


Figure 63 : Fréquence de contacts des racines de diamètre supérieur à 1 mm pour chaque ligne du maillage de 2 cm d'épaisseur (b) et pour chaque couche (c) en regard du profil structural (a)

Les points représentent la fréquence moyenne calculée à partir des fréquences estimées sur les sept profils et les barres d'erreur ont une longueur égale à deux écart-types.

Annexe 3-4 : Comparaison de la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface

La composition élémentaire (53 éléments) déterminées sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface (0-18 cm) est présentée dans le Tableau 36.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques séparés). Toutes les distributions sont normales excepté pour Si_{bulk}, Na_{bulk} (mais il y a 3 données sur 4 qui sont sous la limite de détection), Ba_{rhizo}, Cs_{rhizo}, U_{bulk} et U_{rhizo} (Tableau 37).
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Il y a homoscédasticité pour tous les éléments sauf Na et Mo.

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 2 facteurs (sol et éléments)

Une analyse de la variance à 2 facteurs (sol et élément) a été réalisée sous R (factorial ANOVA). Il en résulte qu'il n'y a pas de différence significative à 5 % entre le sol rhizosphérique ou non ($p=0,962>0,05$) ni d'interactions entre les sols et les éléments ($p=0,995>0,05$). En revanche, la différence est significative entre les éléments ($p<2.10^{-16}$***).

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est non significative à 5% pour tous les éléments sauf pour le Ca ($p=0,034$), Cr ($p=0,033$) et Pb ($p=0,047$). Les résidus standardisés de l'ANOVA ont une distribution normale sauf pour Si, Fe, Cs, Rb et U (Tableau 37).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney révèle que la différence entre sol rhizospéhrique et sol non rhizosphérique est non significative à 5% pour tous les éléments. Elle est significative au seuil de 10 % pour Ca, Cr, Ni et Pb ($p=0,057$) (Tableau 37).

Pour s'affranchir de la variabilité entre prélèvements, le facteur d'enrichissement (FE) du sol rhizosphérique en un élément, à savoir le rapport entre la teneur dans le sol rhizosphérique sur celle dans le sol non rhizosphérique, a été calculé (Tableau 38)

Tableau 36 : Teneurs en éléments majeurs et mineurs dosés dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevé dans le couche 1 (0-18 cm)

Le facteur d'enrichissement (FE) représente le ratio teneur dans le sol rhizosphérique sur la teneur dans le sol non rhizosphérique.

Eléments majeurs

	Si (%)			Al (%)			Fe (%)			Mn (%)			Mg (%)			Ca (%)			Na (%)			K (%)			Ti (%)			P (%)		
	NR	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	6,5	6,3	1,0	3,8	3,6	0,9	22,8	24,0	1,1	2,2	1,9	0,9	1,1	1,0	1,0	9,3	8,6	0,9	0,0	0,0	0,7	0,4	0,5	1,1	0,1	0,1	1,1	0,4	0,4	1,1
Hz1 P2	7,3	7,4	1,0	4,2	4,2	1,0	18,2	20,5	1,1	2,7	2,8	1,0	1,2	1,2	1,0	9,2	8,6	0,9	<LD	0,0	-	0,5	0,6	1,2	0,1	0,1	1,1	0,3	0,4	1,2
Hz1 P3	6,5	5,9	0,9	3,9	3,5	0,9	24,3	25,8	1,1	1,8	2,3	1,3	1,1	1,0	0,9	8,9	8,7	1,0	<LD	<LD	-	0,5	0,5	1,0	0,1	0,1	1,0	0,4	0,5	1,1
Hz1 P4	6,4	6,2	1,0	3,9	3,7	1,0	25,1	25,2	1,0	1,9	2,0	1,1	1,1	1,1	1,0	8,7	8,2	0,9	<LD	0,0	-	0,5	0,5	1,1	0,2	0,2	1,0	0,5	0,5	1,0
moyenne	6,7	6,4	**1,0**	3,9	3,7	**0,9**	22,6	23,9	**1,1**	2,1	2,2	**1,1**	1,1	1,1	**1,0**	9,0	8,5	**0,9**	0,0	0,0	**0,7**	0,5	0,5	**1,1**	0,1	0,1	**1,1**	0,4	0,4	**1,1**
minimum	6,4	5,9	**0,9**	3,8	3,5	**0,9**	18,2	20,5	**1,0**	1,8	1,9	**0,9**	1,1	1,0	**0,9**	8,7	8,2	**0,9**	0,0	0,0	**0,7**	0,4	0,5	**1,0**	0,1	0,1	**1,0**	0,3	0,4	**1,0**
maximum	7,3	7,4	**1,0**	4,2	4,2	**1,0**	25,1	25,8	**1,1**	2,7	2,8	**1,3**	1,2	1,2	**1,0**	9,3	8,7	**1,0**	0,0	0,0	**0,7**	0,5	0,6	**1,2**	0,2	0,2	**1,1**	0,5	0,5	**1,2**
écart type	0,4	0,7	**0,0**	0,2	0,3	**0,0**	3,1	2,4	**0,1**	0,4	0,4	**0,2**	0,1	0,1	**0,0**	0,3	0,2	**0,0**				0,0	0,1	**0,1**	0,0	0,0	**0,1**	0,0	0,0	**0,1**
CV (%)	6,5	11	**4,6**	4,9	8,2	**4,1**	14	10	**4,8**	19	17	**16**	5,7	7,4	**3,9**	3,2	2,7	**2,3**				8,6	11	**6,3**	7,3	3,1	**5,6**	11	4,9	**6,6**

	Ba (ppm)			Pb (ppm)			Zn (ppm)		
	NR	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	1505	1325	0,9	9605	7634	0,8	9980	10037	1,0
Hz1 P2	1780	1762	1,0	15303	9142	0,6	10765	11000	1,0
Hz1 P3	1264	1220	1,0	14390	7879	0,5	7999	6761	0,8
Hz1 P4	1198	1218	1,0	8891	6096	0,7	6275	6581	1,0
moyenne	1437	1381	**1,0**	12047	7688	**0,7**	8754	8595	**1,0**
minimum	1198	1218	**0,9**	8891	6096	**0,5**	6275	6581	**0,8**
maximum	1780	1762	**1,0**	15303	9142	**0,8**	10765	11000	**1,0**
écart type	264	259	**0,1**	3267	1250	**0,1**	2022	2257	**0,1**
CV (%)	18	19	**6,1**	27	16	**17**	23	26	**9,4**

Eléments mineurs

	As (ppm)			Be (ppm)			Bi (ppm)			Cd (ppm)			Ce (ppm)			Co (ppm)			Cr (ppm)			Cs (ppm)			Cu (ppm)			Dy (ppm)		
	NR	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**NR**	**NR**	**NR**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	77	5,4	4,6	0,9	0,4	<LD	-	8,0	6,5	6,5	6,5	6,5	1,0	33	37	1,1	150	168	1,1	13	12	1,0	149	151	1,0	12	1,0	6,5	6,1	0,9
Hz1 P2	69	4,9	5,0	1,0	3,4	2,0	0,6	10	6,5	5,4	5,4	5,4	1,1	28	32	1,1	137	202	1,5	13	12	0,9	183	186	1,0	12	0,9	5,4	5,7	1,1
Hz1 P3	86	4,8	4,9	1,0	2,2	0,4	0,2	5,8	5,3	7,0	7,0	7,0	1,0	37	38	1,0	156	173	1,1	13	13	0,9	150	148	1,0	13	0,9	7,0	7,1	1,0
Hz1 P4	88	5,2	4,5	0,9	3,8	0,3	0,1	5,8	4,3	7,2	7,2	7,2	1,0	37	38	1,0	169	180	1,1	11	11	1,0	113	116	1,0	11	1,0	7,2	7,1	1,0
moyenne	80	5,1	4,8	**0,9**	2,4	0,9	**0,3**	7,4	5,6	6,5	6,5	6,5	**1,0**	34	36	**1,1**	153	181	**1,2**	13	12	**1,0**	149	151	**1,0**	12	**1,0**	6,5	6,5	**1,0**
minimum	69	4,8	4,5	**0,9**	0,4	0,3	**0,1**	5,8	4,3	5,4	5,4	5,4	**1,0**	28	32	**1,0**	137	168	**1,1**	11	11	**0,9**	113	116	**1,0**	11	**0,9**	5,4	5,7	**0,9**
maximum	88	5,4	5,0	**1,0**	3,8	2,0	**0,6**	10	6,5	7,2	7,2	7,2	**1,1**	37	38	**1,1**	169	202	**1,5**	13	13	**1,0**	183	186	**1,0**	13	**1,0**	7,2	7,1	**1,1**
écart type	8,5	0,3	0,2	**0,1**	1,5	0,9	**0,3**	2,0	1,1	0,8	0,8	0,8	**0,0**	4,2	2,9	**0,1**	13	15	**0,2**	1,1	0,6	**0,0**	29	29	**0,0**	0,6	**0,0**	0,8	0,7	**0,0**
CV (%)	11	5,7	4,5	**9,9**	63	105	**95**	27	19	13	13	13	**4,4**	13	8,1	**5,2**	8,8	8,3	**16**	8,5	4,9	**4,1**	19	19	**1,5**	4,9	**4,1**	13	11	**5,0**

	Er (ppm)			Eu (ppm)			Ga (ppm)			Gd (ppm)			Ge (ppm)			Hf (ppm)			Ho (ppm)			In (ppm)			La (ppm)			Lu (ppm)		
	NR	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	3,3	3,2	1,0	2,2	2,1	0,9	12	11	1,0	6,0	6,5	1,1	1,8	1,9	1,0	1,4	1,8	1,2	1,2	1,2	1,0	1,9	1,7	0,9	24	23	0,9	0,5	0,5	1,0
Hz1 P2	2,8	2,9	1,1	2,1	2,2	1,0	11	12	1,1	5,2	5,6	1,1	1,5	1,9	1,3	1,4	1,5	1,1	1,0	1,0	1,1	2,6	2,5	1,0	23	24	1,0	0,4	0,4	1,1
Hz1 P3	3,7	3,8	1,0	2,3	2,1	0,9	12	11	0,9	6,6	7,0	1,1	2,0	2,2	1,1	1,5	1,4	0,9	1,3	1,3	1,0	2,1	1,6	0,7	25	26	1,1	0,5	0,6	1,1
Hz1 P4	3,9	3,8	1,0	2,2	2,2	1,0	11	10	0,9	7,0	6,6	1,0	2,0	2,1	1,0	1,7	1,5	0,9	1,3	1,3	1,0	<LD	1,8		24	25	1,0	0,6	0,5	0,9
moyenne	3,4	3,4	**1,0**	2,2	2,2	**1,0**	11,6	11	**1,0**	6,2	6,4	**1,0**	1,8	2,0	**1,1**	1,5	1,5	**1,0**	1,2	1,2	**1,0**	2,2	1,9	**0,9**	24	24	**1,0**	0,5	0,5	**1,0**
minimum	2,8	2,9	**1,0**	2,1	2,1	**0,9**	11,1	10	**0,9**	5,2	5,6	**1,0**	1,5	1,9	**1,0**	1,4	1,4	**0,9**	1,0	1,0	**1,0**	1,9	1,6	**0,7**	23	23	**0,9**	0,4	0,4	**0,9**
maximum	3,9	3,8	**1,1**	2,3	2,2	**1,0**	12,2	12	**1,1**	7,0	7,0	**1,1**	2,0	2,2	**1,3**	1,7	1,8	**1,2**	1,3	1,3	**1,1**	2,6	2,5	**1,0**	25	26	**1,1**	0,6	0,6	**1,1**
écart type	0,5	0,4	**0,0**	0,1	0,0	**0,0**	0,5	0,9	**0,1**	0,8	0,6	**0,1**	0,2	0,1	**0,1**	0,1	0,2	**0,2**	0,2	0,1	**0,0**	0,3	0,4	**0,1**	0,5	1,3	**0,0**	0,1	0,1	**0,1**
CV (%)	15	13	**4,3**	2,5	2,1	**4,4**	4,5	8,2	**10**	13	9,3	**6,1**	13,2	7,3	**9,6**	8,5	11	**15**	14	12	**3,0**	15	22	**13**	2,3	5,3	**4,4**	14	9,7	**7,0**

	Mo (ppm)			Nb (ppm)			Nd (ppm)			Ni (ppm)			Pr (ppm)			Rb (ppm)			Sc (ppm)			Sb (ppm)			Sn (ppm)			Sr (ppm)		
	NR	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	13	13,8	1,1	4,8	4,8	1,0	27,8	26,3	0,9	93,1	119	1,3	6,9	6,6	1,0	47	47	1,0	<LD	1,4	-	73	54	0,7	861	874	1,0	322	293	0,9
Hz1 P2	13	18,5	1,5	4,1	4,8	1,2	24,8	25,8	1,0	111	113	1,0	6,3	6,6	1,0	53	53	1,0	<LD	<LD	-	83	63	0,8	1057	1042	1,0	335	320	1,0
Hz1 P3	14	12,4	0,9	5,0	5,0	1,0	29,1	29,4	1,0	104	113	1,1	7,3	7,6	1,0	52	52	1,0	1,5	3,0	2,0	80	48	0,6	793	547	0,7	303	291	1,0
Hz1 P4	13	14,7	1,1	5,4	5,4	1,0	29,3	29,6	1,0	112	111	1,0	7,2	7,3	1,0	48	49	1,0	2,5	3,9	1,6	51	39	0,8	479	489	1,0	284	274	1,0
moyenne	13	14,8	**1,1**	4,8	5,0	**1,0**	27,7	27,8	**1,0**	105,1	114	**1,1**	6,9	7,0	**1,0**	50,1	50	**1,0**	2,0	2,8	**1,8**	72	51	**0,7**	797	738	**0,9**	311	295	**0,9**
minimum	13	12,4	**0,9**	4,1	4,8	**1,0**	24,8	25,8	**0,9**	93,1	111	**1,0**	6,3	6,6	**1,0**	47,3	47	**1,0**	1,5	1,4	**1,6**	51	39	**0,6**	479	489	**0,7**	284	274	**0,9**
maximum	14	18,5	**1,5**	5,4	5,4	**1,2**	29,3	29,6	**1,0**	112,2	119	**1,3**	7,3	7,6	**1,0**	52,9	53	**1,0**	2,5	3,9	**2,0**	83	63	**0,8**	1057	1042	**1,0**	335	320	**1,0**
écart type	0,6	2,6	**0,2**	0,5	0,3	**0,1**	2,1	2,0	**0,0**	8,8	3,2	**0,1**	0,4	0,5	**0,0**	2,9	2,6	**0,0**	0,7	1,2	**0,3**	15	10	**0,1**	240	265	**0,2**	22	19	**0,0**
CV (%)	4,8	18	**21**	11	5,2	**8,0**	7,5	7,2	**4,0**	8,4	2,8	**12**	6,3	7,4	**4,3**	5,8	5,2	**1,1**	35	44	**17**	21	20	**11**	30	36	**17**	7,1	6,6	**2,7**

	Ta (ppm)			Tb (ppm)			Th (ppm)			Tm (ppm)			U (ppm)			V (ppm)			W (ppm)			Y (ppm)			Yb (ppm)			Zr (ppm)		
	NR	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**	**NR**	**R**	**FE**
Hz1 P1	0,3	0,3	1,1	1,0	1,0	1,0	12,5	11,5	0,9	0,6	0,6	0,9	1,6	1,6	1,0	336	353	1,1	7,4	8,5	1,1	31	32	1,0	4,6	4,7	1,0	67	76	1,1
Hz1 P2	0,2	0,3	1,3	0,9	0,9	1,1	9,4	10,4	1,1	0,5	0,5	1,1	1,6	1,6	1,0	275	312	1,1	7,5	7,1	0,9	27	29	1,1	4,5	4,5	1,0	63	69	1,1
Hz1 P3	0,3	0,3	0,9	1,1	1,1	1,0	12,9	13,2	1,0	0,6	0,6	1,0	1,6	1,6	1,0	373	376	1,0	5,8	12,2	2,1	35	37	1,1	4,9	4,8	1,0	71	71	1,0
Hz1 P4	0,3	0,3	0,9	1,1	1,1	1,0	13,3	13,2	1,0	0,7	0,6	1,0	1,4	1,4	1,0	391	399	1,0	6,5	11,4	1,8	37	37	1,0	5,0	4,8	1,0	83	79	1,0
moyenne	0,3	0,3	**1,1**	1,0	1,0	**1,0**	12,0	12,1	**1,0**	0,6	0,6	**1,0**	1,5	1,5	**1,0**	344	360	**1,1**	6,8	9,8	**1,5**	32	34	**1,0**	4,8	4,7	**1,0**	71	74	**1,0**
minimum	0,2	0,3	**0,9**	0,9	0,9	**1,0**	9,4	10,4	**0,9**	0,5	0,5	**0,9**	1,4	1,4	**1,0**	275	312	**1,0**	5,8	7,1	**0,9**	27	29	**1,0**	4,5	4,5	**1,0**	63	69	**1,0**
maximum	0,3	0,3	**1,3**	1,1	1,1	**1,1**	13,3	13,2	**1,1**	0,7	0,6	**1,1**	1,6	1,6	**1,0**	391	399	**1,1**	7,5	12,2	**2,1**	37	37	**1,1**	5,0	4,8	**1,0**	83	79	**1,1**
écart type	0,1	0,0	**0,2**	0,1	0,1	**0,0**	1,8	1,4	**0,1**	0,1	0,0	**0,1**	0,1	0,1	**0,0**	51,3	37	**0,1**	0,8	2,4	**0,5**	4,5	3,7	**0,0**	0,2	0,1	**0,0**	8,7	4,6	**0,1**
CV (%)	18	7,8	**17**	11,7	11,4	**3,6**	14,7	11,3	**7,6**	11,0	7,5	**5,6**	5,9	4,8	**1,4**	15	10	**5,5**	12	25	**36**	14	11	**4,0**	5,1	2,8	**2,7**	12	6,3	**7,7**

Tableau 37 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les éléments majeurs et les éléments mineurs

	ANOVA (rhizo/bulk) - Tuckey										test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)			
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr**	**signif.**	**d**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**p-value**	**α**	**Signif.**
Si	bulk vs rhizo	0,222	0,553	2,448	0,600	**non**	3,461	bulk	6,654	A	0,792	0,024	0,05	**non**	12,000	0,343	0,05	**non**
								rhizo	6,432	A								
Al	bulk vs rhizo	0,208	1,149	2,448	0,294	**non**	3,461	bulk	3,945	A	0,867	0,141	0,05	**oui**	13,000	0,200	0,05	**non**
								rhizo	3,737	A								
Fe	rhizo vs bulk	1,306	0,667	2,448	0,530	**non**	3,461	rhizo	23,881	A	0,792	0,024	0,05	**non**	5,000	0,486	0,05	**non**
								bulk	22,575	A								
Mn	rhizo vs bulk	0,121	0,436	2,448	0,678	**non**	3,461	rhizo	2,242	A	0,847	0,089	0,05	**oui**	5,000	0,486	0,05	**non**
								bulk	2,121	A								
Mg	bulk vs rhizo	0,045	0,885	2,448	0,410	**non**	3,461	bulk	1,112	A	0,832	0,062	0,05	**oui**	13,000	0,200	0,05	**non**
								rhizo	1,068	A								
Ca	bulk vs rhizo	0,503	2,742	2,448	0,034	**oui**	3,461	bulk	9,027	A	0,901	0,294	0,05	**oui**	15,000	0,057	0,05	**non**
								rhizo	8,524	B								
Na	rhizo vs bulk	0,013	1,247	2,448	0,259	**non**	3,461	rhizo	0,022	A	0,957	0,785	0,05	**oui**	1,500	0,114	0,05	**non**
								bulk	0,009	A								
K	rhizo vs bulk	0,051	1,437	2,448	0,201	**non**	3,461	rhizo	0,541	A	0,906	0,325	0,05	**oui**	4,000	0,343	0,05	**non**
								bulk	0,491	A								
Ti	rhizo vs bulk	0,009	1,537	2,448	0,175	**non**	3,461	rhizo	0,148	A	0,952	0,730	0,05	**oui**	3,000	0,200	0,05	**non**
								bulk	0,139	A								
P	rhizo vs bulk	0,039	1,552	2,448	0,172	**non**	3,461	rhizo	0,449	A	0,959	0,796	0,05	**oui**	3,000	0,200	0,05	**non**
								bulk	0,410	A								

	Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**α**	**normalité**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**α**	**homoscédasticité**
Si	0,727	0,023	0,05	**non**	0,833	0,176	0,05	**oui**	0,499	3,841	1	0,480	0,05	**oui**
Al	0,861	0,265	0,05	**oui**	0,879	0,333	0,05	**oui**	0,501	3,841	1	0,479	0,05	**oui**
Fe	0,877	0,328	0,05	**oui**	0,878	0,330	0,05	**oui**	0,169	3,841	1	0,681	0,05	**oui**
Mn	0,913	0,500	0,05	**oui**	0,913	0,496	0,05	**oui**	0,020	3,841	1	0,889	0,05	**oui**
Mg	0,936	0,630	0,05	**oui**	0,778	0,069	0,05	**oui**	0,138	3,841	1	0,711	0,05	**oui**
Ca	0,968	0,832	0,05	**oui**	0,836	0,185	0,05	**oui**	0,128	3,841	1	0,721	0,05	**oui**
Na	0,630	0,001	0,05	**non ***	0,921	0,543	0,05	**oui**	10,090	3,841	1	0,001	0,05	**non ***
K	0,923	0,551	0,05	**oui**	0,827	0,160	0,05	**oui**	0,232	3,841	1	0,630	0,05	**oui**
Ti	0,989	0,953	0,05	**oui**	0,776	0,066	0,05	**oui**	1,425	3,841	1	0,233	0,05	**oui**
P	0,966	0,817	0,05	**oui**	0,910	0,482	0,05	**oui**	1,255	3,841	1	0,263	0,05	**oui**

**données manquantes*

	Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**α**	**normalité**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**α**	**homoscédasticité**
As (ppm)	0,911	0,490	0,05	**oui**	0,983	0,918	0,05	**oui**	0,331	3,841	1	0,565	0,05	**oui**
Ba (ppm)	0,925	0,564	0,05	**oui**	0,762	0,050	0,05	**non**	0,001	3,841	1	0,972	0,05	**oui**
Be (ppm)	0,937	0,637	0,05	**oui**	0,895	0,408	0,05	**oui**	0,213	3,841	1	0,644	0,05	**oui**
Bi (ppm)	0,919	0,529	0,05	**oui**	0,776	0,066	0,05	**oui**	0,751	3,841	1	0,386	0,05	**oui**
Cd (ppm)	0,871	0,302	0,05	**oui**	0,873	0,311	0,05	**oui**	1,054	3,841	1	0,305	0,05	**oui**
Ce (ppm)	0,828	0,164	0,05	**oui**	0,832	0,174	0,05	**oui**	0,002	3,841	1	0,961	0,05	**oui**
Co (ppm)	0,868	0,291	0,05	**oui**	0,805	0,112	0,05	**oui**	0,346	3,841	1	0,556	0,05	**oui**
Cr (ppm)	0,997	0,990	0,05	**oui**	0,900	0,433	0,05	**oui**	0,031	3,841	1	0,860	0,05	**oui**
Cs (ppm)	0,814	0,130	0,05	**oui**	0,742	0,033	0,05	**non**	0,869	3,841	1	0,351	0,05	**oui**
Cu (ppm)	0,950	0,719	0,05	**oui**	0,960	0,781	0,05	**oui**	0,000	3,841	1	0,996	0,05	**oui**
Dy (ppm)	0,909	0,478	0,05	**oui**	0,868	0,291	0,05	**oui**	0,052	3,841	1	0,819	0,05	**oui**
Er (ppm)	0,967	0,822	0,05	**oui**	0,861	0,265	0,05	**oui**	0,030	3,841	1	0,862	0,05	**oui**
Eu (ppm)	0,888	0,373	0,05	**oui**	0,915	0,510	0,05	**oui**	0,095	3,841	1	0,758	0,05	**oui**
Ga (ppm)	0,883	0,351	0,05	**oui**	0,965	0,811	0,05	**oui**	0,756	3,841	1	0,385	0,05	**oui**
Gd (ppm)	0,956	0,754	0,05	**oui**	0,902	0,440	0,05	**oui**	0,212	3,841	1	0,645	0,05	**oui**
Ge (ppm)	0,892	0,391	0,05	**oui**	0,868	0,291	0,05	**oui**	0,617	3,841	1	0,432	0,05	**oui**
Hf (ppm)	0,710	0,015	0,05	**non**	0,914	0,506	0,05	**oui**	0,251	3,841	1	0,617	0,05	**oui**
Ho (ppm)	0,876	0,323	0,05	**oui**	0,909	0,478	0,05	**oui**	0,057	3,841	1	0,811	0,05	**oui**
In (ppm)	0,842	0,200	0,05	**oui**	0,811	0,122	0,05	**oui**	2,139	3,841	1	0,144	0,05	**oui**
La (ppm)	0,901	0,437	0,05	**oui**	0,998	0,992	0,05	**oui**	1,668	3,841	1	0,197	0,05	**oui**
Lu (ppm)	0,928	0,584	0,05	**oui**	0,816	0,135	0,05	**oui**	0,342	3,841	1	0,559	0,05	**oui**
Mo (ppm)	0,855	0,243	0,05	**oui**	0,920	0,538	0,05	**oui**	3,997	3,841	1	0,046	0,05	**non**
Nb (ppm)	0,965	0,813	0,05	**oui**	0,851	0,228	0,05	**oui**	1,170	3,841	1	0,279	0,05	**oui**
Nd (ppm)	0,835	0,182	0,05	**oui**	0,808	0,117	0,05	**oui**	0,005	3,841	1	0,946	0,05	**oui**
Ni(ppm)	0,888	0,373	0,05	**oui**	0,883	0,353	0,05	**oui**	2,257	3,841	1	0,133	0,05	**oui**
Pb (ppm)	0,846	0,212	0,05	**oui**	0,972	0,851	0,05	**oui**	2,078	3,841	1	0,149	0,05	**oui**
Pr (ppm)	0,860	0,261	0,05	**oui**	0,849	0,223	0,05	**oui**	0,080	3,841	1	0,777	0,05	**oui**
Rb (ppm)	0,814	0,130	0,05	**oui**	0,913	0,496	0,05	**oui**	0,030	3,841	1	0,862	0,05	**oui**
Sc (ppm)	0,864	0,274	0,05	**oui**	0,965	0,808	0,05	**oui**	0,554	3,841	1	0,457	0,05	**oui**
Sb (ppm)	0,851	0,230	0,05	**oui**	1,000	0,999	0,05	**oui**	0,311	3,841	1	0,577	0,05	**oui**
Sm (ppm)	0,866	0,283	0,05	**oui**	0,815	0,131	0,05	**oui**	0,047	3,841	1	0,829	0,05	**oui**
Sn (ppm)	0,966	0,814	0,05	**oui**	0,902	0,439	0,05	**oui**	0,025	3,841	1	0,875	0,05	**oui**
Sr (ppm)	0,978	0,892	0,05	**oui**	0,937	0,634	0,05	**oui**	0,041	3,841	1	0,839	0,05	**oui**
Ta (ppm)	0,983	0,921	0,05	**oui**	0,983	0,922	0,05	**oui**	1,554	3,841	1	0,213	0,05	**oui**
Tb (ppm)	0,889	0,379	0,05	**oui**	0,889	0,380	0,05	**oui**	0,000	3,841	1	0,988	0,05	**oui**
Th (ppm)	0,807	0,114	0,05	**oui**	0,863	0,270	0,05	**oui**	0,177	3,841	1	0,674	0,05	**oui**
Tm (ppm)	0,942	0,667	0,05	**oui**	0,873	0,310	0,05	**oui**	0,411	3,841	1	0,522	0,05	**oui**
U (ppm)	0,762	0,049	0,05	**non**	0,695	0,010	0,05	**non**	0,114	3,841	1	0,735	0,05	**oui**
V (ppm)	0,933	0,614	0,05	**oui**	0,981	0,910	0,05	**oui**	0,263	3,841	1	0,608	0,05	**oui**
W (ppm)	0,890	0,384	0,05	**oui**	0,919	0,530	0,05	**oui**	2,492	3,841	1	0,114	0,05	**oui**
Y (ppm)	0,973	0,860	0,05	**oui**	0,868	0,291	0,05	**oui**	0,103	3,841	1	0,748	0,05	**oui**
Yb (ppm)	0,936	0,631	0,05	**oui**	0,900	0,431	0,05	**oui**	0,886	3,841	1	0,346	0,05	**oui**
Zn (ppm)	0,951	0,724	0,05	**oui**	0,839	0,194	0,05	**oui**	0,031	3,841	1	0,860	0,05	**oui**
Zr (ppm)	0,926	0,569	0,05	**oui**	0,973	0,859	0,05	**oui**	0,974	3,841	1	0,324	0,05	**oui**

Tableau 38 : Classement des éléments dans l'ordre décroissant du facteur d'enrichissement (FE) moyen dans le sol rhizosphérique dans l'horizon de surface (0-18 cm)

FE=teneur moyenne dans le sol rhizosphérique/teneur moyenne dans le sol non rhizoshérique est calculé à partir des teneurs mesurées dans les échantillons de sols rhizosphériques (n=4) et non rhizosphériques (n=4).

	moyenne	minimum	maximum	écart type
Sc	1,78	1,57	1,99	0,30
W	1,49	0,94	2,10	0,54
Cr	1,19	1,07	1,47	0,19
Mo	1,13	0,88	1,45	0,24
Ge	1,11	1,04	1,27	0,11
K	1,10	1,01	1,18	0,07
P	1,10	1,03	1,20	0,07
Ni	1,09	0,99	1,27	0,13
Co	1,08	1,03	1,14	0,06
Mn	1,07	0,88	1,30	0,17
Ti	1,06	1,02	1,15	0,06
Fe	1,06	1,00	1,13	0,05
Ta	1,06	0,91	1,28	0,18
V	1,05	1,01	1,14	0,06
Y	1,05	0,99	1,09	0,04
Nb	1,05	1,00	1,17	0,08
Gd	1,04	0,95	1,09	0,06
Zr	1,04	0,95	1,13	0,08
Hf	1,03	0,89	1,24	0,15
Lu	1,03	0,93	1,08	0,07
Tb	1,02	0,97	1,05	0,04
Ho	1,02	0,99	1,06	0,03
Ce	1,02	0,95	1,06	0,05
Pr	1,02	0,95	1,05	0,04
Th	1,01	0,92	1,11	0,08
Cu	1,01	0,99	1,03	0,02
Er	1,01	0,97	1,06	0,04
La	1,01	0,95	1,05	0,04
Rb	1,00	1,00	1,02	0,01
Nd	1,00	0,95	1,04	0,04
Dy	1,00	0,94	1,05	0,05
U	1,00	0,98	1,01	0,01
Yb	0,99	0,96	1,02	0,03
Tm	0,99	0,94	1,06	0,06
Eu	0,98	0,94	1,03	0,04
Zn	0,98	0,85	1,05	0,09
Sm	0,98	0,91	1,02	0,05
Ga	0,97	0,88	1,11	0,10
Si	0,97	0,91	1,02	0,04
Cs	0,96	0,93	1,02	0,04
Ba	0,96	0,88	1,02	0,06
Mg	0,96	0,91	0,99	0,04
Sr	0,95	0,91	0,96	0,03
Al	0,95	0,89	0,99	0,04
Be	0,95	0,86	1,03	0,09
Ca	0,94	0,93	0,98	0,02
Sn	0,93	0,69	1,02	0,16
In	0,87	0,74	0,97	0,12
As	0,87	0,74	0,97	0,12
Cd	0,77	0,64	0,91	0,11
Na	0,74	0,74	0,74	
Sb	0,72	0,60	0,76	0,08
Pb	0,66	0,55	0,79	0,11
Bi	0,28	0,08	0,58	0,27

Annexe 3-5 : Comparaison des teneurs en C, N, S et C_{org} des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface

Les teneurs en C, N, S et C_{org} déterminées sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 39.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales sauf S_{bulk}.
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité.

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative à 5% pour C_{tot}, N_{tot} et le rapport C/N (Tableau 40). Les résidus standardisés des ANOVA ont une distribution normale.

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney révèle que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative à 5% pour C_{tot}, N_{tot} et le rapport C/N et à 10 % pour C_{org} (p=0,057) (Tableau 40).

Tableau 39 : Comparaison des teneurs totales en C, N et S, en carbone organique et inorganique et du rapport C/N dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

	C_{tot} (%)		N_{tot} (%)		S_{tot} (%)		C_{org} (%)		C_{inorg} (%)		C/N (-)	
	R	**NR**	**R**	**NR**	**R**	**NR**	**R**	**NR**	**R**	**NR**	**R**	**NR**
Hz 1 P1	10,92	8,58	0,47	0,30	0,22	0,20	8,82	7,62	2,10	0,96	23,0	28,7
Hz 1 P2	13,44	9,41	0,72	0,37	0,26	0,22	12,11	6,90	1,33	2,51	18,7	25,5
Hz 1 P3	9,76	8,48	0,42	0,29	0,22	0,22	7,38	5,62	2,35	2,86	23,4	28,8
Hz 1 P4	10,87	8,81	0,48	0,34	0,21	0,22	8,61	6,77	2,26	2,00	22,4	26,2
moyenne	11,2	8,8	0,52	0,32	0,23	0,21	9,2	6,7	2,0	2,1	21,9	27,3
médiane	10,9	8,7	0,48	0,32	0,22	0,22	8,7	6,8	2,2	2,3	22,7	27,4
minimum	9,8	8,5	0,42	0,29	0,21	0,20	7,4	5,6	1,3	1,0	18,7	25,5
maximum	13,4	9,4	0,72	0,37	0,26	0,22	12,1	7,6	2,4	2,9	23,4	28,8
écart type	1,6	0,4	0,13	0,03	0,02	0,01	2,0	0,8	0,5	0,8	2,2	1,7
CV (%)	13,9	4,7	25,6	10,6	10,3	4,3	21,9	12,3	23,1	39,6	9,9	6,1

Le carbone inorganique a été calculé par différence entre le carbone total et le carbone organique. Les teneurs ne sont pas corrigées de la teneur en eau résiduelle à 105°C.

Tableau 40 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les teneurs en C, N, S et C_{org}

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**U**	**Espérance**	**Variance (U)**	**p-value (bilatérale)**	**alpha**	**diff. signif.**
C	rhizo vs bulk	2,430	3,011	2,448	0,024	Oui	rhizo	11,249	A	0,865	0,134	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	8,819	B										
N	rhizo vs bulk	0,199	2,880	2,448	0,028	Oui	rhizo	0,524	A	0,859	0,116	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,325	B										
S	rhizo vs bulk	0,017	1,328	2,448	0,232	Non	rhizo	0,228	A	0,872	0,159	0,05	**oui**	3,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**
							bulk	0,211	A										
C_{org}	rhizo vs bulk	2,505	2,293	2,448	0,062	Non	rhizo	9,232	A	0,935	0,559	0,05	**oui**	1,000	8,000	12,000	0,057	0,05	**non**
							bulk	6,727	A										
C_{inorg}	bulk vs rhizo	0,071	0,150	2,448	0,885	Non	bulk	2,084	A	0,927	0,488	0,05	**oui**	9,000	8,000	12,000	0,886	0,05	**non**
							rhizo	2,012	A										
C_{org}/C_{tot}	rhizo vs bulk	5,117	0,910	2,448	0,398	Non	rhizo	81,429	A	0,941	0,624	0,05	**oui**	4,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	76,313	A										
C/N	bulk vs rhizo	5,404	3,944	2,448	0,008	Oui	bulk	27,288	A	0,844	0,084	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							rhizo	21,884	B										

	Test de normalité (Shapiro-Wilk) sur bulk				Test de normalité (Shapiro-Wilk) sur rhizo				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**α**	**normalité**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**α**	**homoscédasticité**
C	0,882	0,348	0,05	**oui**	0,886	0,365	0,05	**oui**	3,569	3,841	1	0,059	0,05	**oui**
N	0,900	0,430	0,05	**oui**	0,820	0,144	0,05	**oui**	3,733	3,841	1	0,053	0,05	**oui**
S	0,683	0,007	0,05	**non**	0,808	0,117	0,05	**oui**	2,032	3,841	1	0,154	0,05	**oui**
C_{org}	0,948	0,705	0,05	**oui**	0,879	0,335	0,05	**oui**	1,817	3,841	1	0,178	0,05	**oui**
C_{inorg}	0,942	0,665	0,05	**oui**	0,816	0,135	0,05	**oui**	0,811	3,841	1	0,368	0,05	**oui**
C_{org}/C_{tot}	0,972	0,851	0,05	**oui**	0,910	0,480	0,05	**oui**	0,454	3,841	1	0,500	0,05	**oui**
C/N	0,827	0,161	0,05	**oui**	0,796	0,095	0,05	**oui**	0,180	3,841	1	0,671	0,05	**oui**

Annexe 3-6 : Comparaison des teneurs extraites à l'oxalate (méthode de Tamm) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface

Les teneurs en Al, Fe, Mn et Si ainsi qu'en Pb et en Zn extraites à l'oxalate sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 41.a.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions
La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales.
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité.

Tests de comparaison
Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 2 facteurs (sol et éléments)

Une analyse de la variance à 2 facteurs (sol et élément) a été réalisée sous R (factorial ANOVA). Il en résulte qu'il n'y a pas de différence significative à 5 % entre le sol rhizosphérique ou non ($p=0,325>0,05$) ni d'interactions entre sols et les éléments ($p=0,812>0,05$). En revanche, la différence est significative entre les éléments ($p<2,7.10^{-15}$***).

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est pas significative au seuil de 5 % (Tableau 42).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney ne révèle aucune différence significative au seuil de 5 % entre le sol rhizosphérique et le sol non rhizosphérique (Tableau 42).

Les proportions extractibles à l'oxalate en Al, Fe, Mn et Si ainsi qu'en Pb et en Zn sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de la couche 1 (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 41.b.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions
La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales sauf $(Pb_o/Pb_{tot})_{rhizo}$.
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité.

Tests de comparaison
Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative, au seuil de 5%, que pour Pb_o/Pb_{tot}, qui est plus élevé dans le sol rhizosphérique (Tableau 43).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney révèle que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative, au seuil de 5%, que pour Pb_o/Pb_{tot}, qui est plus élevé dans le sol rhizosphérique (Tableau 43).

Tableau 41 : Teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Zn et Pb extraites à l'oxalate selon la méthode de Tamm (a) et proportions extractibles par rapport aux teneurs totales (b) dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans le couche de surface (0-18 cm)

(a)	Si_o ($g.kg^{-1}$)			Al_o ($g.kg^{-1}$)			Fe_o ($g.kg^{-1}$)			Mn_o ($g.kg^{-1}$)			Pb_o ($g.kg^{-1}$)			Zn_o ($g.kg^{-1}$)		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-
Hz 1 P1	23,09	23,35	0,99	18,62	19,30	0,96	71,72	67,35	1,06	11,7	11,2	1,04	0,12	0,10	1,25	1,2	1,0	1,25
Hz 1 P2	29,16	28,32	1,03	26,07	24,46	1,07	39,87	23,94	1,67	19,6	19,2	1,02	0,16	0,16	0,98	1,6	1,6	0,98
Hz 1 P3	17,65	19,96	0,88	14,81	16,26	0,91	75,01	60,50	1,24	7,4	3,2	2,33	0,14	0,11	1,28	1,4	1,1	1,28
Hz 1 P4	20,69	18,19	1,14	17,58	15,40	1,14	78,59	70,80	1,11	14,4	4,5	3,20	0,19	0,11	1,67	1,9	1,1	1,67
moyenne	**22,6**	**22,5**	**1,0**	**19,3**	**18,9**	**1,0**	**66,3**	**55,6**	**1,3**	**13,3**	**9,5**	**1,9**	**0,15**	**0,12**	**1,3**	**1,5**	**1,2**	**1,3**
médiane	21,9	21,7	1,0	18,1	17,8	1,0	73,4	63,9	1,2	13,1	7,9	1,7	0,15	0,11	1,26	1,5	1,1	1,3
minimum	17,6	18,2	0,9	14,8	15,4	0,9	39,9	23,9	1,1	7,4	3,2	1,0	0,12	0,10	0,98	1,2	1,0	1,0
maximum	29,2	28,3	1,1	26,1	24,5	1,1	78,6	70,8	1,7	19,6	19,2	3,2	0,19	0,16	1,67	1,9	1,6	1,7
écart type	4,9	4,5	0,1	4,8	4,1	0,1	17,8	21,6	0,3	5,1	7,4	1,1	0,03	0,03	0,29	0,3	0,3	0,3
CV (%)	21,5	19,8	10,4	24,9	21,7	10,1	26,9	38,8	21,6	38,7	77,3	55,9	17,9	22,8	22,1	17,9	22,8	22,1

(b)	Si_o/Si_{tot} (%)			Al_o/Al_{tot} (%)			Fe_o/Fe_{tot} (%)			Mn_o/Mn_{tot} (%)			Pb_o/Pb_{tot} (%)			Zn_o/Zn_{tot} (%)		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-
Hz 1 P1	36,9	36,1	1,0	52,1	51,2	1,1	29,9	29,6	1,5	61,1	51,7	1,0	1,61	1,02	1,6	12,2	9,8	1,0
Hz 1 P2	39,3	38,8	1,0	62,5	57,9	1,0	19,5	13,2	1,2	71,2	71,6	1,8	1,72	1,05	2,3	14,3	14,9	1,5
Hz 1 P3	30,0	30,8	1,2	42,5	41,7	1,2	29,0	24,9	1,1	32,1	17,9	3,0	1,81	0,78	2,4	21,1	14,0	1,6
Hz 1 P4	33,5	28,5	1,0	47,4	39,6	1,1	31,2	28,2	1,1	71,7	24,1	1,4	3,07	1,26	2,0	28,5	17,9	1,3
moyenne	**34,9**	**33,6**	**1,1**	**51,1**	**47,6**	**1,1**	**27,4**	**24,0**	**1,2**	**59,0**	**41,3**	**1,8**	**2,1**	**1,0**	**2,1**	**19,0**	**14,2**	**1,4**
médiane	35,2	33,5	1,0	49,7	46,4	1,1	29,5	26,6	1,2	66,2	37,9	1,6	1,8	1,0	2,2	17,7	14,5	1,4
minimum	30,0	28,5	1,0	42,5	39,6	1,0	19,5	13,2	1,1	32,1	17,9	1,0	1,6	0,8	1,6	12,2	9,8	1,0
maximum	39,3	38,8	1,2	62,5	57,9	1,2	31,2	29,6	1,5	71,7	71,6	3,0	3,1	1,3	2,4	28,5	17,9	1,6
écart type	4,1	4,7	0,1	8,5	8,5	0,1	5,4	7,5	0,2	18,6	25,0	0,9	0,7	0,2	0,4	7,4	3,3	0,3
CV (%)	11,6	14,0	8,3	16,7	17,9	6,8	19,5	31,1	14,0	31,5	60,5	47,3	33,4	19,2	17,2	38,7	23,5	20,9

Le facteur d'enrichissement (FE) représente le rapport entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique.

Tableau 42 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraites à l'oxalate (méthode de Tamm)

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espé-rance**	**Variance (U)**	**p-value (bilaté-rale)**	**α**	**Diff. signif.**
Si_o	rhizo vs bulk	0,193	0,058	2,448	0,955	**Non**	rhizo	22,648	A	0,907	0,331	0,05	**oui**	8,000	8,000	12,000	0,886	0,05	**non**
							bulk	22,455	A										
Al_o	rhizo vs bulk	0,415	0,131	2,448	0,900	**Non**	rhizo	19,271	A	0,881	0,193	0,05	**oui**	8,000	8,000	12,000	0,886	0,05	**non**
							bulk	18,856	A										
Fe_o	rhizo vs bulk	10,648	0,761	2,448	0,476	**Non**	rhizo	66,298	A	0,750	0,008	0,05	**non**	13,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**
							bulk	55,649	A										
Mn_o	rhizo vs bulk	3,755	0,838	2,448	0,434	**Non**	rhizo	13,271	A	0,922	0,447	0,05	**oui**	12,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	9,516	A										
Pb_o	rhizo vs bulk	0,032	1,645	2,448	0,151	**Non**	rhizo	0,153	A	0,885	0,209	0,05	**oui**	13,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**
							bulk	0,121	A										
Zn_o	rhizo vs bulk	0,319	1,645	2,448	0,151	**Non**	rhizo	1,525	A	0,885	0,209	0,05	**oui**	13,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**
							bulk	1,207	A										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Si_o	0,967	0,823	0,05	**oui**	0,950	0,717	0,05	**oui**	0,021	3,841	1	0,885	0,05	**oui**
Al_o	0,902	0,440	0,05	**oui**	0,901	0,437	0,05	**oui**	0,065	3,841	1	0,798	0,05	**oui**
Fe_o	0,773	0,062	0,05	**oui**	0,797	0,097	0,05	**oui**	0,092	3,841	1	0,762	0,05	**oui**
Mn_o	0,997	0,991	0,05	**oui**	0,909	0,477	0,05	**oui**	0,325	3,841	1	0,568	0,05	**oui**
Pb_o	0,989	0,951	0,05	**oui**	0,820	0,143	0,05	**oui**	0,000	3,841	1	0,988	0,05	**oui**
Zn_o	0,989	0,951	0,05	**oui**	0,820	0,143	0,05	**oui**	0,000	3,841	1	0,988	0,05	**oui**

Tableau 43 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les proportions en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extractibles à l'oxalate (méthode de Tamm) par rapport aux teneurs totales

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espé-rance**	**Variance (U)**	**p-value (bilaté-rale)**	**α**	**Diff. signif.**
Si_o/Si_{tot}	rhizo vs bulk	1,372	0,441	2,448	0,67	**Non**	rhizo	34,937	A	0,909	0,346	0,05	**oui**	6,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
							bulk	33,565	A										
Al_o/Al_{tot}	rhizo vs bulk	3,493	0,580	2,448	0,58	**Non**	rhizo	51,101	A	0,899	0,283	0,05	**oui**	5,000	8,000	12,000	0,486	0,05	**non**
							bulk	47,608	A										
Fe_o/Fe_{tot}	rhizo vs bulk	3,415	0,744	2,448	0,48	**Non**	rhizo	27,390	A	0,811	0,037	0,05	**non**	4,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	23,975	A										
Mn_o/Mn_{tot}	rhizo vs bulk	17,727	1,138	2,448	0,29	**Non**	rhizo	59,040	A	0,918	0,410	0,05	**oui**	4,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	41,313	A										
Pb_o/Pb_{tot}	rhizo vs bulk	1,026	2,876	2,448	0,02	**Oui**	rhizo	2,054	A	0,833	0,064	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	1,027	B										
Zn_o/Zn_{tot}	rhizo vs bulk	4,880	1,208	2,448	0,272	**Non**	rhizo	19,030	A	0,958	0,788	0,05	**oui**	5,000	8,000	12,000	0,486	0,05	**non**
							bulk	14,150	A										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Si_o/Si_{tot}	0,943	0,673	0,05	**oui**	0,982	0,911	0,05	**oui**	0,058	3,841	1	0,809	0,05	**oui**
Al_o/Al_{tot}	0,919	0,534	0,05	**oui**	0,964	0,806	0,05	**oui**	0,000	3,841	1	0,998	0,05	**oui**
Fe_o/Fe_{tot}	0,838	0,190	0,05	**oui**	0,778	0,068	0,05	**oui**	0,277	3,841	1	0,598	0,05	**oui**
Mn_o/Mn_{tot}	0,921	0,544	0,05	**oui**	0,805	0,111	0,05	**oui**	0,219	3,841	1	0,640	0,05	**oui**
Pb_o/Pb_{tot}	0,968	0,827	0,05	**oui**	0,744	0,034	0,05	**non**	3,248	3,841	1	0,071	0,05	**oui**
Zn_o/Zn_{tot}	0,974	0,864	0,05	**oui**	0,933	0,613	0,05	**oui**	1,479	3,841	1	0,224	0,05	**oui**

Annexe 3-7 : Comparaison des teneurs extraites au CBD (méthode de Mehra-Jackson) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface

Les teneurs en Al, Fe, Mn et Si ainsi qu'en Pb et en Zn extraites au citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de la couche 1 (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 44.a.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions
La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales (Tableau 45). L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité.

Tests de comparaison
Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 2 facteurs (sol et éléments)

Une analyse de la variance à 2 facteurs (sol et élément) a été réalisée sous R (factorial ANOVA). Il en résulte qu'il n'y a pas de différence significative à 5 % entre le sol rhizosphérique ou non ($p=0,987>0,05$) ni d'interactions entre sols et les éléments ($p=1,0>0,05$). En revanche, la différence est significative entre les éléments ($p<2.10^{-16}$***).

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative au seuil de 5 % que pour Si_d (Tableau 45).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative au seuil de 5 % que pour Si_d (Tableau 45).

Les proportions extractibles au CBD en Al, Fe, Mn et Si ainsi qu'en Pb et en Zn sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques du couche 1 (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 44.b.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions
La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales sauf $(Pb_d/Pb_{tot})_{rhizo}$ (Tableau 46). L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité.

Tests de comparaison
Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative, au seuil de 5%, pour Si_d/Si_{tot}, Al_d/Al_{tot} et Pb_d/Pb_{tot}, qui sont plus élevés dans le sol rhizosphérique (Tableau 46).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney révèle que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative, au seuil de 5%, pour Si_d/Si_{tot}, Al_d/Al_{tot} et Pb_d/Pb_{tot}, qui sont plus élevés dans le sol rhizosphérique (Tableau 46).

Tableau 44 : Teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Zn et Pb extraites au CBD selon la méthode de Mehra-Jackson (a) et proportions extractibles par rapport aux teneurs totales (b) dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans le couche de surface (0-18 cm)

(a)	Si_d			Al_d			Fe_d			Mn_d			Pb_d			Zn_d		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-	$g.kg^{-1}$	$g.kg^{-1}$	-
Hz 1 P1	3,9	3,6	1,06	10,3	10,0	1,03	177	190	0,93	14,4	16,5	0,87	2,1	2,2	0,96	2,2	2,4	0,91
Hz 1 P2	4,4	3,7	1,18	11,8	10,8	1,09	150	150	1,00	22,5	22,3	1,01	2,6	2,8	0,92	2,9	2,5	1,18
Hz 1 P3	3,9	3,8	1,02	9,5	9,4	1,01	180	169	1,06	16,0	15,0	1,06	2,2	3,3	0,67	2,0	2,1	0,97
Hz 1 P4	4,1	3,7	1,12	11,0	9,9	1,11	183	187	0,98	18,0	14,1	1,28	2,0	1,8	1,12	2,0	1,3	1,49
moyenne	**4,1**	**3,7**	**1,1**	**10,7**	**10,0**	**1,1**	**172**	**174**	**1,0**	**17,7**	**17,0**	**1,1**	**2,2**	**2,5**	**0,9**	**2,3**	**2,1**	**1,1**
médiane	4,0	3,7	1,1	10,7	10,0	1,1	178	178	1,0	17,0	15,8	1,0	2,1	2,5	0,9	2,1	2,2	1,1
minimum	3,9	3,6	1,0	9,5	9,4	1,0	150	150	0,9	14,4	14,1	0,9	2,0	1,8	0,7	2,0	1,3	0,9
maximum	4,4	3,8	1,2	11,8	10,8	1,1	183	190	1,1	22,5	22,3	1,3	2,6	3,3	1,1	2,9	2,5	1,5
écart type	0,3	0,1	0,1	1,0	0,6	0,05	15	19	0,1	3,5	3,7	0,2	0,2	0,6	0,2	0,4	0,5	0,3
CV (%)	6,4	1,9	6,5	9,3	5,8	4,6	9	11	5,6	20	22	16	11	26	20	19	25	23

(b)	Si_d/Si_{tot}			Al_d/Al_{tot}			Fe_d/Fe_{tot}			Mn_d/Mn_{tot}			Pb_d/Pb_{tot}			Zn_d/Zn_{tot}		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-	%	%	-
Hz 1 P1	6,2	5,6	1,1	28,7	26,6	1,1	73,7	83,5	0,9	75,0	76,1	1,0	27,3	22,7	1,2	21,7	23,9	0,9
Hz 1 P2	6,0	5,1	1,2	28,3	25,6	1,1	73,3	82,6	0,9	81,8	83,1	1,0	27,9	18,2	1,5	26,4	22,9	1,2
Hz 1 P3	6,6	5,9	1,1	27,3	24,1	1,1	69,5	69,5	1,0	69,7	85,1	0,8	27,7	22,7	1,2	29,5	25,9	1,1
Hz 1 P4	6,7	5,8	1,2	29,7	25,6	1,2	72,7	74,5	1,0	89,7	75,2	1,2	33,1	20,2	1,6	30,5	21,4	1,4
moyenne	**6,3**	**5,6**	**1,14**	**28,5**	**25,5**	**1,1**	**72,3**	**77,5**	**0,9**	**79,0**	**79,9**	**1,0**	**29,0**	**20,9**	**1,4**	**27,0**	**23,5**	**1,2**
médiane	6,4	5,7	1,1	28,5	25,6	1,1	73,0	78,5	0,9	78,4	79,6	1,0	27,8	21,4	1,4	28,0	23,4	1,1
minimum	6,0	5,1	1,1	27,3	24,1	1,1	69,5	69,5	0,9	69,7	75,2	0,8	27,3	18,2	1,2	21,7	21,4	0,9
maximum	6,7	5,9	1,2	29,7	26,6	1,2	73,7	83,5	1,0	89,7	85,1	1,2	33,1	22,7	1,6	30,5	25,9	1,4
écart type	**0,3**	**0,3**	0,03	**1,0**	**1,0**	0,03	**1,9**	**6,7**	0,1	**8,6**	**5,0**	0,2	**2,7**	**2,2**	0,2	**3,9**	**1,9**	0,2
CV (%)	5,3	5,9	2,7	3,6	3,9	3,1	2,6	8,6	6,4	11	6,3	15	9,4	10	16	15	7,9	18

Le facteur d'enrichissement (FE) représente le rapport entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique.

Tableau 45 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les teneurs en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extraites au CBD (méthode de Mehra-Jackson)

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espé-rance**	**Variance (U)**	**p-value (bilaté-rale)**	**α**	**Diff. signif.**
Si_d	rhizo vs bulk	0,357	2,648	2,448	0,038	Oui	rhizo	4,069	rhizo	0,917	0,405	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	3,711	bulk										
Al_d	rhizo vs bulk	0,617	1,069	2,448	0,326	Non	rhizo	10,662	rhizo	0,987	0,990	0,05	**oui**	12,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	10,045	bulk										
Fe_d	bulk vs rhizo	1,453	0,122	2,448	0,907	Non	bulk	173,912	bulk	0,859	0,119	0,05	**oui**	7,000	8,000	12,000	0,886	0,05	**non**
							rhizo	172,458	rhizo										
Mn_d	rhizo vs bulk	0,755	0,296	2,448	0,777	Non	rhizo	17,719	rhizo	0,84	0,093	0,05	**oui**	10,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
							bulk	16,965	bulk										
Pb_d	bulk vs rhizo	0,295	0,857	2,448	0,424	Non	bulk	2,505	bulk	0,859	0,119	0,05	**oui**	6,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
							rhizo	2,209	rhizo										
Zn_d	rhizo vs bulk	0,205	0,614	2,448	0,562	Non	rhizo	2,272	rhizo	0,973	0,917	0,05	**oui**	8,000	8,000	12,000	0,886	0,05	**non**
							bulk	2,067	bulk										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Si_d	0,866	0,283	0,05	oui	0,950	0,716	0,05	oui	3,592	3,841	1	0,058	0,05	oui
Al_d	0,993	0,973	0,05	oui	0,949	0,712	0,05	oui	0,680	3,841	1	0,410	0,05	oui
Fe_d	0,794	0,092	0,05	oui	0,904	0,451	0,05	oui	0,109	3,841	1	0,741	0,05	oui
Mn_d	0,943	0,675	0,05	oui	0,855	0,242	0,05	oui	0,004	3,841	1	0,949	0,05	oui
Pb_d	0,868	0,291	0,05	oui	0,975	0,873	0,05	oui	2,222	3,841	1	0,136	0,05	oui
Zn_d	0,769	0,057	0,05	oui	0,867	0,285	0,05	oui	0,076	3,841	1	0,782	0,05	oui

Tableau 46 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les proportions en Si, Al, Fe, Mn, Pb et Zn extractibles au CBD (méthode de Mehra-Jackson) par rapport aux teneurs totales

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espé-rance**	**Variance (U)**	**p-value (bilaté-rale)**	**α**	**Diff. signif.**
Si_d/Si_{tot}	rhizo vs bulk	0,755	3,219	2,448	0,018	**Oui**	rhizo	6,348	A	0,890	0,233	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	5,593	B										
Al_d/Al_{tot}	rhizo vs bulk	3,055	4,282	2,448	0,005	**Oui**	rhizo	28,523	A	0,911	0,363	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	25,468	B										
Fe_d/Fe_{tot}	bulk vs rhizo	5,204	1,501	2,448	0,184	**Non**	bulk	77,506	A	0,890	0,233	0,05	**oui**	12,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							rhizo	72,302	A										
Mn_d/Mn_{tot}	bulk vs rhizo	0,830	0,166	2,448	0,873	**Non**	bulk	79,873	A	0,953	0,739	0,05	**oui**	10,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
							rhizo	79,043	A										
Pb_d/Pb_{tot}	rhizo vs bulk	8,070	4,633	2,448	0,004	**Oui**	rhizo	29,007	A	0,914	0,386	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	20,937	B										
Zn_d/Zn_{tot}	rhizo vs bulk	3,505	1,610	2,448	0,159	**Non**	rhizo	27,032	A	0,940	0,616	0,05	**oui**	3,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**
							bulk	23,527	A										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Si_d/Si_{tot}	0,866	0,281	0,05	**oui**	0,926	0,572	0,05	**oui**	0,001	3,841	1	0,978	0,05	**oui**
Al_d/Al_{tot}	0,934	0,620	0,05	**oui**	0,995	0,981	0,05	**oui**	0,001	3,841	1	0,982	0,05	**oui**
Fe_d/Fe_{tot}	0,891	0,389	0,05	**oui**	0,809	0,119	0,05	**oui**	3,319	3,841	1	0,068	0,05	**oui**
Mn_d/Mn_{tot}	0,861	0,263	0,05	**oui**	0,984	0,925	0,05	**oui**	0,733	3,841	1	0,392	0,05	**oui**
Pb_d/Pb_{tot}	0,867	0,287	0,05	**oui**	0,714	0,017	0,05	**non**	0,124	3,841	1	0,725	0,05	**oui**
Zn_d/Zn_{tot}	0,995	0,983	0,05	**oui**	0,915	0,509	0,05	**oui**	1,322	3,841	1	0,250	0,05	**oui**

Annexe 3-8 : Comparaison des teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extraits au $CaCl_2$ (0,01 M) dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface

Les teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extraits au $CaCl_2$ (0,01 M) sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de l'horizon de surface (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 47.a.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales, excepté celle pour Ni, qui compte de nombreuses valeurs en dessous de la limite de détection (Tableau 48). L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Les distributions pour Cd, Pb et Cr remplissent le critère d'homoscédasticité mais pas celles pour Cu, Zn et Ni.

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 2 facteurs (sol et éléments)

Une analyse de la variance à 2 facteurs (sol et élément) a été réalisée sous R (factorial ANOVA). Il en résulte que la différence entre le sol rhizosphérique ou non est significative à 5 % ($p=8.10^{-8}$ ***) de même que l'interaction entre sols et les éléments ($p=2.10^{-8}$ ***) et entre les éléments ($p=1.10^{-13}$ ***).

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative au seuil de 5 % pour Cd, Cu, Zn, Cr et Ni (Tableau 48).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney montre que la différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique est significative au seuil de 5 % pour Cd, Cu, Zn, Cr et Mn (Tableau 48).

Les proportions en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) sur les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de la couche 1 (0-18 cm) sont présentées dans le Tableau 47.b.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales (Tableau 49). L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Les distributions pour Cd, Pb et Cr remplissent le critère d'homoscédasticité mais pas celles pour Cu, Zn, Mn et Ni.

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

La différence entre les proportions extraites au $CaCl_2$ (0,01 M) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques est significative, au seuil de 5%, pour Cd, Cu, Pb, Zn, Cr et Mn, qui sont plus élevées dans le sol rhizosphérique. Elle ne l'est pas pour Ni mais de nombreuses valeurs inférieures à la limite de détection pour cet élément (Tableau 49).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

La différence entre les proportions extraites au $CaCl_2$ (0,01 M) par rapport aux teneurs totales dans les échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques est significative, au seuil de 5%, pour Cd, Cu, Pb, Zn, Cr et Mn, qui sont plus élevées dans le sol rhizosphérique. Elle ne l'est pas pour Ni mais de nombreuses valeurs inférieures à la limite de détection pour cet élément (Tableau 49).

Tableau 47 : Teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extraits au $CaCl_2$ (0,01 M) (a) et proportions extractibles par rapport aux teneurs totales (b) dans les échantillons de sols rhizosphériques (R) et non rhizosphériques (NR) prélevés dans l'horizon de surface (0-18 cm)

(a)	Cd_{CaCl2}			Cu_{CaCl2}			Pb_{CaCl2}			Zn_{CaCl2}			Cr_{CaCl2}			Mn_{CaCl2}			Ni_{CaCl2}		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-	µg.kg^{-1}		-
Hz 1 P1	9,8	4,9	2,0	553	106	5,2	82,7	62,1	1,33	1830	387	4,7	41,5	10,4	4,0	614	58,6	10,5	23,4	<15	-
Hz 1 P2	9,1	4,8	1,9	504	132	3,8	83,4	94,7	0,88	1579	316	5,0	42,9	15,6	2,7	440	52,5	8,4	17,1	<15	-
Hz 1 P3	6,1	4,0	1,5	429	114	3,8	92,5	127	0,73	760	234	3,3	16,3	<10		227	71,4	3,2	<15	<15	-
Hz 1 P4	7,5	3,6	2,1	515	110	4,7	60,6	71,1	0,85	1004	173	5,8	36,5	10,6	3,4	407	58,1	7,0	29,9	<15	-
moyenne	**8,1**	**4,3**	**1,9**	**500**	**115**	**4,4**	**79,8**	**88,6**	**0,9**	**1293**	**277**	**4,7**	**34,3**	**12,2**	**3,4**	**422**	**60,1**	**7,3**	**23,5**	**< 15**	**-**
médiane	8,3	4,4	1,9	509	112	4,3	83,0	82,9	0,9	1292	275	4,9	39,0	10,6	3,4	424	58,4	7,7	23,4		
minimum	6,1	3,6	1,5	429	106	3,8	60,6	62,1	0,7	760	173	3,3	16,3	10,4	2,7	227	52,5	3,2	17,1		
maximum	9,8	4,9	2,1	553	132	5,2	92,5	127	1,3	1830	387	5,8	42,9	15,6	4,0	614	71,4	10,5	29,9		
écart type	1,6	0,6	0,2	52	12	0,7	13,6	28,8	0,3	496	94	1,1	12,3	2,9	0,6	159	8,0	3,1	6,4		
CV (%)	20	14	13	10	10	16	17	33	28	38	34	23	36	24	19	38	13	42	27,2		

(b)	Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}			Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}			Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}			Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}			Cr_{CaCl2}/Cr_{tot}			Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}			Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}		
	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE	R	NR	FE
	%		-	%		-	%		-	%		-	%		-	%		-	%		-
Hz 1 P1	0,15	0,06	2,5	0,37	0,07	5,1	0,0011	0,0006	1,7	0,0182	0,0039	4,7	0,02	0,01	3,6	0,0032	0,0003	11,9	0,0197	-	
Hz 1 P2	0,14	0,05	2,9	0,27	0,07	3,7	0,0009	0,0006	1,5	0,0144	0,0029	4,9	0,02	0,01	1,9	0,0016	0,0002	8,2	0,0151	-	
Hz 1 P3	0,12	0,07	1,7	0,29	0,08	3,8	0,0012	0,0009	1,3	0,0112	0,0029	3,8	0,02	0,01	1,9	0,0010	0,0004	2,4	-	-	
Hz 1 P4	0,17	0,06	2,8	0,44	0,10	4,6	0,0010	0,0008	1,2	0,0152	0,0028	5,5	0,02	0,01	3,2	0,0020	0,0003	6,5	0,0270	-	
moyenne	**0,15**	**0,06**	**2,5**	**0,34**	**0,08**	**4,3**	**0,0010**	**0,0007**	**1,4**	**0,015**	**0,003**	**4,7**	**0,022**	**0,009**	**2,6**	**0,0020**	**0,0003**	**7,2**	**0,0206**		
médiane	0,15	0,06	2,7	0,33	0,07	4,2	0,0010	0,0007	1,4	0,015	0,003	4,8	0,021	0,009	2,5	0,0018	0,0003	7,3	0,0197		
minimum	0,12	0,05	1,7	0,27	0,07	3,7	0,0009	0,0006	1,2	0,011	0,003	3,8	0,020	0,006	1,9	0,0010	0,0002	2,4	0,0151		
maximum	0,17	0,07	2,9	0,44	0,10	5,1	0,0012	0,0009	1,7	0,018	0,004	5,5	0,025	0,011	3,6	0,0032	0,0004	11,9	0,0270		
écart type	0,02	0,01	0,6	0,08	0,01	0,7	0,0001	0,0001	0,2	0,003	0,001	0,7	0,002	0,003	0,9	0,0009	0,0001	3,9	0,0060		
CV (%)	17	15	23	23	15	16	11	17	13	20	16	15	9	31	34	48	29	54	29		

Le facteur d'enrichissement (FE) représente le rapport entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique.

Tableau 48 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les teneurs en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extraits au $CaCl_2$ (0,01 M)

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espérance**	**Variance (U)**	**p-value (bilatérale)**	**α**	**Diff. signif.**
Cd_{CaCl2}	rhizo vs bulk	3,787	4,309	2,448	0,005	**Oui**	rhizo	8,111	A	0,975	0,933	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	4,324	B										
Cu_{CaCl2}	rhizo vs bulk	384,600	14,386	2,448	< 0,0001	**Oui**	rhizo	500,060	A	0,896	0,265	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	115,459	B										
Pb_{CaCl2}	bulk vs rhizo	8,816	0,554	2,448	0,600	**Non**	bulk	88,616	A	0,934	0,557	0,05	**oui**	6,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
							rhizo	79,799	A										
Zn_{CaCl2}	rhizo vs bulk	1015,745	4,022	2,448	0,007	**Oui**	rhizo	1293,183	A	0,994	0,999	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	277,438	B										
Cr_{CaCl2}	rhizo vs bulk	23,863	3,658	2,448	0,011	**Oui**	rhizo	34,273	A	0,872	0,157	0,05	**oui**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	10,410	B										
Mn_{CaCl2}	rhizo vs bulk	361,827	4,558	2,448	0,004	**Oui**	rhizo	421,977	A	0,811	0,038	0,05	**non**	16,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	60,150	B										
Ni_{CaCl2}	rhizo vs bulk	11,986	2,511	2,448	0,046	**Oui**	rhizo	19,486	A	0,885	0,208	0,05	**oui**	14,000	8,000	9,143	0,143	0,05	**non**
							bulk	7,500	B										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Cd_{CaCl2}	0,961	0,784	0,05	oui	0,885	0,362	0,05	oui	2,203	3,841	1	0,138	0,05	oui
Cu_{CaCl2}	0,938	0,643	0,05	oui	0,872	0,304	0,05	oui	4,384	3,841	1	0,036	0,05	non
Pb_{CaCl2}	0,882	0,348	0,05	oui	0,936	0,628	0,05	oui	1,335	3,841	1	0,248	0,05	oui
Zn_{CaCl2}	0,936	0,629	0,05	oui	0,982	0,913	0,05	oui	5,177	3,841	1	0,023	0,05	non
Cr_{CaCl2}	0,803	0,108	0,05	oui	0,955	0,747	0,05	oui	2,401	3,841	1	0,121	0,05	oui
Mn_{CaCl2}	0,976	0,879	0,05	oui	0,894	0,400	0,05	oui	11,805	3,841	1	0,001	0,05	non
Ni_{CaCl2}	0,990	0,957	0,05	oui	-									

Tableau 49 : Tests statistiques de comparaison des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) et tests de normalité et d'homoscédasticité pour les proportions en métaux (Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Mn et Ni) extractibles au $CaCl_2$ (0,01 M) par rapport aux teneurs totales

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)				test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	Contraste	**Diff.**	**Diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Modalité**	**Moyenne estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**normalité**	**U**	**Espé-rance**	**Variance (U)**	**p-value (bilaté-rale)**	**α**	**Diff. signif.**
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	rhizo vs bulk	0,086	6,541	2,448	0,001	**Oui**	rhizo	0,145	A	0,972	0,916	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,060	B										
Cu_{CaCl2}/Cd_{tot}	rhizo vs bulk	0,263	6,569	2,448	0,001	**Oui**	rhizo	0,342	A	0,932	0,530	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,079	B										
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	rhizo vs bulk	0,000	3,624	2,448	0,011	**Oui**	rhizo	0,001	A	0,897	0,272	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,001	B										
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	rhizo vs bulk	0,012	7,960	2,448	0,000	**Oui**	rhizo	0,015	A	0,880	0,189	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,003	B										
Cr_{CaCl2}/Cr_{tot}	rhizo vs bulk	0,013	7,524	2,448	0,000	**Oui**	rhizo	0,022	A	0,868	0,143	0,05	**oui**	0,000	8,000	11,714	0,028	0,05	**oui**
							bulk	0,009	B										
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	rhizo vs bulk	0,002	3,533	2,448	0,012	**Oui**	rhizo	0,002	A	0,873	0,160	0,05	**oui**	0,000	8,000	12,000	0,029	0,05	**oui**
							bulk	0,000	B										
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	rhizo vs bulk	0,010	2,325	2,448	0,059	**Non**	rhizo	0,017	A	0,899	0,286	0,05	**oui**	4,000	8,000	12,000	0,343	0,05	**non**
							bulk	0,007	A										

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk				Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**Khi² (Valeur observée)**	**Khi² (Valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
Cd_{CaCl2}/Cd_{tot}	0,925	0,565	0,05	oui	0,999	0,996	0,05	oui	2,209	3,841	1	0,137	0,05	oui
Cu_{CaCl2}/Cu_{tot}	0,774	0,064	0,05	oui	0,924	0,557	0,05	oui	6,245	3,841	1	0,012	0,05	non
Pb_{CaCl2}/Pb_{tot}	0,901	0,438	0,05	oui	0,991	0,964	0,05	oui	0,023	3,841	1	0,881	0,05	oui
Zn_{CaCl2}/Zn_{tot}	0,773	0,062	0,05	oui	0,988	0,945	0,05	oui	5,485	3,841	1	0,019	0,05	non
Cr_{CaCl2}/Cr_{to}	0,781	0,072	0,05	oui	0,822	0,147	0,05	oui	0,297	3,841	1	0,586	0,05	oui
Mn_{CaCl2}/Mn_{tot}	0,994	0,975	0,05	oui	0,967	0,823	0,05	oui	8,690	3,841	1	0,003	0,05	non
Ni_{CaCl2}/Ni_{tot}	0,870	0,298	0,05	oui	0,998	0,994	0,05	oui	9,841	3,841	1	0,002	0,05	non

Annexe 3-9 : Comparaison des diffractogrammes obtenus en DRX sur les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique dans les couches 1, 12 et 16

Les analyses en DRX ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique des 4 prélèvements (P1 à P4) réalisés dans la fosse B dans 3 couches distincts : horizon de surface (0-18 cm), couches 12 (68-82 cm) et 16-16' (93-105 cm).

Pour chaque couche, les diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol rhizosphérique de chaque prélèvement (P1 à P4) sont présentés sur le même graphique. Afin d'établir des comparaisons, l'aire des pics principaux (pics bien définis) a été intégrée entre des bornes fixées pour l'ensemble des échantillons issus du même couche et des tests de comparaison ont été opérées sur ces aires.

Horizon de surface (0-18 cm)

Diffractogrammes

Les diffractogrammes des sols rhizosphériques et non rhizosphériques pour les 4 prélèvements sont présentés dans les Figure 64Figure 67.

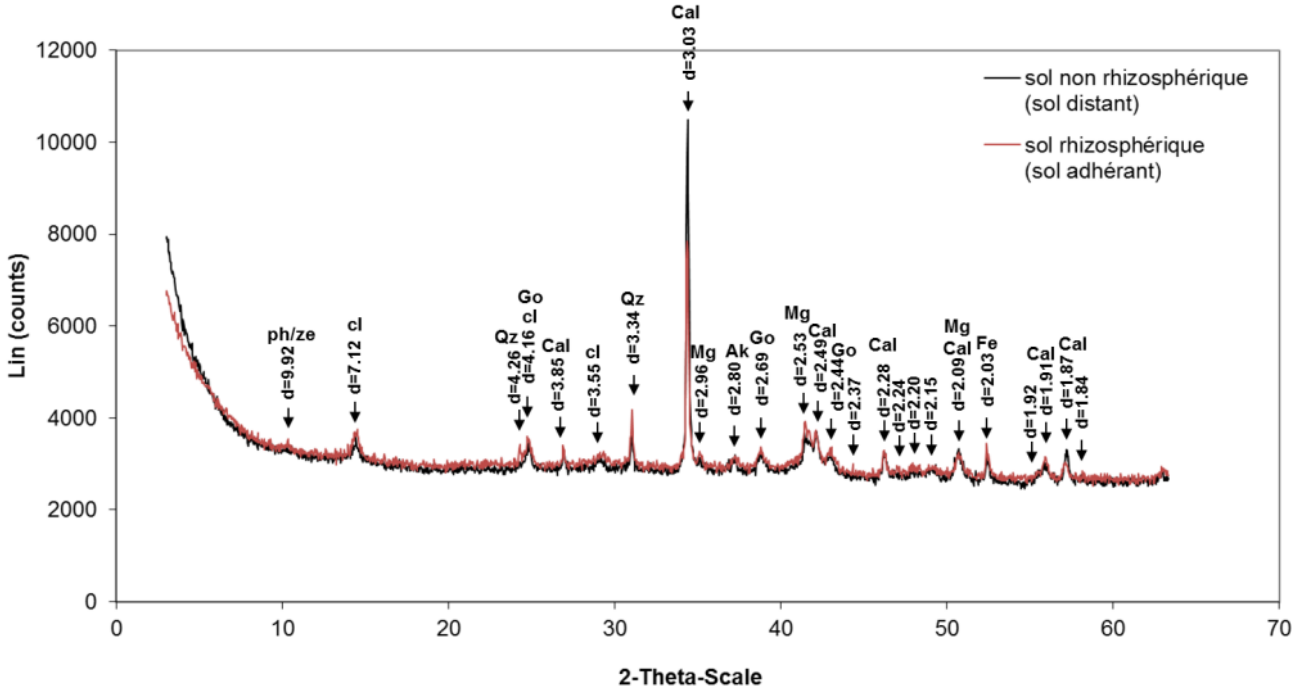


Figure 64 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 1 (0-18 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Ak : akermanite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite) ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Mg : magnétite ; ph/ze : phyllosilicate à 3 couches non gonflants (illite ou mica) ou zéolites de type heulandite ; Qz : quartz.

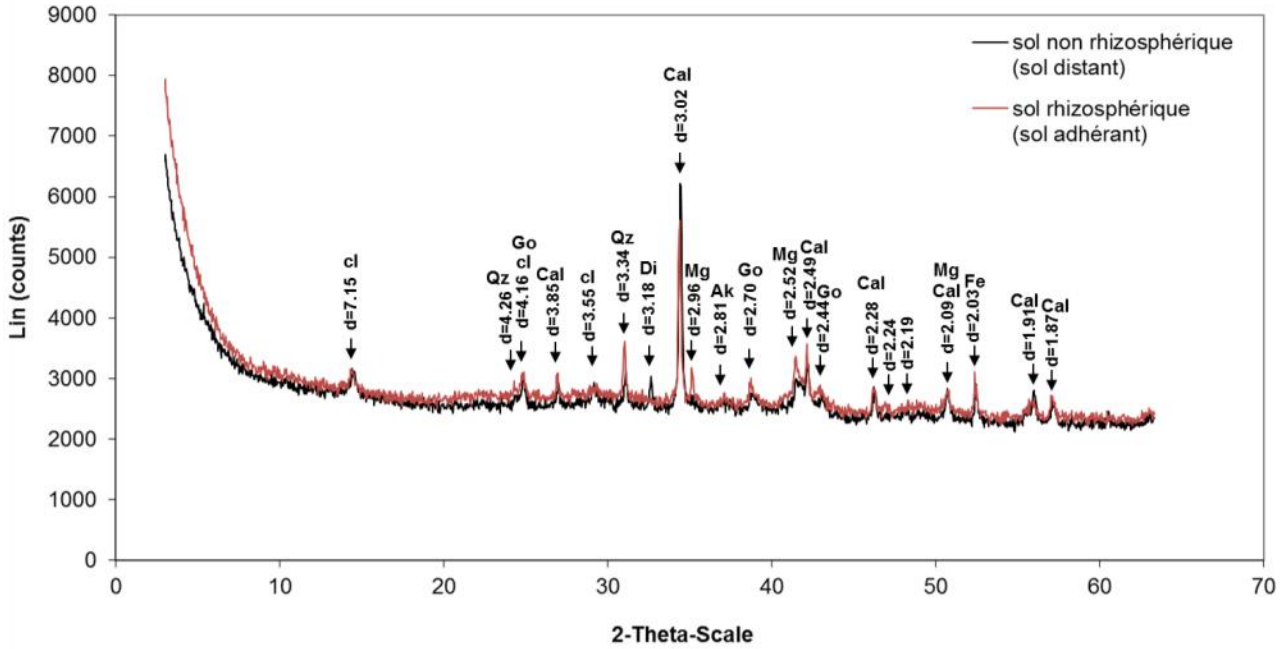


Figure 65 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 1 (0-18 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Ak : akermanite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite) ; Di : disthène ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Mg : magnétite ; ph/ze : phyllosilicate à 3 couches non gonflants (illite ou mica) ou zéolites de type heulandite ; Qz : quartz.

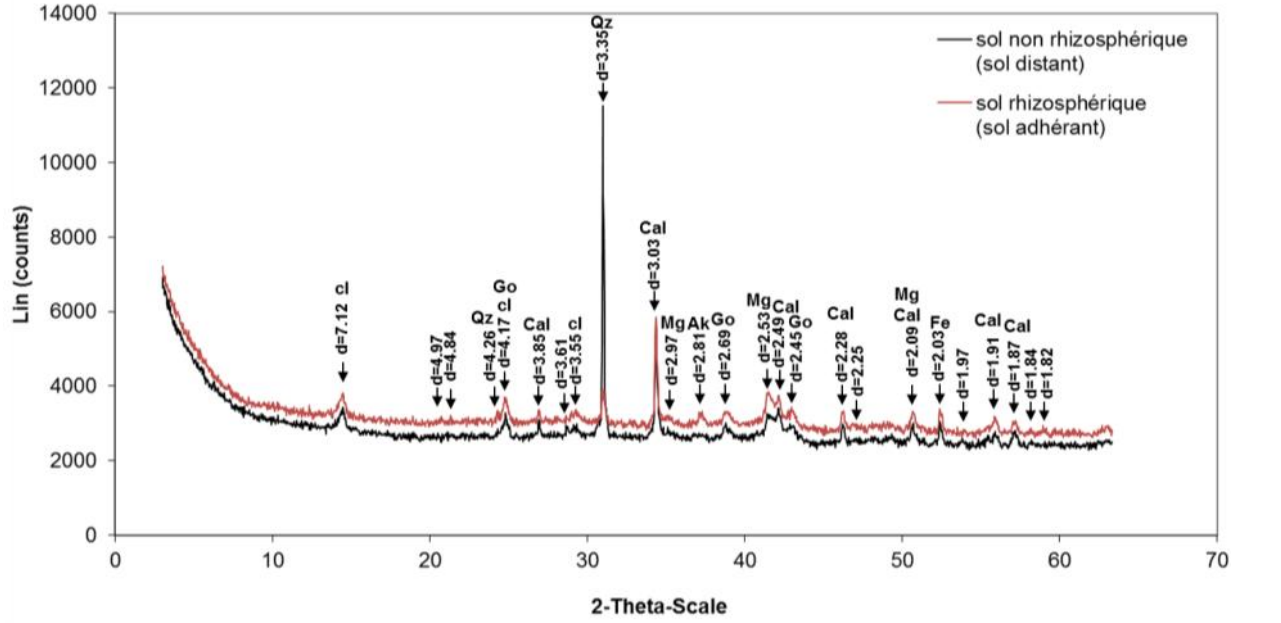


Figure 66 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 1 (0-18 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Ak : akermanite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite) ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Mg : magnétite ; ph/ze : phyllosilicate à 3 couches non gonflants (illite ou mica) ou zéolites de type heulandite ; Qz : quartz.

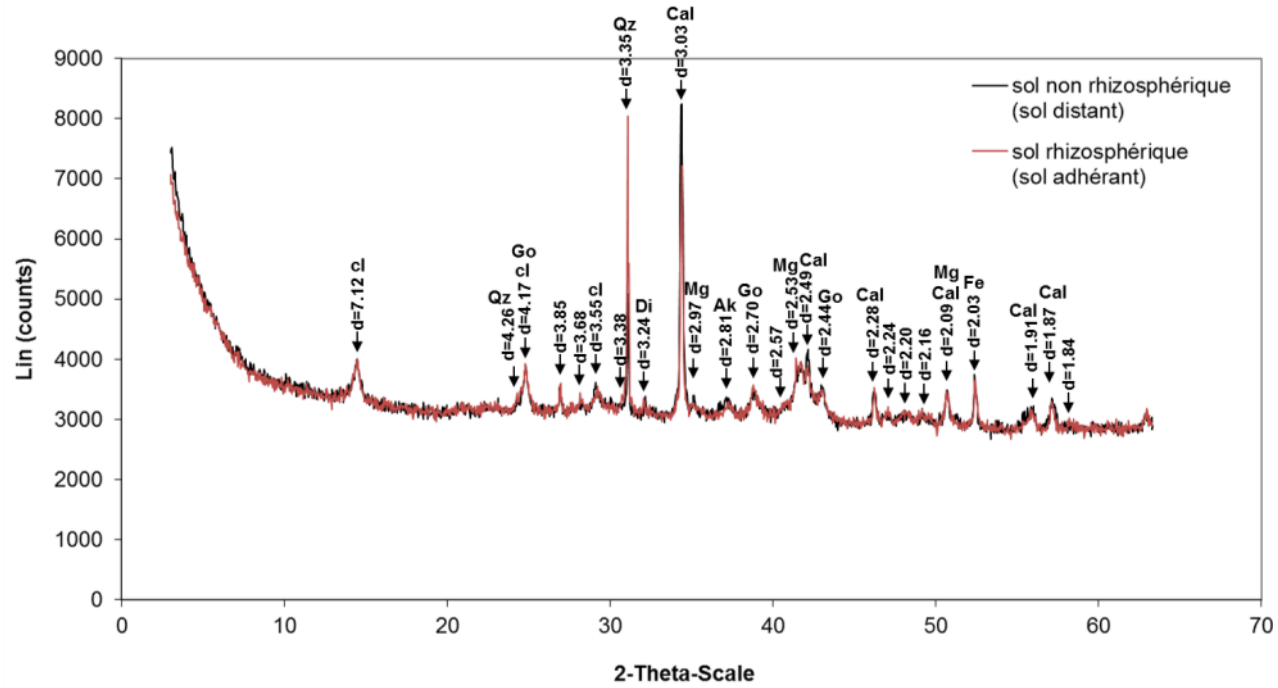


Figure 67 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 1 (0-18 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Ak : akermanite ; Cal : calcite ; cl : composé lamellaire (phyllosilicate de la famille de la kaolinite ou de la chlorite) ; Di : disthène ; Fe : fer métallique ; Go : goethite ; Mg : magnétite ; ph/ze : phyllosilicate à 3 couches non gonflants (illite ou mica) ou zéolites de type heulandite ; Qz : quartz.

Comparaison des aires des pics principaux des diffractogrammes de la couche 1 (0-18 cm)

Les principaux pics définis sur les diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques du couche 1 (0-18 cm) sont le pic à d=3,03 Å attribué à la calcite, le pic à d=3,33 Å attribué au quartz, le pic à d=4,17 Å attribué à la goethite et le pic à d=7,15 Å, attribué à la kaolinite ou à un composé lamellaire de la famille de la kaolinite ou de la chlorite. Les aires de ces pics sont présentées dans le Tableau 50.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales, sauf celles des aires des pics du quartz et de la goethite dans le sol non rhizosphérique (Tableau 51.c.).
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité (Tableau 51.d.).

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre qu'aucune différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative au seuil de 5 % pour les aires des pics considérés (Tableau 51.a.).

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney montre qu'aucune différence entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative au seuil de 5 % pour les aires des pics considérés (Tableau 51.b.).

Tableau 50 : Comparaison des aires (b) des pics principaux des diffractogrammes (a) entre les échantillons de sol rhizoshérique (R) et non rhizosphérique (NR) prélevés dans le couche 1 (0-18 cm)

(a)

pic	phase minérale	borne inférieure d'intégration	borne supérieure d'intégration
d en Å		2θ en °	
3,02-3,03	calcite	33,9 - 34,1	34,7 - 34,8
3,34-3,35	quartz	30,6 - 30,9	31,2 - 31,4
4,15-4,18	goethite	24,3 - 24,5	25,1
7,10-7,18	kaolinite	13,6 - 13,9	14,9 - 15

(b)

net area	calcite (pic d = 3,03 Å)			quartz (pic d = 3,33 Å)			goethite (pic d = 4,17 Å)			kaolinite (pic d = 7,15 Å)		
	R	NR	R/NR	R	NR	R/NR	R	NR	R/NR	R	NR	R/NR
	cps x 2θ		-	cps x 2θ		-	cps x 2θ		-	cps x 2θ		-
Hz1 P1	1,75	2,47	0,7	0,24	0,21	1,2	0,34	0,22	1,6	0,55	0,35	1,6
Hz1 P2	1,17	1,40	0,8	0,37	0,19	1,9	0,21	0,22	0,96	0,25	0,16	1,6
Hz1 P3	1,06	0,97	1,1	0,24	1,70	0,1	0,40	0,24	1,7	0,52	0,52	1,0
Hz1 P4	1,56	2,09	0,7	0,89	0,30	2,9	0,47	0,47	1,0	0,70	0,67	1,0
moyenne	1,4	1,7	0,8	0,4	0,6	1,5	0,4	0,3	1,3	0,5	0,4	1,3
médiane	1,4	1,7	0,8	0,3	0,3	1,6	0,4	0,2	1,3	0,5	0,4	1,3
minimum	1,1	1,0	0,7	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	1,0	0,3	0,2	1,0
maximum	1,8	2,5	1,1	0,9	1,7	2,9	0,5	0,5	1,7	0,7	0,7	1,6
écart-type	0,3	0,7	0,2	0,3	0,7	1,2	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2	0,3
CV (%)	24	39	20	70	123	76	31	43	28	37	52	25

Tableau 51 : Tests statistiques de comparaison des aires des diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) (a et b) et tests de normalité (c) et d'homoscédasticité (d) pour la couche 1 (0-18 cm)

(a)	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)			
	Contraste	Diff.	diff. stand.	Valeur critique	Pr > Diff	Signif.	Moda-lité	moy. estimée	Groupes	W	p-value	α	norma-lité
calcite	bulk vs rhizo	0,346	0,921	2,448	0,392	**Non**	bulk	1,730	A	0,959	0,797	0,05	**oui**
							rhizo	1,385	A				
quartz	bulk vs rhizo	0,166	0,415	2,448	0,693	**Non**	bulk	0,601	A	0,783	0,019	0,05	**non**
							rhizo	0,435	A				
goethite	rhizo vs bulk	0,068	0,833	2,448	0,437	**Non**	rhizo	0,353	A	0,948	0,689	0,05	**oui**
							bulk	0,284	A				
kaolinite	rhizo vs bulk	0,084	0,577	2,448	0,585	**Non**	rhizo	0,508	A	0,934	0,549	0,05	**oui**
							bulk	0,424	A				

(b)	test non paramètrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	U	Espérance	Variance (U)	p-value (bilatérale)	alpha	différence significative
calcite	6,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
quartz	10,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
goethite	10,000	8,000	12,000	0,686	0,05	**non**
kaolinite	11,000	8,000	12,000	0,486	0,05	**non**

(c)	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk			
	W	p-value	alpha	normalité	W	p-value	alpha	normalité
calcite	0,919	0,531	0,05	oui	0,963	0,795	0,05	oui
quartz	0,768	0,056	0,05	oui	0,683	0,007	0,05	non
goethite	0,980	0,901	0,05	oui	0,696	0,010	0,05	non
kaolinite	0,941	0,661	0,05	oui	0,991	0,964	0,05	oui

(d)	Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	Khi² (Valeur observée)	Khi² (Valeur critique)	DDL	p-value (unilatérale)	alpha	homoscédasticité
calcite	1,227	3,841	1	0,268	0,05	oui
quartz	1,767	3,841	1	0,184	0,05	oui
goethite	0,020	3,841	1	0,886	0,05	oui
kaolinite	0,073	3,841	1	0,787	0,05	oui

Couche 12 (68-82 cm)

Diffractogrammes

Les diffractogrammes des sols rhizosphériques et non rhizosphériques pour les 4 prélèvements sont présentés dans les Figure 68Figure 71.

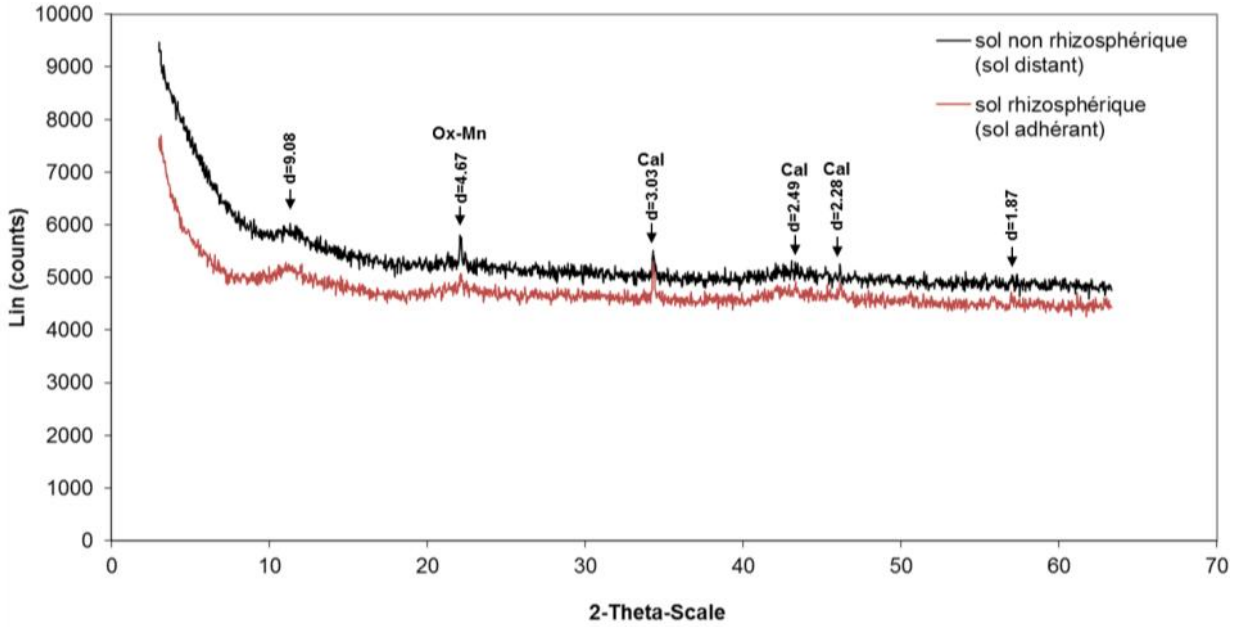


Figure 68 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 12 (68-82 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

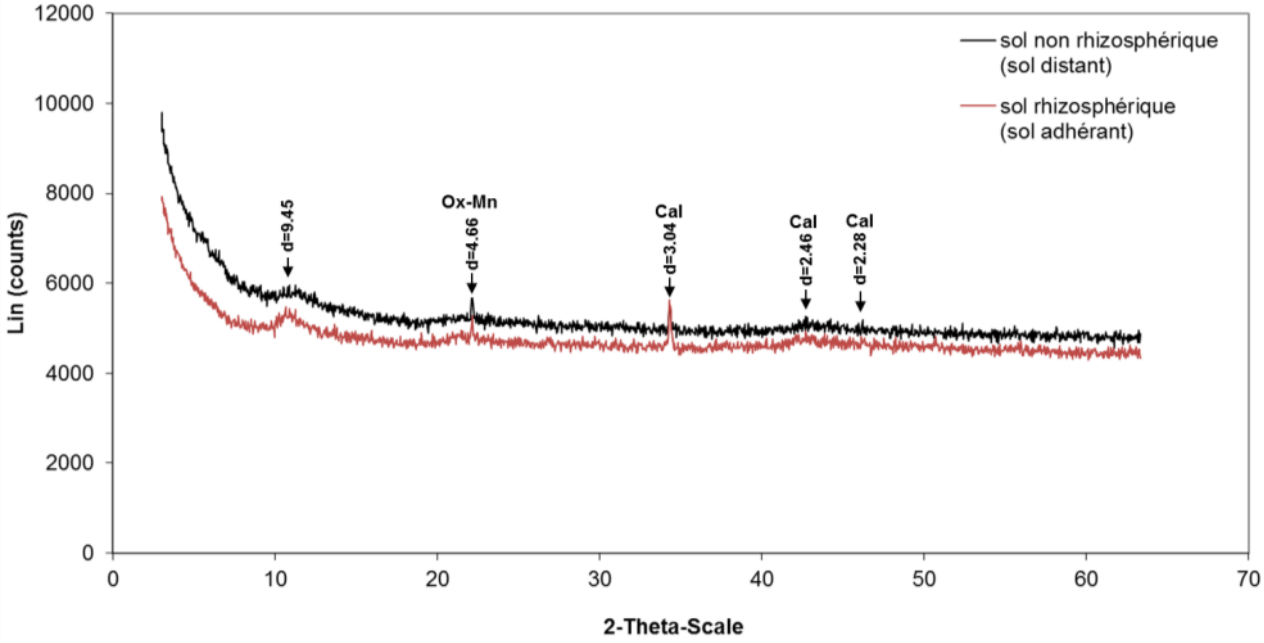


Figure 69 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 12 (68-82 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

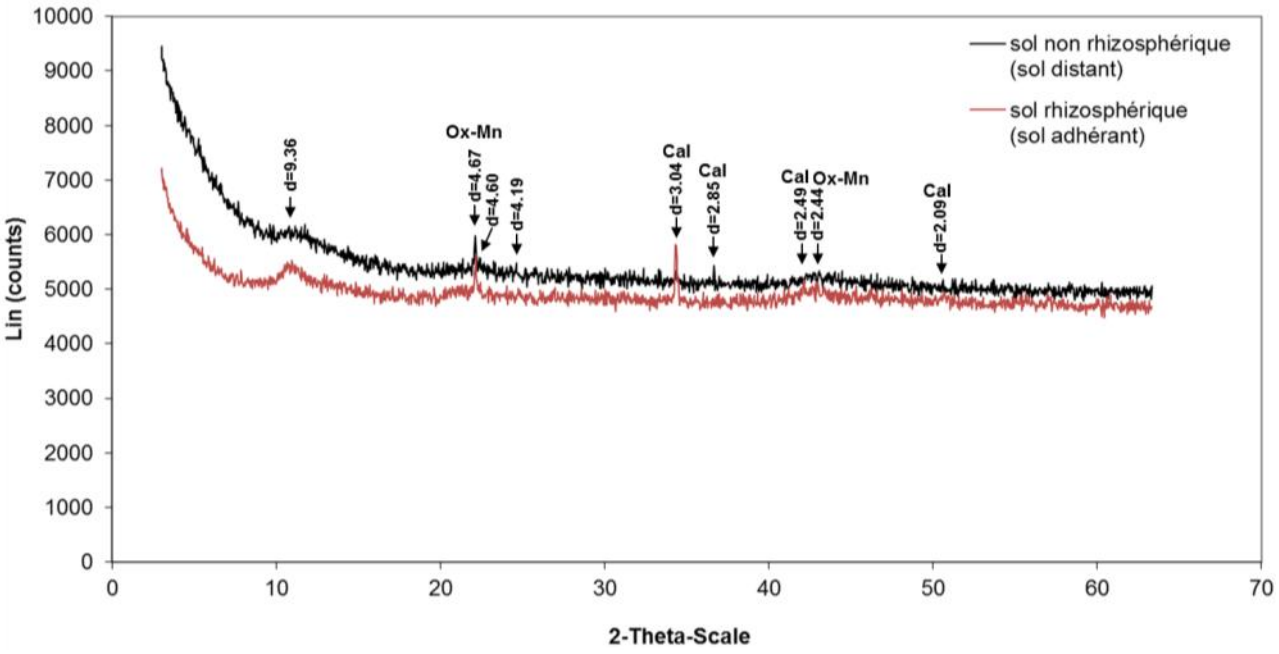


Figure 70 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 12 (68-82 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

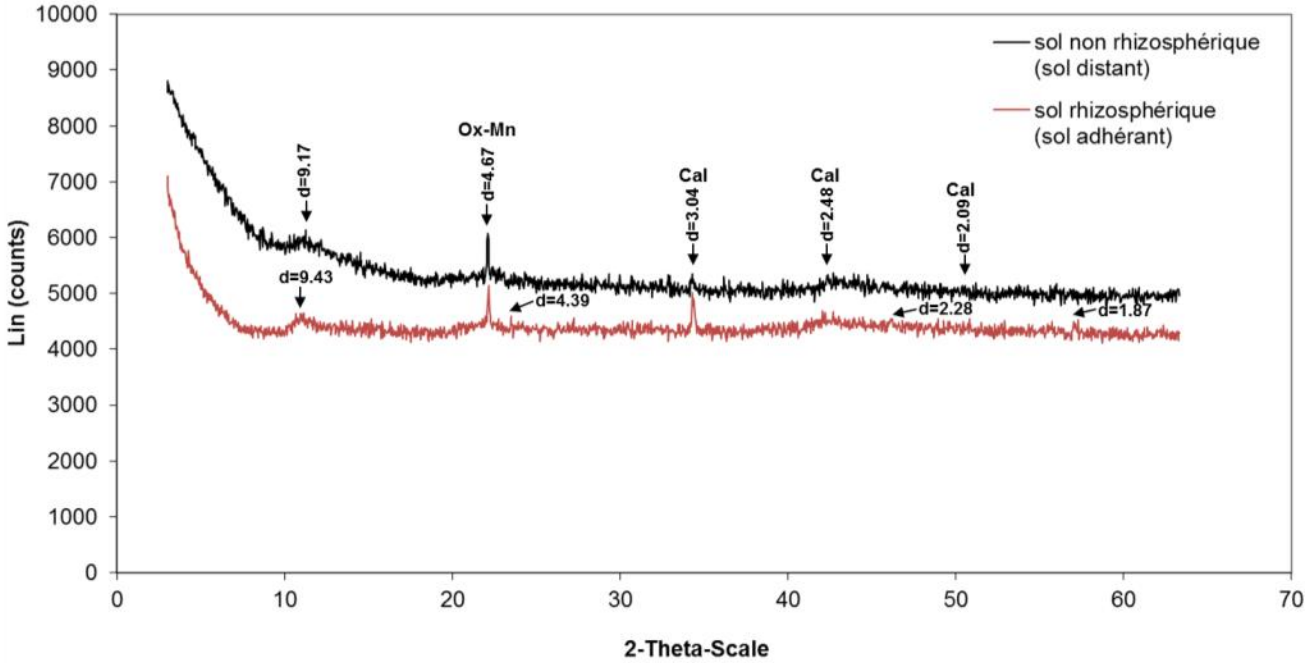


Figure 71 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 12 (68-82 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite ; Ox-Mn : oxyde de Mn (MnO_2).

Comparaison des aires des pics principaux des diffractogrammes de la couche 12 (68-82 cm)

Les principaux pics définis sur les diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques de la couche 12 (68-82 cm) sont le pic à d=3,03 Å attribué à la calcite et le pic à d=4,66 Å attribué à un oxyde de Mn de type MnO_2. Les aires de ces pics sont présentées dans le Tableau 52.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions

La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). Toutes les distributions sont normales (Tableau 53.c.).

L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité (Tableau 53.d.).

Tests de comparaison

Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que l'aire du pic de calcite est significativement différente entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique au seuil de 5 % mais ne l'est pas pour celle du pic d'oxyde de Mn (Tableau 53.a.). Les résidus normalisés de l'ANOVA ont une distribution normale.

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney montre qu'aucune différence d'aires entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique n'est significative au seuil de 5 %. L'aire du pic de calcite est différente au seuil de 10 %(Tableau 53.b.).

Tableau 52 : Comparaison des aires (b) des pics principaux des diffractogrammes (a) entre les échantillons de sol rhizoshérique (R) et non rhizosphérique (NR) prélevés dans la couche 12 (68-82 cm)

(a)

pic	phase minérale	borne inférieure d'intégration	borne supérieure d'intégration
d en Å		2θ en °	
3,03	calcite	34,2	34,5-34,6
4,66-4,67	oxyde de Mn	21,9-22	22,2-22,3

(b)

net area	calcite (pic d = 3,03 Å)			oxyde de Mn (pic d = 4 ,66 Å)		
	R	NR	R/NR	R	NR	R/NR
	cps x 2θ		-	cps x 2θ		-
Hz1 P1	0,12	0,15	0,8	0,05	0,17	0,3
Hz1 P2	0,37	0,10	3,7	0,14	0,13	1,1
Hz1 P3	0,30	0,03	12,0	0,13	0,15	0,9
Hz1 P4	0,17	0,06	3,1	0,15	0,18	0,8
moyenne	0,2	0,1	4,9	0,1	0,2	0,8
médiane	0,2	0,1	3,4	0,1	0,2	0,9
minimum	0,1	0,0	0,8	0,0	0,1	0,3
maximum	0,4	0,2	12,0	0,1	0,2	1,1
écart-type	0,1	0,1	4,9	0,05	0,02	0,3
CV (%)	48	66	100	40	14	45

Tableau 53 : Tests statistiques de comparaison des aires des diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) (a et b) et tests de normalité (c) et d'homoscédasticité (d) pour la couche 12 (68-82 cm)

(a)	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)			
	Contraste	Diff.	diff. stand.	Valeur critique	Pr > Diff	Signif.	Moda-lité	moy. estimée	Groupes	W	p-value	α	norma-lité
calcite	rhizo vs bulk	0,159	2,470	2,448	0,048	Oui	rhizo	0,242	A	0,975	0,931	0,05	oui
							bulk	0,083	B				
oxyde de Mn	bulk vs rhizo	0,040	1,541	2,448	0,174	Non	bulk	0,156	A	0,863	0,130	0,05	oui
							rhizo	0,116	A				

(b)	test non paramétrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	U	Espérance	Variance (U)	p-value (bilatérale)	alpha	différence significative
calcite	15,000	8,000	12,000	0,057	0,05	non
oxyde de Mn	3,000	8,000	12,000	0,200	0,05	non

(c)	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk			
	W	p-value	alpha	normalité	W	p-value	alpha	normalité
calcite	0,941	0,662	0,05	oui	0,977	0,881	0,05	oui
oxyde de Mn	0,789	0,084	0,05	oui	0,931	0,599	0,05	oui

(d)	Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	Khi² (valeur observée)	Khi² (valeur critique)	DDL	p-value (unilatérale)	alpha	homoscédasticité
calcite	1,310	3,841	1	0,252	0,05	oui
oxyde de Mn	1,463	3,841	1	0,226	0,05	oui

Couches 16-16' (93-105 cm)

Diffractogrammes

Les diffractogrammes des sols rhizosphériques et non rhizosphériques pour les 4 prélèvements sont présentés dans les Figure 72Figure 75.

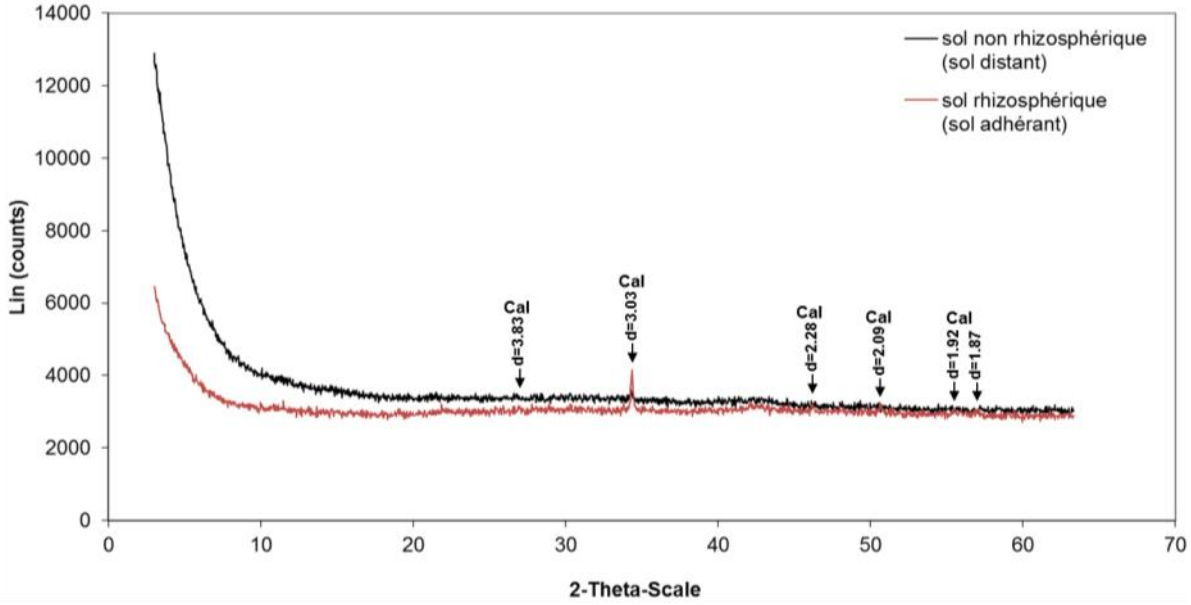


Figure 72 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 16 (93-105 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.

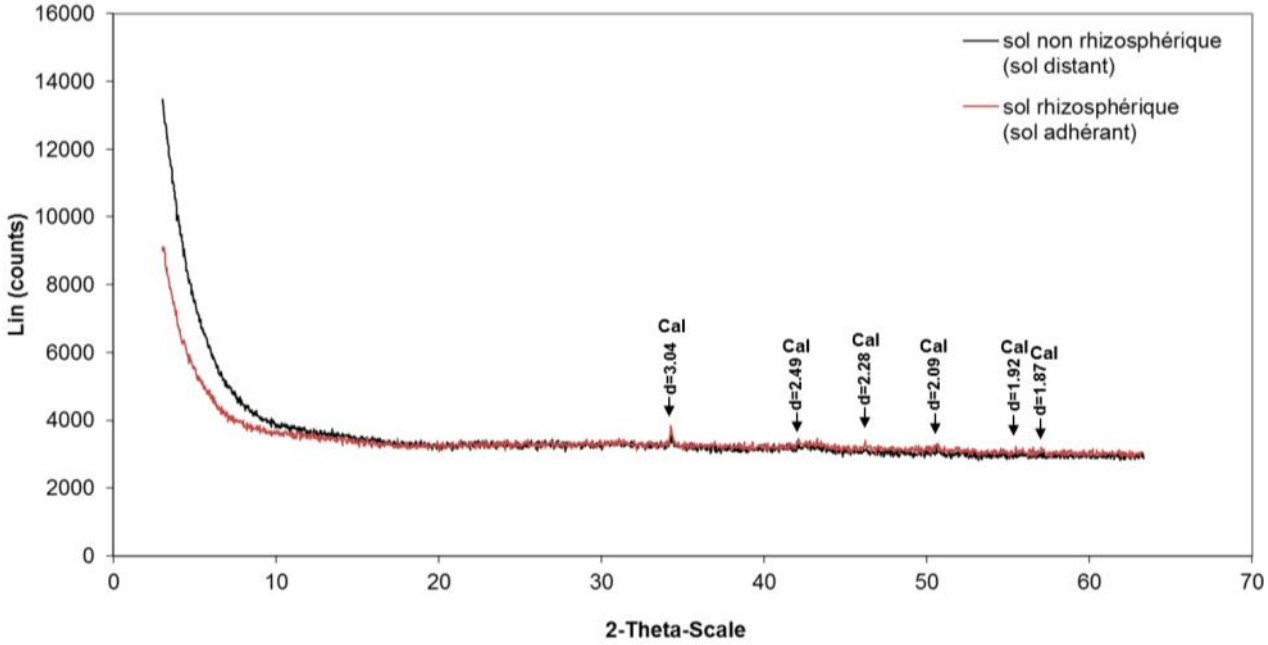
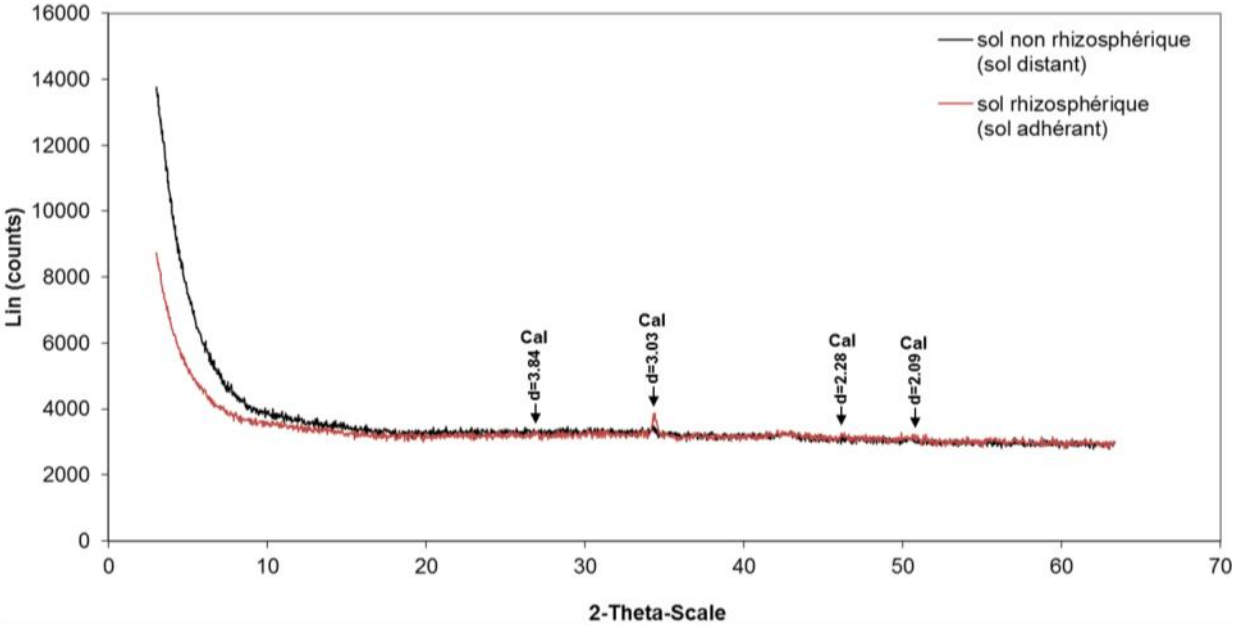


Figure 73 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 16 (93-105 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.



.

Figure 74 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 16 (93-105 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.

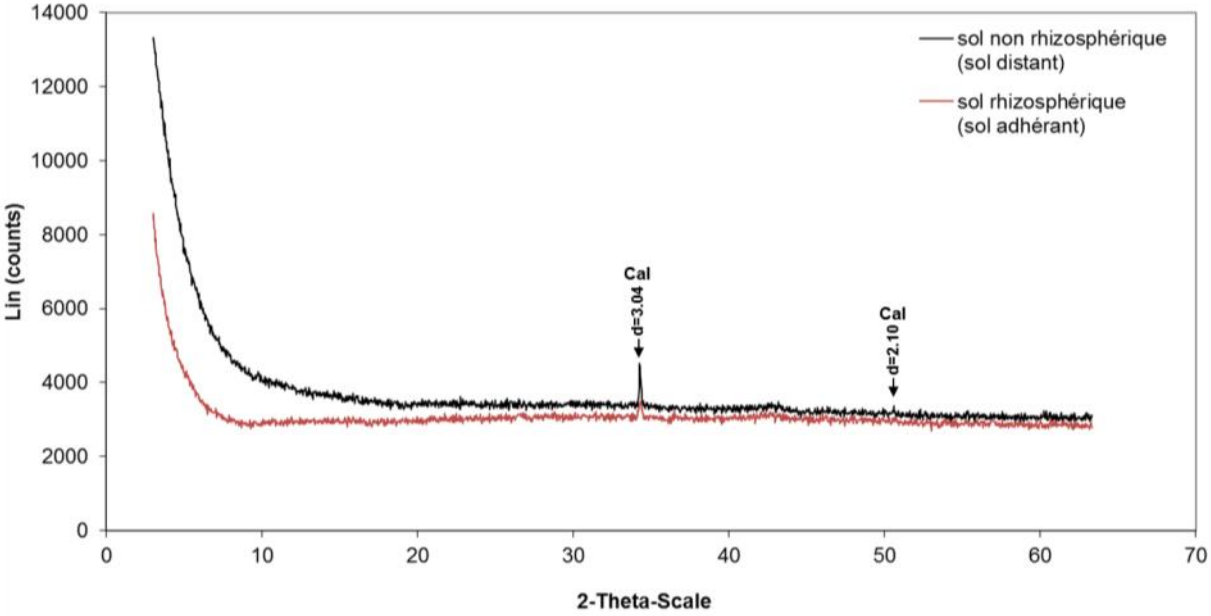


Figure 75 : Comparaison des diffractogrammes du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 16 (93-105 cm)

Les principaux pics sont annotés avec la distance interréticulaire d correspondante exprimée en Å et leur interprétation en termes de phases. Cal : calcite.

Comparaison des aires des pics principaux des diffractogrammes de la couche 16 (93-105 cm)

Le pic principal sur les diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques du couche 16 (93-105 cm) est celui à d=3,03 Å attribué à la calcite. Les aires de ce pic sont présentées dans le Tableau 54.

Vérification de la normalité et de l'homoscédasticité des distributions
La normalité a été vérifiée par le test de Shapiro-Wilk sur toutes les distributions (sols non rhizosphérique (bulk) et sols rhizosphériques (rhizo) séparés). La distribution des aires du pic de calcite dans le sol non rhizosphérique ne suit pas une loi normale (Tableau 55.c.).
L'homoscédasticité a été vérifiée par le test de Bartlett de comparaison de 2 variances (comparaison entre sols non rhizosphérique et sols rhizosphériques). Toutes les distributions remplissent le critère d'homoscédasticité (Tableau 55.d.).

Tests de comparaison
Différents tests de comparaison ont été effectués pour comparer la composition élémentaire des échantillons de sols rhizosphériques et non rhizosphériques.

- ANOVA à 1 facteur (sol)

L'analyse de la variance à 1 facteur (sol) montre que l'aire du pic de calcite n'est pas significativement différente entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique au seuil de 5 % (Tableau 55.a.). Les résidus normalisés de l'ANOVA ont une distribution normale.

- Test non paramétrique de Mann-Whitney

Le test de comparaison non paramétrique de Mann-Whitney que l'aire du pic de calcite n'est pas significativement différente entre sol rhizosphérique et sol non rhizosphérique au seuil de 5 % (Tableau 55.b.).

Tableau 54 : Comparaison des aires (b) des pics principaux des diffractogrammes (a) entre les échantillons de sol rhizoshérique (R) et non rhizosphérique (NR) prélevés dans la couche 16 (93-105 cm)

(a)

pic	phase minérale	borne inférieure d'intégration	borne supérieure d'intégration
d en Å		2θ en °	
3,03-3,04	calcite	33,9-34,1	34,5-34,7

(b)

net area	calcite (pic d = 3,03 Å)		
	R	NR	R/NR
	cps x 2θ		-
Hz1 P1	0,336	0,076	4,4
Hz1 P2	0,221	0,105	2,1
Hz1 P3	0,492	0,09	5,5
Hz1 P4	0,155	0,338	0,5
moyenne	0,30	0,15	3,1
médiane	0,28	0,10	3,3
minimum	0,16	0,08	0,5
maximum	0,49	0,34	5,5
écart-type	0,15	0,12	2,3
CV (%)	49	82	73

Tableau 55 : Tests statistiques de comparaison des aires des diffractogrammes des échantillons de sols rhizosphériques (rhizo) et non rhizosphériques (bulk) (a et b) et tests de normalité (c) et d'homoscédasticité (d) pour la couche 16 (93-105 cm)

(a)

	ANOVA (rhizo/bulk)									test de normalité sur résidus standardisés (Shapiro-Wilk)			
	Contraste	**Diff.**	**diff. stand.**	**Valeur critique**	**Pr > Diff**	**Signif.**	**Moda-lité**	**moy. estimée**	**Groupes**	**W**	**p-value**	**α**	**norma-lité**
calcite	rhizo vs bulk	0,149	1,541	2,448	0,174	**Non**	rhizo	0,301	A	0,850	0,095	0,05	**oui**
							bulk	0,152	A				

(b)

	test non paramétrique de comparaison de 2 échantillons (Mann-Whitney)					
	U	**Espérance**	**Variance (U)**	**p-value (bilatérale)**	**alpha**	**différence significative**
calcite	13,000	8,000	12,000	0,200	0,05	**non**

(c)

	Test de normalité (Shapiro) sur rhizo				Test de normalité (Shapiro) sur bulk			
	W	**p-value**	**alpha**	**normalité**	**W**	**p-value**	**alpha**	**normalité**
calcite	0,961	0,785	0,05	**oui**	0,718	0,018	0,05	**non**

(d)

	Test de Bartlett (comparaison variance bulk et rhizo)					
	Khi² (valeur observée)	**Khi² (valeur critique)**	**DDL**	**p-value (unilatérale)**	**alpha**	**homoscédasticité**
calcite	0,075	3,841	1	0,784	0,05	**oui**

Annexe 3-10 : Comparaison des spectres IR entre les échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique dans les couches 1, 12 et 16

Les analyses en spectroscopie IR ont été réalisées sur l'ensemble des échantillons de sol rhizosphérique et non rhizosphérique des 4 prélèvements (P1 à P4) réalisés dans la fosse B dans 3 couches distincts : couche 1 (0-18 cm), couche 12 (68-82 cm) et couches 16-16' (93-105 cm). Pour chaque couche, les spectres du sol rhizosphérique et du sol rhizosphérique de chaque prélèvement (P1 à P4) sont présentés sur le même graphique.

Horizon de surface (0-18 cm)

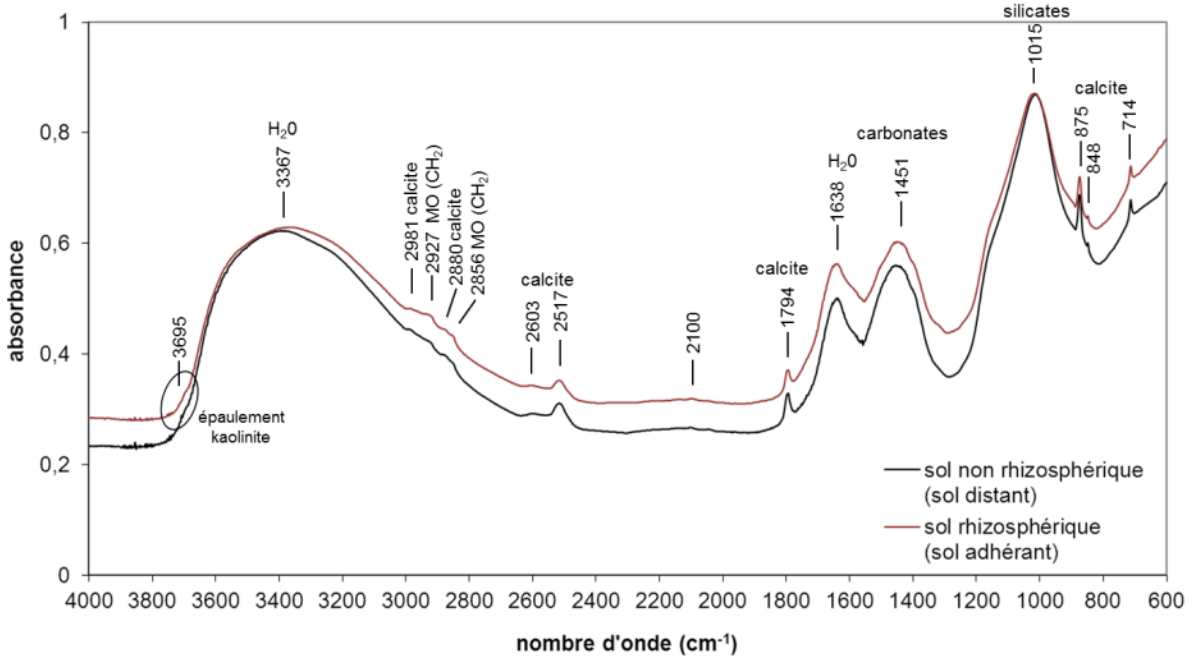


Figure 76 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 1 (0-18 cm)

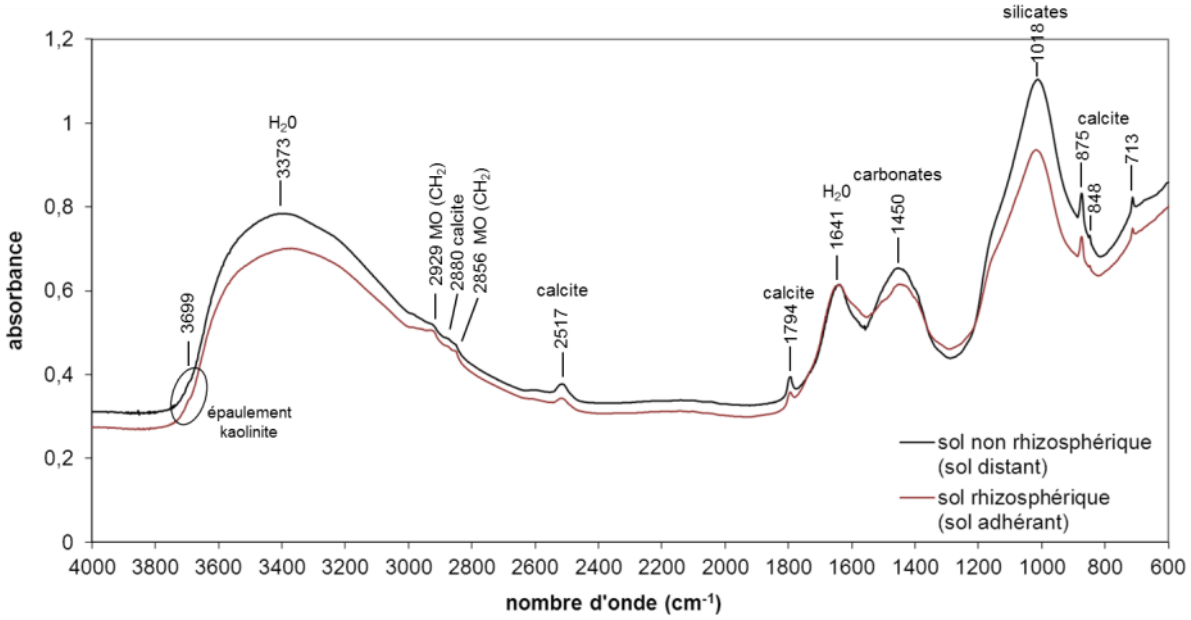


Figure 77 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 1 (0-18 cm)

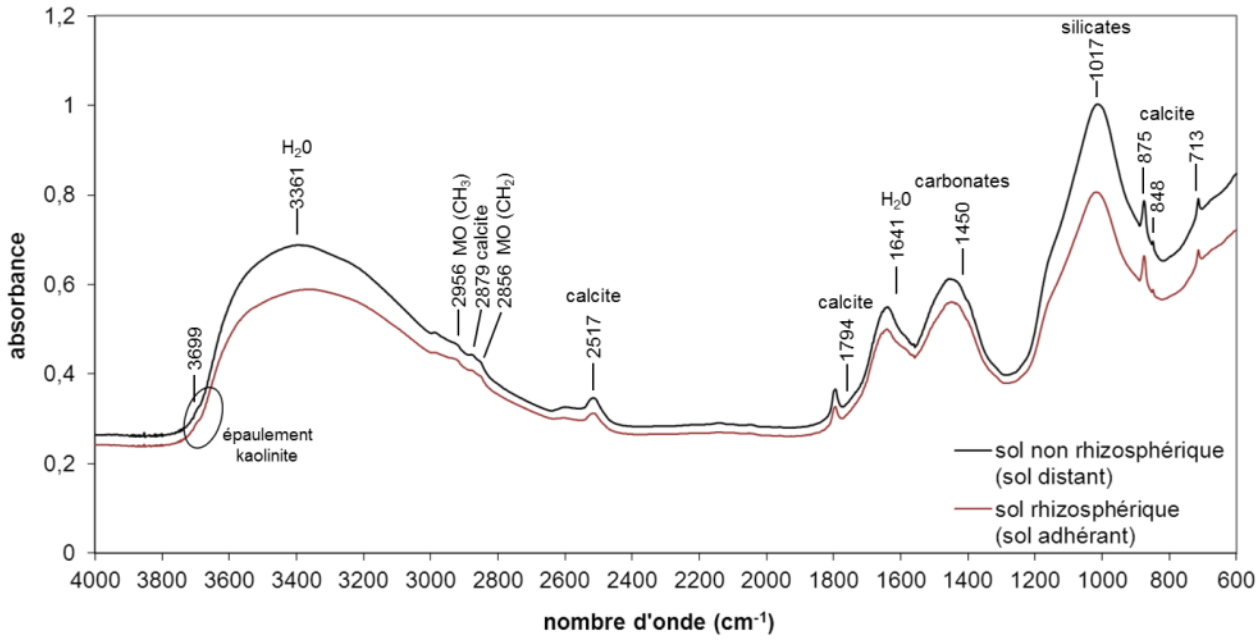


Figure 78 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 1 (0-18 cm)

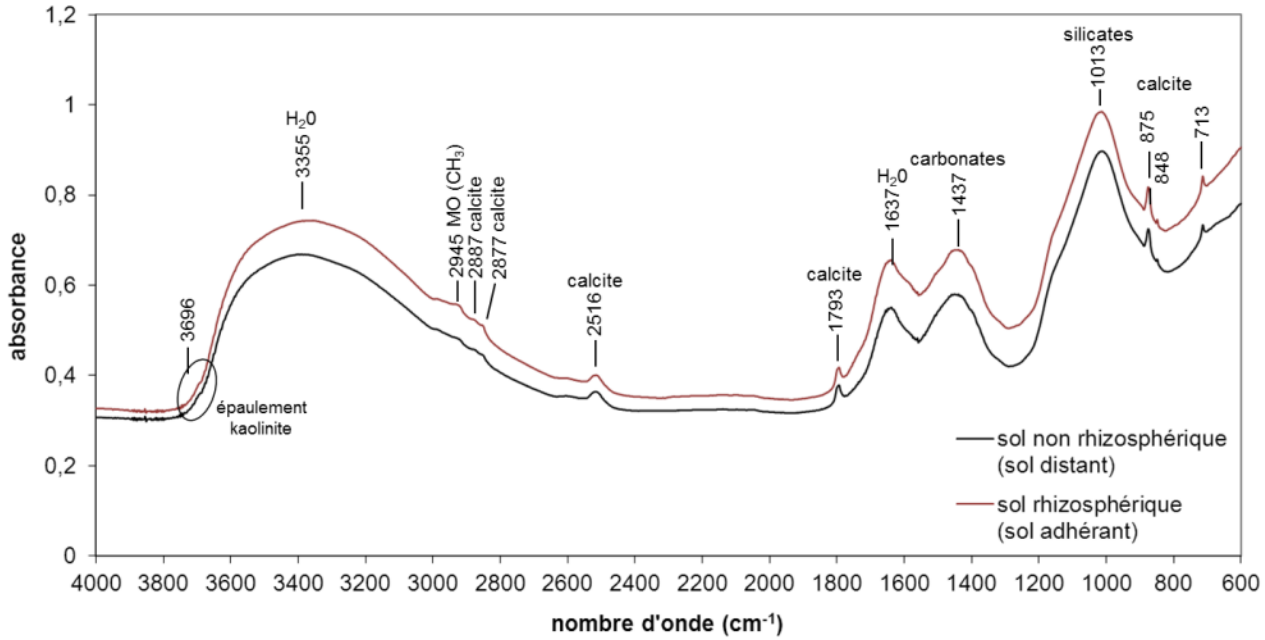


Figure 79 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 1 (0-18 cm)

Couche 12 (68-82 cm)

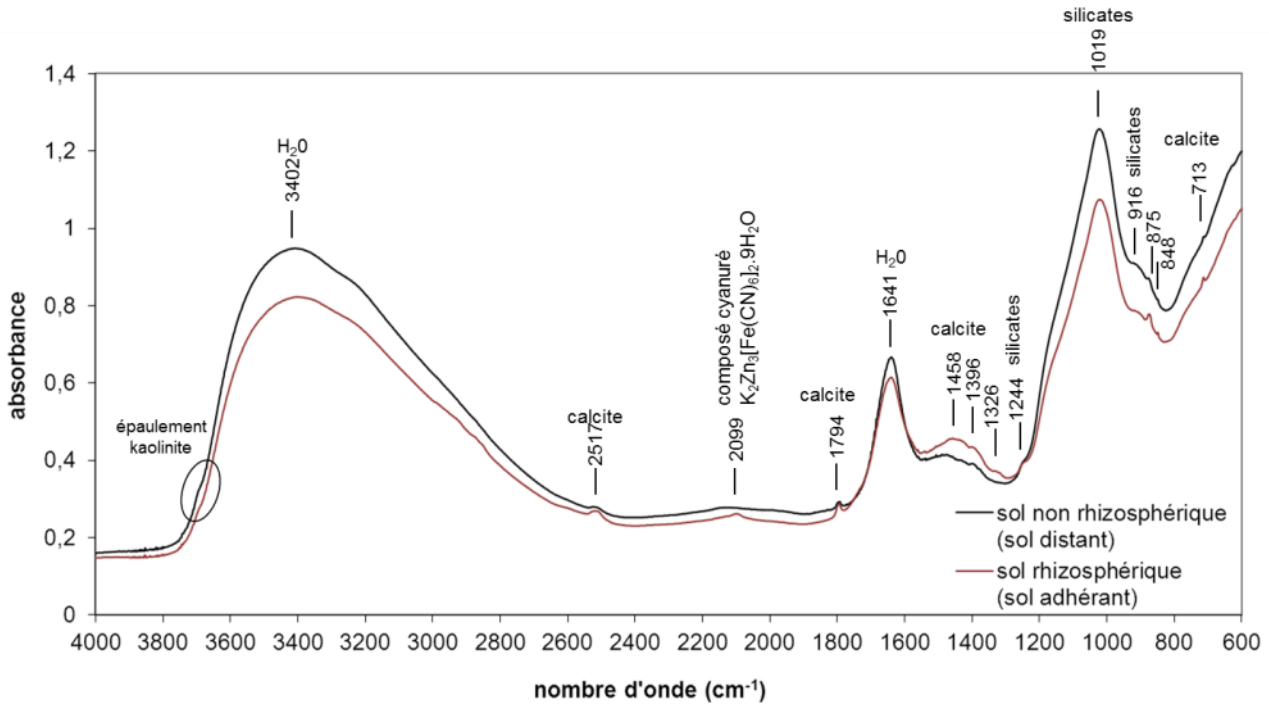


Figure 80 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 12 (68-82 cm)

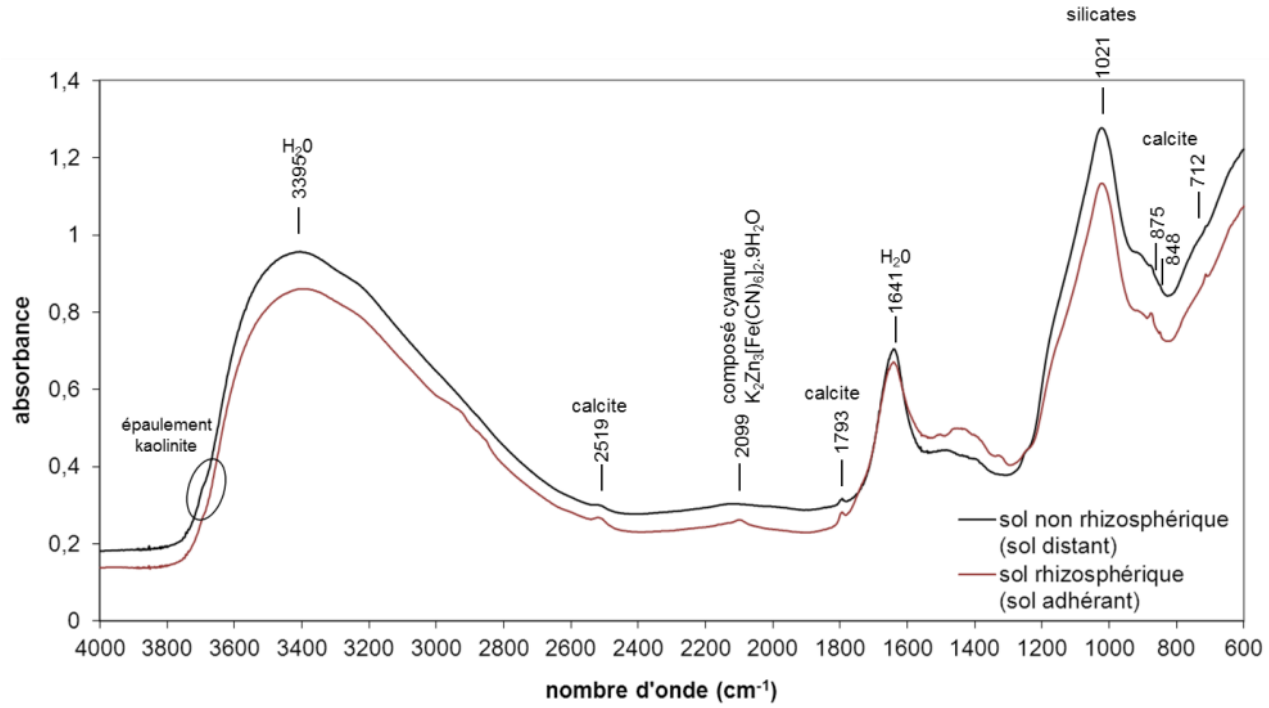


Figure 81 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 12 (68-82 cm)

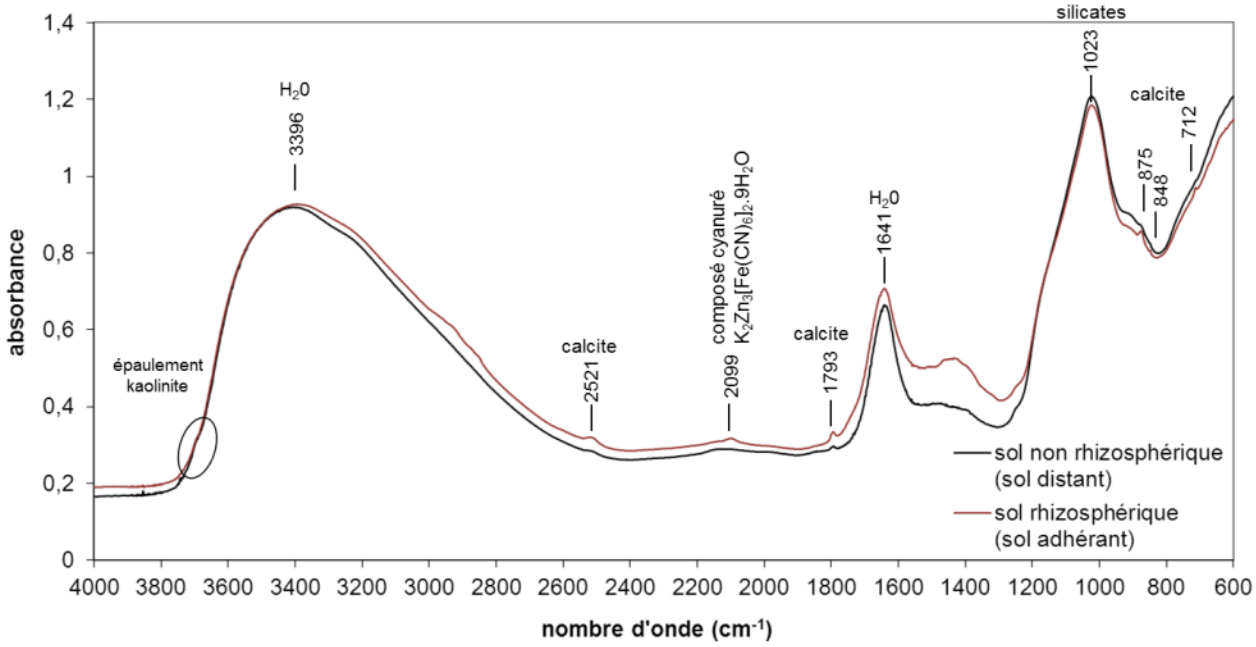


Figure 82 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 12 (68-82 cm)

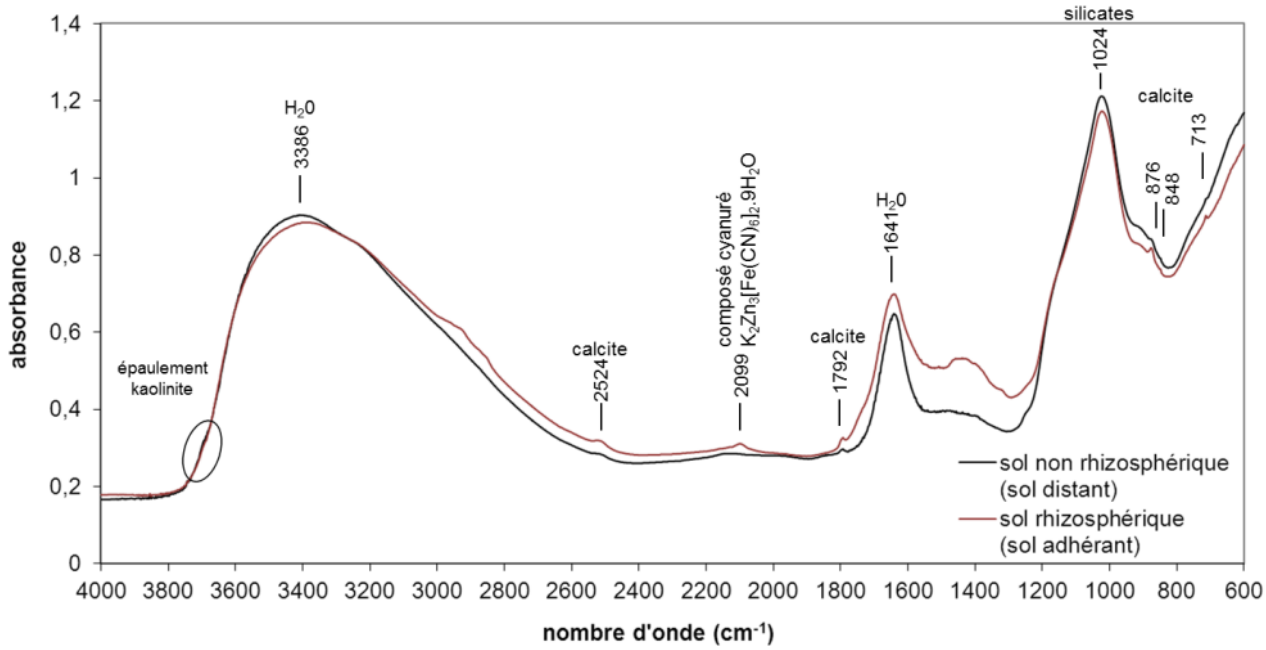


Figure 83 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 12 (68-82 cm)

Couches 16-16' (93-105 cm)

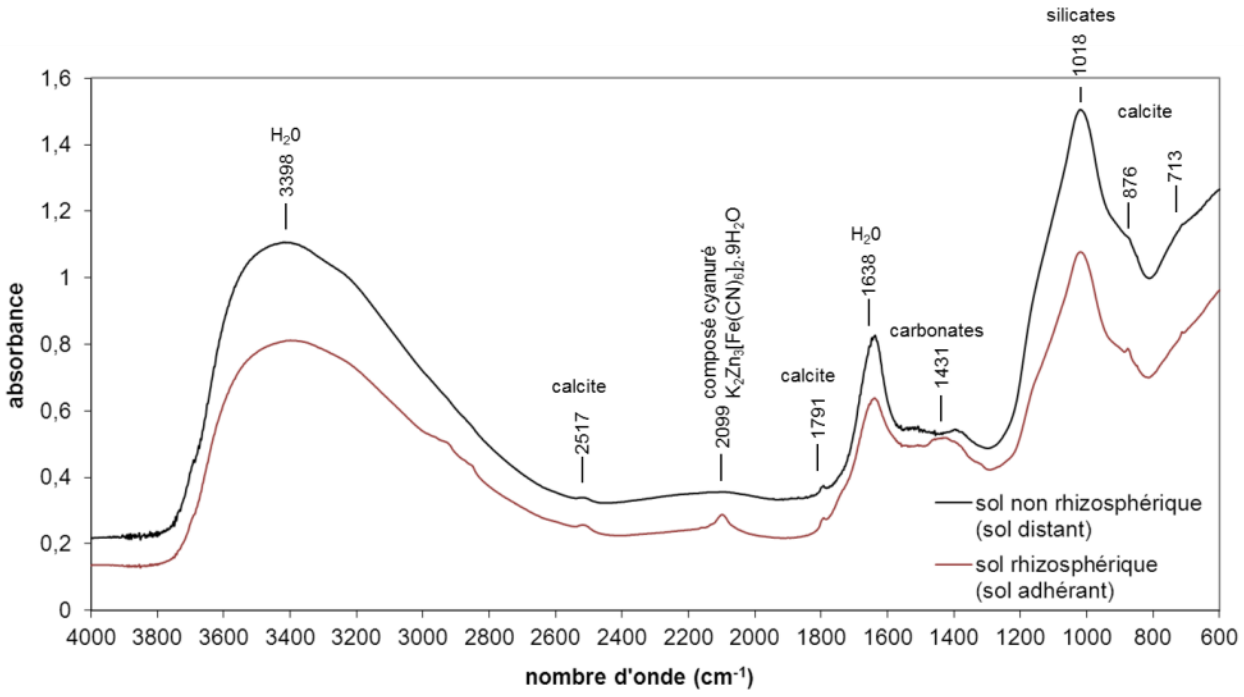


Figure 84 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P1 dans la couche 16 (93-105 cm)

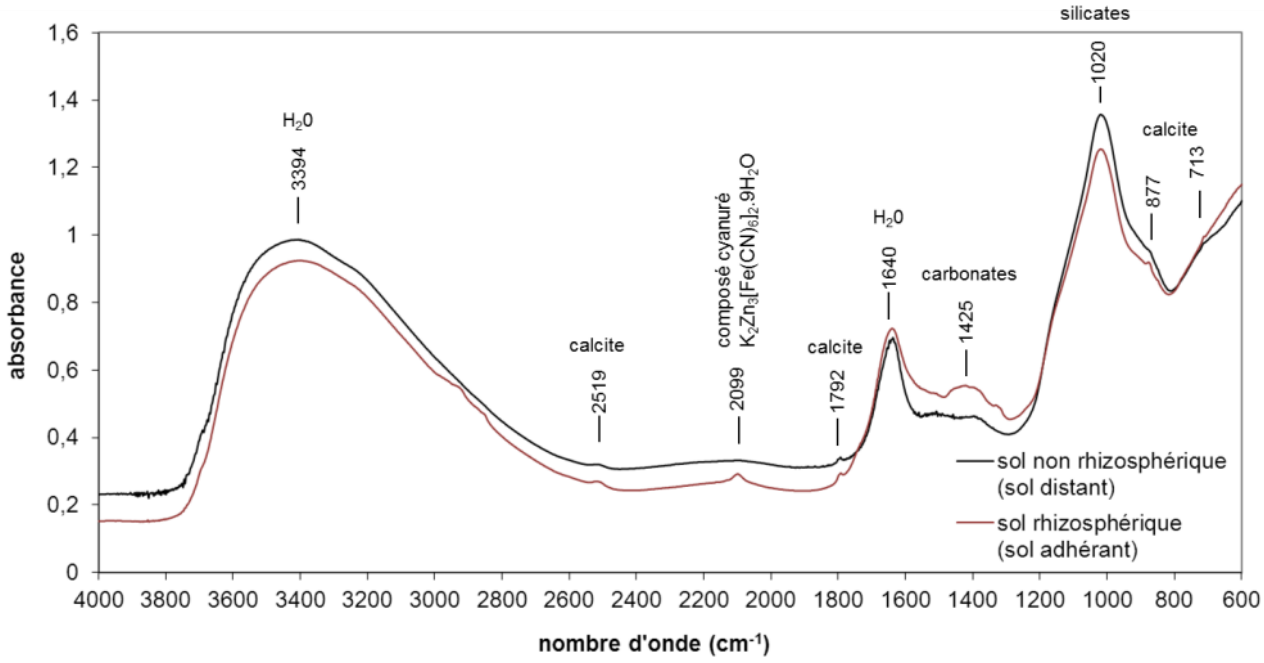


Figure 85 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P2 dans la couche 16 (93-105 cm)

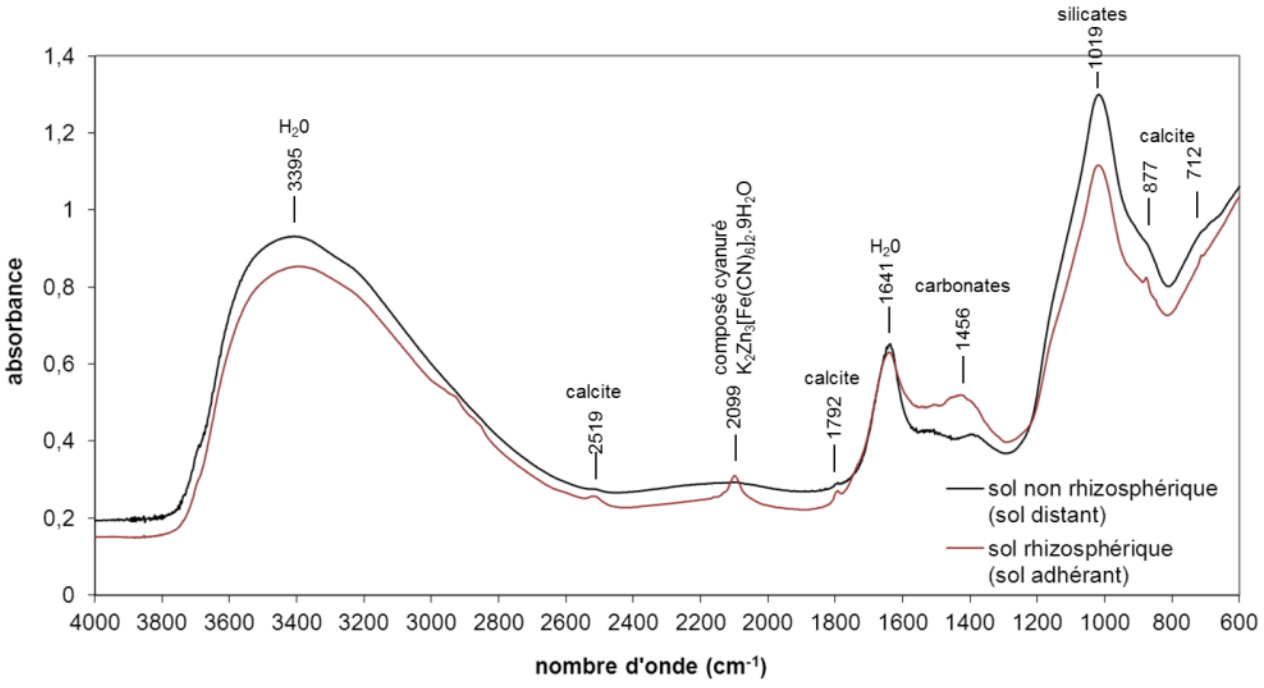


Figure 86 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P3 dans la couche 16 (93-105 cm)

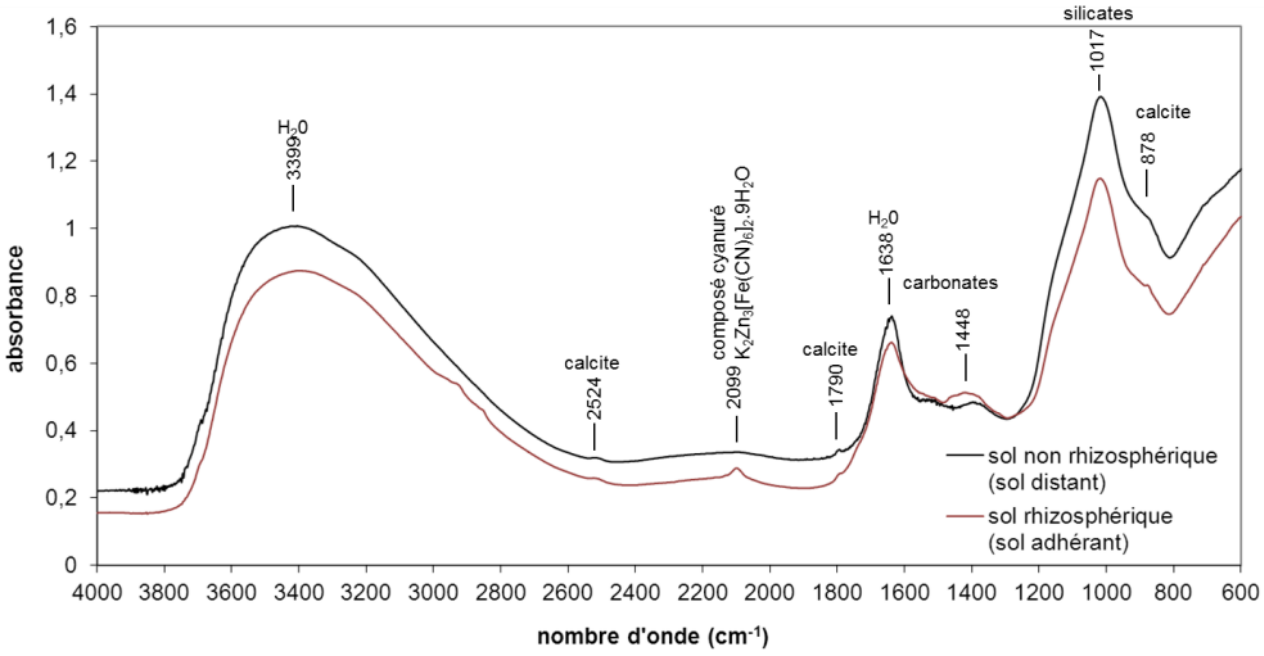


Figure 87 : Comparaison des spectres IR du sol rhizosphérique et du sol non rhizosphérique pour le prélèvement P4 dans la couche 16 (93-105 cm)

Annexe 3-11 : Caractérisation de l'échantillon de sol utilisé pour les expériences en batch et en colonne (Hz16 P4)

La composition élémentaire et les paramètres agronomiques de l'échantillon (Hz16 – P4) prélevé dans la couche 16 et la partie supérieure de la couche 16' (93-105 cm) et utilisé pour les expériences en batch et en colonne sont présentés dans les Tableau 56 et Tableau 57. La minéralogie et les principales propriétés physiques de la couche 16 déterminée à partir des prélèvements réalisés en mai 2010 (voir chapitres 1-3 et 2-2) sont rappelées dans le Tableau 58.

Composition élémentaire

Tableau 56 : Composition élémentaire de l'échantillon de sol Hz16-P4

Les valeurs sont exprimées par rapport au sol séché à 105°C.

Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	C_{total}	N_{total}	S_{total}
$g.kg^{-1}$										$g.kg^{-1}$		
78,0	46,4	68,6	191,7	9,7	27,3	< 0.2	6,7	0,6	1,3	13,3	0,4	2,4

As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf
$mg.kg^{-1}$																
111	2492	5,43	35,65	11,8	31,5	9,94	25,4	2,14	617	1,18	0,38	2,22	36,6	0,99	3,20	0,37

Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr
$mg.kg^{-1}$															
0,16	< L.D.	17,7	0,05	20,9	0,23	12,2	54,9	74799	3,72	49,8	378,8	< L.D.	6,42	16368	485

Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
$mg.kg^{-1}$										
0,02	0,14	0,53	0,22	1,55	19,7	41,5	3,66	4,09	21958	16,4

Paramètres agronomiques

Tableau 57 : Paramètres agronomiques et extractions pour l'échantillon de sol Hz 16 – P4

Les valeurs sont exprimées par rapport au sol séché à 105°C.

matière organique		pH et calcaire total		capacité d'échange cationique et cations échangeables								
C_{org}	C/N	pH_{eau}	$CaCO_3$	CEC	Ca_{ech}	Mg_{ech}	K_{ech}	Na_{ech}	Al_{ech}	Fe_{ech}	Mn_{ech}	S/T
$g.kg^{-1}$	-	-	$g.kg^{-1}$	$cmol^{+}.kg^{-1}$								%
7,9	35	7,97	44,6	81,2	48,3	19,8	11,0	-	0,14	0,05	0,05	98

extraction à l'oxalate						extraction au CBD							
Si_o	Al_o	Fe_o	Mn_o	Pb_o	Zn_o	Si_d	Al_d	Fe_d	Mn_d	Pb_d	Zn_d	Al_o/Si_o	Fe_o/Fe_d
$g.kg^{-1}$						$g.kg^{-1}$						-	-
8,3	20,6	19,6	24,3	0,4	5,7	3,7	18,4	42,7	144,5	2,8	7,5	2,6	0,5

Extraction au $CaCl_2$ (0,01 M)						
Cd_{CaCl2}	Cu_{CaCl2}	Pb_{CaCl2}	Zn_{CaCl2}	Cr_{CaCl2}	Mn_{CaCl2}	Ni_{CaCl2}
$\mu g.kg^{-1}$						
< 1	21,1	40,0	132,9	< 15	7,7	< 15

Minéralogie *(rappel des analyses réalisées sur les prélèvements de mai 2010)*

La minéralogie de cette couche (voir chapitre 1-3) se caractérise par des aluminosilicates mal cristallisés riches en Mn, Ca, Mg et K, des oxydes de Mn plus ou moins bien cristallisés ainsi que des sulfates de Ba.

Paramètres physiques et hydriques *(rappel des analyses réalisées sur les prélèvements mai 2010)*

Les analyses granulométriques réalisés sur ce couche (voir chapitre 2-2) montre que ce matériau a une texture limono-argileuse (35% d'argiles, 48% de limons et 18% de sables) et que 90% en volume des particules qui le composent sont de taille inférieure à 63 µm (par granulométrie laser après passage aux ultrasons). (d99% : 126 µm)

Les principaux paramètres physiques et hydriques de la couche 16 sont rappelés dans le Tableau 58. Il est caractérisé par des porosités totale et capillaire très élevées ainsi qu'une masse volumique apparente sèche faible et une surface spécifique importante (porosité totale et surface spécifique les plus élevées des douze couches étudiées et masse volumique apparente la plus faible).

Tableau 58 : Tableau récapitulatif des paramètres physiques et hydriques mesurés pour le couche 7 (93-112 cm) (voir chp 2 pour les méthodes et chp 2-2 pour les résultats)

masse volumique apparente sèche $g.cm^{-3}$	**porosité totale** $cm^3.cm^{-3}$	**porosité capillaire** $cm^3.cm^{-3}$	**surface spécifique** $m^2.g^{-1}$	**conductivité hydraulique à saturation** $m.s^{-1}$
0,22 ± 0,01	0,92 ± 0,003	0,87 ± 0,03	321	$4,10^{-4} \pm 4,10^{-4}$

Annexe 3-12 : Expériences en batch

Tableau 59 : Teneurs en métaux et en Si extraites pour les différentes solutions d'extraction

solution		Al	Cd	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Si	Zn
composition	**pH**	**mg.kg^{-1} sol sec**								
EDTA 0,1 mM - CalCl2 1 mM	4,1	1,3 ± 0,1	n,d,	< 0,2	2,99 ± 0,03	n,d,	n,d,	52,6 ± 0,8	57,2 ± 0,5	15,0 ± 0,2
EDTA 0,5 mM - CalCl2 1 mM	3,8	1,7 ± 0,1	0,234 ± 0,002	0,37 ± 0,03	3,41 ± 0,03	n,d,	< 1	274,9 ± 2,2	65,6 ± 0,1	79,6 ± 1,1
EDTA 1 mM - CalCl2 1 mM	3,8	2,4 ± 0,1	0,43 ± 0,01	0,92 ± 0,01	4,0 ± 0,1	n,d,	< 0,4	591,7 ± 7,5	67,7 ± 0,4	149,1 ± 1,4
EDTA 5 mM - CalCl2 1 mM	3,8	18,4 ± 0,8	1,65 ± 0,02	4,51 ± 0,03	18,5 ± 0,3	3,1 ± 0,2	n,d,	3411,7 ± 89,8	86,8 ± 0,4	558,4 ± 6,7
citrate 0,1 mM - CalCl2 1 mM	5,8	1,3 ± 0,1	n,d,	< 0,07	3,11 ± 0,05	n,d,	n,d,	n,d,	62,9 ± 0,1	n,d,
citrate 0,5 mM - CalCl2 1 mM	6,4	1,0 ± 0,1	n,d,	< 0,1	3,44 ± 0,03	n,d,	n,d,	< 0,2	65,1 ± 0,2	< 0,1
citrate 1 mM - CalCl2 1 mM	6,8	1,26 ± 0,02	n,d,	n,d,	3,96 ± 0,02	n,d,	n,d,	n,d,	67,1 ± 0,3	< 0,1
citrate 5 mM - CalCl2 1 mM	7,6	48,3 ± 1,2	n,d,	n,d,	7,0 ± 0,1	0,56 ± 0,02	0,13 ± 0,1	n,d,	76,4 ± 0,1	0,54 ± 0,01
EDTA 5 mM - CaCl2 1 mM	3,7	7,6 ± 0,2	1,62 ± 0,02	5,46 ± 0,04	21,4 ± 0,6	2,5 ± 0,2	0,004 ± 0,001	3086,8 ± 21,4	91,8 ± 0,5	551,8 ± 4,8
EDTA 5 mM - CaCl2 1 mM - pH ajusté avec NaOH	6,9	1,39 ± 0,08	1,51 ± 0,02	4,0 ± 0,1	12,4 ± 0,4	0,60 ± 0,03	0,002 ± 0,001	2856,4 ± 10,8	76,8 ± 0,7	444,5 ± 7,1
EDTA 1 mM - CaCl2 1 mM	3,7	0,38 ± 0,08	0,456 ± 0,004	0,91 ± 0,02	8,1 ± 0,2	0,062 ± 0,004	n,d,	552,0 ± 11,8	70,3 ± 0,1	158,7 ± 1,3
EDTA 1 mM - CaCl2 1 mM - pH ajusté avec NaOH	7,0	0,122 ± 0,002	0,44 ± 0,01	0,58 ± 0,01	7,66 ± 0,04	0,05 ± 0,02	0,002 ± 0,002	593,1 ± 4,9	66,0 ± 0,2	136,0 ± 2,6
CaCl2 1 mM	5,5	0,13 ± 0,01	0,0011 ± 0,000001	0,0011 ± 0,000001	6,8 ± 0,1	0,03 ± 0,01	0,0011 ± 0,000001	0,03 ± 0,01	62,8 ± 0,6	0,04 ± 0,03
eau déminéralisée	~5	0,15 ± 0,01	0,0011 ± 0,000002	0,005 ± 0,001	7,33 ± 0,08	0,05 ± 0,02	0,0011 ± 0,000003	0,04 ± 0,01	67,4 ± 0,7	0,04 ± 0,002

Les valeurs précédées de « < » sont inférieures aux limites de quantification et celles notées « n.d. » sont inférieures aux limites de détection.

Annexe 3-13 : Constantes de complexation des métaux avec le citrate, l'EDTA et le DTPA (Lindsay database for MinteqA2, 1993 revised by Gustafsson in 2003 and modified in 2008)

Métal-citrate		Métal-EDTA		Métal-DTPA	
complexe	**Log(K)**	**complexe**	**Log(K)**	**complexe**	**Log(K)**
		Al			
Alcitrate	9.97	AlHEDTA-0	16.4	AlDTPA-2	21.91
Alcitrate2	14.8	AlHHEDTA+1	18.5		
AlHcitrate	12.85	AlOHHEDTA-1	11.2		
		AlOH2HEDTA-2	1.5		
		AlEDTA-1	19.07		
		AlHEDTA-0	21.78		
		Al(OH)EDTA-2	12.82		
		Al(OH2EDTA-3	1.7		
		Ca			
CaCITRATE	4.73	CaEDTA-2	12.32	CaDTPA-3	12.89
CaCITRATEH	3.02	CaHEDTA-1	15.93	Ca2DTPA-1	15.83
CaCITRATEH2	1.29	CaHEDTA-1	9.5		
		Cd			
CdCITRATE	5.3	CdHEDTA	21.54	CdDTPA-3	21.14
CdH2CITRATE	2.05	CdH2EDTA-0	23.6	Cd2DTPA-1	24.72
CdHCITRATE	3.37	CdOHEDTA-3	4.1		
CdCITRATE2	5.34	CdHEDTA-1	15.48		
		CdHHEDTA-0	16.88		
		Cu			
CuCITRATE	7.26	CuEDTA-2	20.41	CuDTPA-3	23.52
CuCITRATE2	8.72	CuHEDTA-1	23.84	Cu2DTPA-1	31.59
CuHCITRATE	4.27	CuH2EDTA-0	26.9		
CuH2CITRATE	2.2	CuOHEDTA-3	8.5		
		CuHEDTA-1	18.7		
		CuHHEDTA-0	21.4		
		Fe			
FeCITRATE	5.7	FeEDTA-1	27.57	FeDTPA-2	30.51
FeCITRATEH	3.5	FeHEDTA-0	29.08	FeIIDTPA-3	18.54
FeCITRATE	12.55	Fe(OH)EDTA-2	19.29	FeII2DTPA-1	22.8
FeCITRATEH	19.8	Fe(OH2EDTA-3	9.6		
		FeIIEDTA-2	15.98		
		FeHEDTA-1	19.11		
		FeIIOHEDTA-3	6.27		
		FeHEDTA-0	21.8		
		FeOHHEDTA-1	17.6		
		FeOH2HEDTA-2	8.4		
		Fe2OH2HEDT-2	32.9		
		FeOH3HEDTA-3	-2.2		
		FeIIHEDTA-1	13.5		
		FeIIHHEDTA-0	16.5		
		H^+			
CITRATEH	6.33	EDTAH-3	11.03		
CITRATEH2	11.05	EDTAH2-2	17.78		
CITRATEH3	14.18	EDTAH3-1	20.89		
		EDTAH4-0	23.1		
		HHEDTA-2	10.5		
		H2HEDTA-1	16.3		
		H3HEDTA-0	19.2		

		Mg			
MgCITRATE	3.37	MgEDTA-2	10.54	MgDTPA-3	11.48
MgCITRATEH	8.17	MgHEDTA-1	14.71		
MgCITRATEH2	11.59	MgHEDTA-1	8.3		
		Mn			
MnCITRATE	5.28	MnEDTA-2	15.52	MnDTPA-3	17.65
MnCITRATEH	3.02	MnHEDTA-1	19.1	Mn2DTPA-1	21.02
		MnHEDTA-1	12.7		
		Ni			
NiCITRATE	6.62	NiHEDTA-1	18.4	NiDTPA-3	22.31
NiCITRATEH	4.09	NiHHEDTA-0	21.7	Ni2DTPA-1	29.18
NiCITRATEH2	2.13	NiEDTA-2	20.23		
		NiHEDTA-1	23.86		
		NiH2EDTA-0	25.2		
		NiOHEDTA-3	7.6		
		NiOHEDTA-3	7.6		
		Pb			
PbCITRATE	4.34	PbHEDTA-1	22.51	PbDTPA-3	20.8
PbCITRATE2	6.08	PbHEDTA-1	16.88	Pb2DTPA-1	25.49
PbCITRATE3	6.97	PbEDTA-2	19.71		
		PbHHEDTA-0	19.08		
		PbHHEDTA-0	19.08		
		Zn			
ZnCITRATE	6.1	ZnEDTA-2	18.15	ZnDTPA-3	20.43
ZnCITRATE2	6.7	ZnHEDTA-1	21.58	Zn2DTPA-1	26.09
ZnCITRATEH	3.78	ZnH2EDTA-0	23.3		
ZnCITRATEH2	1.68	ZnOHEDTA-3	6		

Formation, fonctionnement et évolution d'un Technosol sur des boues sidérurgiques

Dans le but de mieux comprendre les processus régissant la pédogenèse des Technosols, un ancien bassin à boues sidérurgiques riches en métaux et recouvert par une forêt caducifoliée de milieu tempéré, a fait l'objet d'une caractérisation approfondie, à partir d'un profil de 2 m et en colonnes lysimétriques sous l'influence du climat et de la végétation. Le Technosol, qui s'est développé sur les boues, résulte de plusieurs étapes de pédogenèse localisées dans le temps et dans l'espace. Les principaux moteurs ont d'abord été les cycles de dessiccation-humectation et les changements de conditions physiques et chimiques associés, puis l'activité biologique, notamment en lien avec l'apport de matières organiques en surface et l'installation des racines. Le développement d'une végétation diversifiée malgré les fortes teneurs en métaux toxiques s'explique par la nature des constituants minéraux et les propriétés chimiques (pH alcalin, forte CEC) et physiques (forte porosité, forte capacité de rétention en eau) qui limitent jusqu'à présent la disponibilité des métaux. Le Technosol est le produit d'une combinaison de processus normalement rencontrés dans des sols naturels d'évolution pédogénétique différente (*e.g.* Andosols, sols carbonatés) en lien avec la diversité des matériaux parents technogéniques et le mélange original des constituants qui les compose. Cette concomitance de processus coexistant rarement dans la nature pourrait être une caractéristique génétique des Technosols formés sur des matériaux complexes et être appelée « technosolisation ».

Mots clés : Technosol, pédogenèse, bassins à boues sidérurgiques, dynamique des métaux

Formation, functioning and evolution of a Technosol from iron industry sludge

With the aim of better understanding pedogenetic processes occurring in Technosols, a former settling pond of iron industry containing metal-rich sludge and covered by a deciduous forest of temperate region was thoroughly characterized, from a 2-m profile and in lysimeter experiments under the influence of climate and vegetation. The Technosol developing on iron industry sludge resulted from several stages of pedogenesis with areas of more intense changes. Main pedogenesis drivers were, first, drying-wetting cycles and involved changes of physical and chemical conditions, then biological activity, especially related to organic matter input at the surface and root colonization. The development of diversified vegetation despite high contents of toxic metals can be explained by the nature of mineral constituents and chemical (alkaline pH, high CEC) and physical (high porosity, high water retention capacity) properties which have limited metal availability until now. The Technosol resulted from a combination of processes which occurred usually in natural soils with distinct pedogenetic evolution (*e.g.* Andosols, carbonated soils) due to the diversity of technogenic parental materials and the original mixture of constituents they contained. This simultaneity of processes coexisting rarely in natural environments could be a genetic particularity of Technosols formed on complex materials and could be called 'technosolization'.

Key words: Technosol, pedogenesis, settling ponds of iron industry, dynamics of metals